

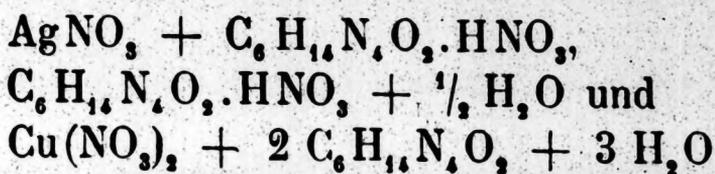
Ueber die Bildung von Arginin aus Proteinkörpern.

Von

S. G. Hedin.

(Der Redaction zugegangen am 9. Juli 1895.)

Früher habe ich über eine beim Kochen der Hornsubstanz mit Salzsäure und Zinnchlorür entstehende Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_{14}N_4O_2$ berichtet¹⁾. Das von Zinn befreite Reaktionsgemisch wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt²⁾, der Niederschlag mit Barythydrat zerlegt, der Barytüberschuss mit Kohlensäure entfernt, die Lösung mit Silbernitrat versetzt, vom entstandenen Niederschlag filtrirt und concentrirt bis fast zur Syrupconsistenz. Beim Stehen schied sich das Salz $AgNO_3 + C_6H_{14}N_4O_2 + \frac{1}{2} H_2O$ aus. Ausserdem wurden die Verbindungen



dargestellt und analysirt.

Seitdem habe ich die Eigenschaften der Base $C_6H_{14}N_4O_2$ etwas eingehender studirt und kann zu den vorher gemachten Angaben Folgendes beifügen.

Das Silbersalz $AgNO_3 + C_6H_{14}N_4O_2 + \frac{1}{2} H_2O$ scheidet sich bei langsamem Krystallisiren in schönen prismatischen

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 20, S. 186.

²⁾ In Folge eines Druckfehlers S. 187 wird die Concentration der mit Phosphorwolframsäure zu fallenden Lösung zu 300 gr. Horn auf 700—800 cbcm. Lösung angegeben; es soll 300 gr. Horn auf 7000—8000 cbcm. Lösung sein.

Krystallen aus. Beim Erkalten einer concentrirten heißen Wasserlösung wird die Flüssigkeit zunächst trübe von einem amorphen Niederschlag, der wahrscheinlich eine noch mehr basische Verbindung von Silber mit der Base $C_6H_{14}N_4O_2$, ausmacht. Wenn man eine Wasserlösung der Base mit Silberoxyd kocht und vom ungelösten Silberoxyd filtrirt, bekommt man nämlich beim Erkalten eine ähnliche Trübung. Das Salz $AgNO_3 + C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ löst sich bei 16° in 81 Theilen Wasser. In warmem Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch, während die des Salzes $AgNO_3 + C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3$ schwach sauer reagirt.

Das Nitrat $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ löst sich bei 16° in etwa 2 Theilen Wasser; die Lösung reagirt schwach sauer und ist rechtsdrehend.

Wenn die Lösung des Nitrates mit etwas Salpetersäure versetzt wird, krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung das saure Nitrat $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot 2 HNO_3$. Dasselbe scheidet sich in makroskopischen Nadeln aus, welche warzenförmige Krystallaggregate bilden.

0,2522 gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,1182 gr. H_2O
 $= 0,01313$ gr. H und $0,2212$ gr. $CO_2 = 0,06033$ gr. C.

		Berechnet:	Gefunden:
C_6	72	24,0	23,92 %
H_{16}	16	5,33	5,21 »
N_4	84	—	—
O_8	128	—	—
	<hr/> 300		

Das Chlorhydrat $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl$ wurde in der Weise erhalten, dass aus der Lösung des basischen Silbersalzes das Silber mit Salzsäure und dann die Base mit Phosphorwolframsäure gefällt wurde. Der Niederschlag wurde mit Barythydrat zerlegt; nach Entfernung des Barytüberschusses mit Schwefelsäure reagirte die Lösung stark alkalisch und nahm begierig Kohlensäure aus der Luft auf. Dieselbe wurde mit Salzsäure genau neutralisirt und bis fast zur Syrupconsistenz concentrirt. Aus dieser Lösung schieden sich rhomboëderähnliche, in Wasser

sehr leicht lösliche Krystalle aus. Das Salz enthält ein Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht.

0,2039 gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 100°
0,0156 gr. = 7,65 %.

Aus der Formel $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$ berechnet sich $H_2O = 7,88\%$.

- 0,1883 gr. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,1172 gr. $H_2O = 0,01302$ gr. H und 0,2353 gr. $CO_2 = 0,06417$ gr. C.
- 0,1152 gr. wasserfreies Salz gaben 0,0776 gr. $AgCl = 0,01919$ gr. Cl.

		Berechnet	Gefunden:	
		für $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl$:	1.	2.
C_6	72	34,20	34,08	— %
H_{14}	15	7,13	6,91	— „
N_4	56	—	—	— „
Cl	35,5	16,83	—	16,66 „
O_2	32	—	—	— „
<hr/>				
210,5				

Die Lösung des Salzes reagiert neutral. Ein saures Chlorid, dem sauren Nitrat $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot 2 HNO_3$, entsprechend, darzustellen, ist mir nicht gelungen. Wird die Lösung des neutral reagirenden Chlorhydrates mit mehr Salzsäure versetzt, bekommt man kein krystallisirendes Product; beim freiwilligen Verdunsten der Wasserlösung bleibt ein Syrup zurück; beim Zusatz von Alkohol scheidet sich ein nicht krystallisirendes Oel aus.

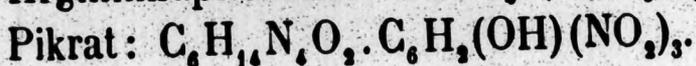
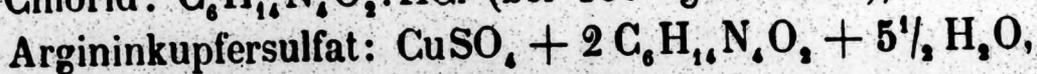
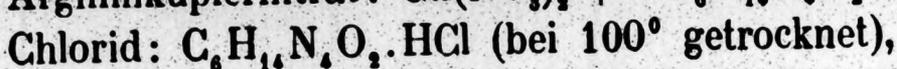
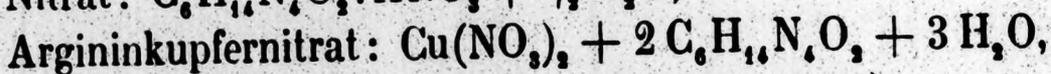
Ein Sulfat habe ich in der Weise darzustellen versucht, dass ich das Chlorhydrat $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl$ mit $\frac{1}{2}$ Mol. Silbersulfat versetzte. Das Chlorsilber wurde abfiltrirt; die Lösung hinterliess aber beim freiwilligen Verdunsten nur einen nicht krystallisirenden Syrup. Zu demselben Resultat führte ein Versuch, wo die Lösung der freien Base mit Schwefelsäure neutralisirt wurde.

Auch das Oxalat, dargestellt durch Neutralisiren der freien Base mit Oxalsäure, war nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Wenn man den Phosphorwolframsäureniederschlag eines Argininsalzes mit Baryhydrat zerlegt und den Barytüberschuss

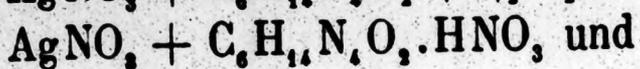
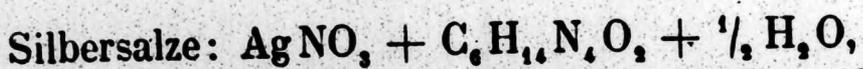
genau entfernt, wird die Lösung natürlich die freie Base enthalten. Da aber die Lösung sehr leicht Kohlensäure aus der Luft absorbiert, habe ich auf die Darstellung der Base in krystallinischer Form verzichtet.

Aus dem Gesagten geht schon zur Genüge hervor, dass meine Base mit dem von Schulze und Steiger aus etiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen dargestellten Arginin identisch ist¹⁾. Diese Verbindung wurde als Nitrat isolirt und folgende Salze davon dargestellt und analysirt:



Von diesen Salzen habe ich das Nitrat, Kupferniträt und Chlorid mit ganz denselben Eigenschaften wie die von Arginin dargestellt. Ein krystallisirendes Sulfat habe ich ebensowenig wie Schulze und Steiger erhalten.

Ausser den von Schulze und Steiger dargestellten Salzen habe ich folgende Verbindungen der Base $C_6H_{14}N_4O_3$ erhalten:



Aus einer Probe von Argininnitrat, die mir Herr Prof. Schulze freundlichst zukommen liess, habe ich durch Zusatz von Silbernitrat und Fällen mit Alkohol und Aether die in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Verbindung



bekommen.

1. 0,2015 gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,0543 gr. Ag, 0,0642 gr. $H_2O = 0,00713$ gr. N und 0,1311 gr. $CO_2 = 0,03575$ gr. C.
2. 0,1437 gr. gaben 25,7 cbcm. N bei 13° und 738 mm. Hg = 0,02952 gr. N.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 11, S. 43.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot \text{HNO}_3$:		1.	2.
Ag	26,54	26,95	— %
H	3,69	3,54	— »
C	17,69	17,74	— »
N	20,64	—	20,53 »

Aus Schulze's Argininnitrat habe ich mit etwas Salpetersäure nadelförmige Krystalle von dem Aussehen des aus meiner Base erhaltenen Dinitrates $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{HNO}_3$ darstellen können.

Die Base von Schulze und Steiger gibt beim Kochen mit Barythydrat Harnstoff¹⁾). Um zu untersuchen, ob dies auch mit meiner Base der Fall ist, wurden 20 gr. des schwerlöslichen Silbersalzes mit Chlorbaryum gefällt und das Filtrat nach Concentriren mit in der Wärme gesättigter Barythydratlösung etwa 1 $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Hierbei machte sich ein starker Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar, während ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt entstand. Der Barytüberschuss wurde mit Kohlensäure gefällt, die Lösung gekocht, filtrirt, zur Trockne eingedampft und mit absol. Alkohol extrahirt. Nach Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand noch einmal in absol. Alkohol gelöst, filtrirt, der Alkohol entfernt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und mit Salpetersäure versetzt. Hierbei schied sich eine Verbindung aus, die völlig das Aussehen von salpetersaurem Harnstoff besass. Die erhaltene Menge genügte aber nicht für die Darstellung des freien Harnstoffs.

Da also das Arginin von Schulze und Steiger und meine bei der Spaltung der Hornsubstanz mit Salzsäure erhaltene Base in allen untersuchten Fällen mit einander völlig übereinstimmen, dürfen wir wohl die Identität derselben für bewiesen ansehen. Ich gehe dann zur Darstellung des Arginins aus den Spaltungsproducten verschiedener Proteinkörper über.

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 24, S. 2701.

Darstellung von Arginin aus Proteinkörpern.

Hornsubstanz.

Wie oben erwähnt, wurde das Argininsilbersalz $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bei meinen ersten Versuchen in der Weise erhalten, dass der Phosphorwolframsäureniederschlag mit Barythydrat zerlegt und dann der Barytüberschuss durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen der Lösung entfernt wurde. Hierbei wird von Arginin ein basisches Carbonat gebildet¹⁾. Beim Versetzen der Lösung mit Silbernitrat wurde also ein Theil des Silbers als Carbonat ausgeschieden. Ausserdem wurden aber auch andere anwesenden, nicht näher bekannten Basen als Silberverbindungen ausgefällt, welche keine Salpetersäure enthielten. Die auf beiden Wegen frei gewordene Salpetersäure konnte sich also mit dem Silbersalze $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ zur Bildung des Salzes $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ verbinden.

Da nur das erste Silbersalz in Wasser schwerlöslich ist, war also vorauszusehen, dass ein Theil des Arginins beim Krystallisiren in der Mutterlauge geblieben war. Dennoch wurden aus 2000 gr. Horn 29 gr. reines schwerlösliches Silbersalz erhalten, woraus geschlossen werden kann, dass die Salpetersäure zur Ueberführung der ganzen Argininmenge in leichtlösliches Silbersalz nicht genügte. Um die in der Lösung zurückgebliebene Argininmenge zu gewinnen, bin ich folgendermaassen verfahren. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Barythydrat versetzt; die Anfangs gebildete weisse Fällung löste sich bei Umschütteln leicht auf; Barythydrat wurde so lange zugegeben, bis eben ein bleibender brauner Niederschlag (von Silberoxyd) zu entstehen anfang. Dann wurde Kohlensäure eingeleitet, die Lösung erwärmt, von kohlensaurem Baryt filtrirt und concentrirt. Beim Stehen der Lösung schieden sich Krystalle reichlich aus, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren rein waren.

0,2312 gr. gaben 0,0705 gr. Ag = 30,49 %.

Berechnet wird für $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 30,59\%$.

¹⁾ L. c. S. 190.

In dieser Weise wurden noch 62 gr. Silbersalz erhalten. Die ganze aus 2000 gr. Horn dargestellte Menge Silbersalz war also 91 gr., was 45 gr. Arginin entspricht. Da voraussichtlich auch in dieser Weise nicht alles Arginin-silbersalz (Löslichkeit bei $16^\circ = 1:81$) ausgeschieden wird, können wir also behaupten, dass beim Kochen des Horns mit Salzsäure wenigstens 2,25% Arginin gebildet wird.

Leim.

800 gr. Leim wurden mit 4 Thl. etwa 20procentiger Salzsäure und etwas Zinn etwa 96 Stunden hindurch gekocht. Nach Entfernung des Zinnes wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag mit Barythydrat zerlegt, der Barytüberschuss mit Kohlensäure entfernt, Silbernitrat in Ueberschuss zugegeben, vom entstandenen Niederschlag filtrirt, concentrirt, Barythydrat bis zur bleibenden Trübung zugesetzt, Kohlensäure eingeleitet, erwärmt, filtrirt und concentrirt. Beim Stehen der Lösung krystallisirte ein Salz aus, das nach gehöriger Reinigung die Zusammensetzung $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ besass.

- 0,2124 gr. gaben 0,066 gr. Ag, 0,0806 gr. $\text{H}_2\text{O} = 0,00896$ gr. H und 0,1627 gr. $\text{CO}_2 = 0,04437$ gr. C.
- 0,2665 gr. gaben nach der Stickstoffbestimmungsmethode von Schlösing-Tiemann 17 cbcm. NO (15° und 753 mm. Hg) = 0,00986 gr. N. Der Rückstand wurde nach Kjeldahl zur Bestimmung des nicht als Salpetersäure vorhandenen Stickstoffs behandelt. Zum Neutralisiren des gebildeten Ammoniaks wurden 30 cbcm. $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure gebraucht, was 0,042 gr. N entspricht.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		1.	2.
Ag	108	30,59	31,07
H ₁₅	15	4,25	4,22
C ₆	72	20,40	20,89
N	14	3,97	—
N ₄	56	15,86	—
O _{5,5}	88	—	—
<hr/>			
353			

Da die volumetrische Bestimmungsmethode des Stickstoffs (mit dem Apparate von Schiff) bei Anwendung auf

die Silbersalze des Arginins aus unbekannter Ursache sehr oft zu niedrige Resultate gibt, habe ich in diesem Falle, sowie in den folgenden Analysen desselben Salzes den als Salpetersäure vorhandenen Stickstoff für sich bestimmt, wonach der rückständige Stickstoff nach Kjeldahl in Ammoniak übergeführt wurde.

Aus der in Arbeit genommenen Menge Leim (800 gr.) wurden 42 gr. reines Silbersalz erhalten. Diese Menge enthält 20,6 gr. Arginin; bei der Spaltung des Leims mit Salzsäure wird also wenigstens 2,6% Arginin gebildet.

Conglutin.

400 gr. Conglutin wurden wie gewöhnlich mit Salzsäure und Zinn behandelt und die basischen Spaltungsproducte mit Phosphorwolframsäure gefällt. Nach Zerlegen des Niederschlages durch Barythydrat wurde aber der Barytüberschuss mit etwas überschüssiger Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat wurde concentrirt, die Schwefelsäure genau mit Barythydrat gefällt und unmittelbar darauf zu der stark alkalisch reagirenden Lösung Silbernitrat gegeben. Es entstand ein weisser, flockiger Niederschlag; von diesem wurde abfiltrirt und concentrirt. Beim Stehen der Lösung schied sich das Silbersalz $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus. So wurden im Ganzen 22,5 gr. reines Salz erhalten. Von der zersetzten Menge Conglutin wurden also 2,75% Arginin erhalten.

Analyse:

- 0,2611 gr. Salz gaben 0,0802 gr. Ag, 0,0984 gr. $\text{H}_2\text{O} = 0,01093$ gr. H und 0,1982 gr. $\text{CO}_2 = 0,05405$ gr. C.
- 0,2781 gr. gaben 19 cbcm. NO (20° und 733 mm. Hg) = 0,0108 gr. N; der aus dem Rückstand nach Kjeldahl erhaltene Ammoniak wurde durch 31,7 cbcm. $\frac{1}{10}$ normale Schwefelsäure neutralisirt, was 0,04438 gr. N entspricht.

Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.
Ag	30,59	30,72	— %
H ₁₆	4,25	4,19	— »
C ₆	20,40	20,70	— »
N	3,97	—	3,88 »
N ₄	15,86	—	15,96 »

Albumin aus Eigelb (Grübler¹).

325 gr. wurden so wie das Conglutin behandelt. Zunächst wurde die silberhaltige Lösung der durch Phosphorwolframsäure gefällten Spaltungsproducte auf dem Wasserbade concentrirt und danach der freiwilligen Verdunstung überlassen. Wenn die Verdunstung auf dem Wasserbade zu weit getrieben wird, krystallisirt das Argininsalz mit anderen Salzen gemischt aus. Im Ganzen wurden 15 gr. reines Argininsalz erhalten, was von der in Arbeit genommenen Albuminmenge 2,3% Arginin entspricht.

Analyse des Silbersalzes:

- 0,2324 gr. gaben 0,0712 gr. Ag, 0,0956 gr. H₂O = 0,01062 gr. H und 0,177 gr. CO₂ = 0,0483 gr. C.
- 0,2715 gr. gaben 17,6 cbcm. NO (20° und 753 mm. Hg) = 0,0105 gr. N
Im Rückstand wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Zum Neutralisiren des gebildeten Ammoniaks wurden 30,5 cbcm. $\frac{1}{10}$ normale Schwefelsäure gebraucht, was 0,0427 gr. N entspricht.

Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.
Ag	30,59	30,64	— %.
H ₁₅	4,25	4,53	— »
C ₆	20,40	20,78	— »
N	3,97	—	3,87 »
N ₄	15,86	—	15,73 »

Albumin aus Eiweiss (Grübler²).

300 gr. wurden, wie schon öfters erwähnt, mit Salzsäure gekocht und aus den Spaltungsproducten das Argininsilbersalz wie bei «Albumin aus Eigelb» dargestellt. Es wurden etwa 5 gr. analysenreines Salz erhalten. Aus diesem Albumin wurde also nur etwa 0,8% Arginin erhalten.

¹) Dieses Albumin wird aus Eigelb von Hühnereiern in der Weise dargestellt, dass der Eidotter zunächst mit Alkohol und Aether und dann mit Wasser extrahirt wird. Der Rückstand ist «Albumin aus Eigelb».

²) Dieses Albumin wird von Grübler aus Hühnereiweiss durch Klären der Lösung und Eintrocknen bereitet. Es enthält demnach ausser Eiweiss auch das Ovomukoid von Mörner.

Analyse:

- 0,2019 gr. gaben 0,0614 gr. Ag, 0,0767 gr. $H_2O = 0,0085$ gr. H und 0,157 gr. $CO_2 = 0,0428$ gr. C.
- 0,2744 gr. gaben 17,2 cbcm. NO (20° und 753 mm. Hg) = 0,0975 gr. N.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
Ag	30,59	30,41	— %.
H	4,25	4,21	— >
C	20,40	21,10	— >
N	3,97	—	3,57 >

Eingetrocknetes Blutserum (aus Rinderblut).

150 gr. wurden wie beim Albumin aus Eigelb behandelt und daraus etwa 2 gr. reines Argininsilbersalz erhalten (= 0,7% Arginin).

- 0,2611 gr. gaben 0,0796 gr. Ag, 0,0967 gr. $H_2O = 0,01075$ gr. H und 0,1926 gr. $CO_2 = 0,0525$ gr. C.
- 0,2944 gr. gaben 19,4 cbcm. NO (20° und 753 mm. Hg) = 0,01105 gr. N. Zum Neutralisiren des aus dem Rückstand erhaltenen Ammoniaks wurden 33,2 cbcm. $\frac{1}{10}$ normale Schwefelsäure gebraucht = 0,0465 gr. N.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
Ag	30,59	30,49	— %.
H_{15}	4,25	4,12	— >
C_6	20,40	20,11	— >
N	3,97	—	3,75 >
N_4	15,86	—	15,79 >

Casein (pur., fettfrei von Grüber).

Von Casein wurden 500 gr. mit Salzsäure gekocht und das Reaktionsgemisch wie oben beim Leim behandelt. Der mit Silbernitrat versetzten Lösung der mit Phosphorwolframsäure abgeschiedenen Basen wurde also Barythydrat bis zu bleibender Trübung (von Silberoxyd) zugefügt. Aus der Lösung waren aber keine Krystalle von Argininnitrat zu erhalten — auch nicht beim freiwilligen Verdunsten. Zunächst schied sich Baryumnitrat aus und dann erstarrte bei sehr starker Concentration alles zu einer halbfesten Masse, die unter dem

Mikroskope krystallinisches Aussehen darbot. Daraus versuchte ich ohne Erfolg ein schwerlösliches Silbersalz zu isoliren.

In folgender Weise gelang es mir aber, zu beweisen, dass das Casein bei der Spaltung kleine Mengen von Arginin liefert. Die eben erwähnte silberhaltige krystallinische Masse wurde in Wasser gelöst, der Baryt (von eingeschlossenem Baryumnitrat) mit Schwefelsäure genau gefällt und das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt, wonach mit Soda neutralisirt und stark concentrirt wurde. Beim Stehen krystallisirte Natriumnitrat mit organischen Nitraten gemischt aus. Der schwerlösliche Theil der Nitrate wurde in Wasser gelöst und mit Phosphorwolframsäure gefällt, wonach der Niederschlag wie beim Leim zur Darstellung des Argininsilbersalzes behandelt wurde. Beim freiwilligen Verdunsten der silberhaltigen Lösung schieden sich etwa 2,5 gr. Argininsalz aus, was von der in Arbeit genommenen Menge Casein (500 gr.) 0,25% Arginin entspricht.

0,2046 gr. gaben 0,0624 gr. Ag, 0,0767 gr. H₂O = 0,00852 gr. H und 0,1542 gr. CO₂ = 0,04205 gr. C.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,59	30,50 %.
H	4,25	4,16 „
C	20,40	20,55 „

Alle von mir untersuchten Proteinkörper liefern also bei der Spaltung mit Salzsäure mehr oder weniger Arginin. Da die Isolirungsmethode wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersalzes beim Arbeiten mit grossen Mengen wohl als eine einigermaassen quantitative angesehen werden darf, finden wir für die untersuchten Stoffe folgende Prozentzahlen:

Hornsubstanz	gibt wenigstens . . .	2,25 % Arginin,
Leim	„ „ . . .	2,6 „ „
Conglutin	„ „ . . .	2,75 „ „
Albumin aus Eigelb	„ „ . . .	2,3 „ „
Albumin aus Eiweiss	„ „ . . .	0,8 „ „
Eingetrocknntes Blutserum	„ „ . . .	0,7 „ „
Casein	„ „ . . .	0,25 „ „

Horn, Leim, Conglutin und Albumin aus Eigelb haben demnach etwa dieselbe Menge Arginin gegeben, während für Albumin aus Eiweiss, eingetrocknetes Blutserum und besonders für Casein bedeutend niedrigere Zahlen gefunden wurden.

Sehr interessant ist der relativ hohe Arginingehalt der Spaltungsproducte des Conglutins. Durch die Untersuchungen von Schulze wissen wir nämlich, dass die getrockneten Cotyledonen von Lupinen bis 4% Arginin enthalten und derselbe hat auch den Beweis geliefert, dass diese Base bei der Keimung auf Kosten von reservirten Eiweissstoffen entsteht¹⁾. Damit war aber nicht bewiesen, dass das Arginin beim Zerfall der Eiweissmoleküle unmittelbar gebildet wird; es wäre nämlich denkbar, dass sie erst aus irgend welchen uns unbekanntem primären Spaltungsproducten der Eiweisskörper in den Pflanzen synthetisch gebildet wird. Wir wissen nun, dass das Arginin bei der Spaltung des Conglutins mit Salzsäure entsteht; da Conglutin in den Lupinensamen in reichlicher Menge vorkommt, können wir es also für sehr wahrscheinlich ansehen, dass bei der Keimung das Arginin ein primäres Spaltungsproduct des Eiweisses ausmacht. Hierdurch wird natürlich die Entstehung des Arginins in anderer Weise nicht ausgeschlossen.

Gelegentlich seiner Untersuchung über die Bildung von Harnstoff aus Lysatinin²⁾ hat schon Drechsel darauf aufmerksam gemacht, dass auch im Organismus ein Theil des Harnstoffs auf hydrolytischem Wege entstehen kann. Da nun auch Arginin unter den Spaltungsproducten des Eiweisses vorkommt und diese Base bei ihrer Spaltung Harnstoff gibt, kann auch auf diesem Wege die Bildung des Harnstoffes vor sich gehen. Natürlich wird hierdurch die Bildung von Harnstoff in anderer Weise (aus Ammoniak, Amidosäuren u. s. w.) nicht ausgeschlossen.

Wie wird das Arginin isolirt?

Schulze und Steiger, welche das Arginin in etiolirten Lupinenkeimlingen entdeckten, fällten aus dem von Eiweiss-

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 24, S. 1098.

²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 23, S. 3096.

körpern befreiten Wasserextracte der Cotyledonen die basischen Körper mit Phosphorwolframsäure. Der Niederschlag wurde mit Kalkmilch zerlegt, die von Kalk befreite Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und concentrirt. Die ausgeschiedene Nitratmasse wurde mit Kupferoxydhydrat gekocht und so das ziemlich schwerlösliche Argininkupferniträt erhalten.

Unter den von mir untersuchten Argininverbindungen ist das Silbersalz $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ das bei Weitem schwerlöslichste und eignet sich also am besten für die Isolirung der Base. Das Silbersalz $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ ist aber ziemlich leicht in Wasser löslich und es handelt sich also darum, die Bildung dieses Salzes zu verhindern. Wenn man den Phosphorwolframsäureniederschlag durch Barythydrät zerlegt und aus der Lösung den Barytüberschuss mit Kohlensäure entfernt, nehmen die in der Lösung vorhandenen Basen Kohlensäure auf unter Bildung von mehr oder weniger basischen Salzen. Fügt man zu dieser Lösung Silbernitrat, fällt einen Theil des Silbers als Carbonat aus, während die entsprechende Menge Salpetersäure frei wird und zur Bildung des leichtlöslichen Argininsilbersalzes Veranlassung gibt. In der Weise bekommt man also nur einen Theil des Arginins als schwerlösliches Salz abgeschieden. Indessen kann man das leichtlösliche Silbersalz in das schwerlösliche überführen, indem man zu der Lösung Barythydrät bis zur bleibenden Trübung (von Silberoxyd) gibt, den Barytüberschuss mit Kohlensäure entfernt und concentrirt. Dabei wird eben die Hälfte der Salpetersäure des Salzes $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ an Baryt gebunden und also das schwerlösliche Salz erhalten.

Bequemer gelingt aber das Isoliren des Arginins, wenn man es zur Bildung des leichtlöslichen Salzes nicht kommen lässt. Nachdem der Phosphorwolframsäureniederschlag mit Barythydrät zerlegt worden ist, wird der Barytüberschuss durch schwaches Ansäuern mit Schwefelsäure entfernt und die saure Lösung concentrirt. Dann wird die Schwefelsäure mit Barythydrät genau gefällt und die jetzt stark alkalisch reagirende Lösung sogleich mit Silbernitrat versetzt. Weil die basische Lösung keine Kohlensäure aufgenommen hat,

fällt hier kein kohlen-saures Silberoxyd aus und es wird also in der Weise keine Salpetersäure frei. Beim Zusatz von Silbernitrat entsteht aber dessen ungeachtet ein Niederschlag von organischen Silberverbindungen, bei deren Bildung Salpetersäure wahrscheinlich frei wird. Es wäre demnach möglich, dass auch in diesem Falle ein Theil des Arginins in Form des leichtlöslichen Silbersalzes in Lösung bleibt. Indessen habe ich in allen Fällen, wo ich diese Isolirungsmethode angewendet habe (bei Conglutin, Albumin aus Eigelb, Albumin aus Eiweiss und eingetrocknetes Blutserum), die Mutterlauge vom abgeschiedenen schwerlöslichen Silbersalze in eben angegebener Weise mit Barythydrat und Kohlensäure behandelt und zum Krystalliren hingestellt. In keinem Falle habe ich aber Krystalle des schwerlöslichen Silbersalzes erhalten.

Ist die Argininmenge sehr gering, wird es schwer gelingen, dasselbe in oben angegebener Weise zu isoliren. Das Silbersalz löst sich bei 16° in 81 Theilen Wasser und es bleibt also auch bei starker Concentration ein Theil desselben in Lösung; ausserdem sind auch leichtlösliche Silbersalze anderer Basen in der Lösung vorhanden, welche vielleicht die Löslichkeit des Argininsalzes erhöhen. Unter den Spaltungsproducten des Caseïns ist es mir darum nicht gelungen, das Arginin auf dem angegebenen Wege nachzuweisen. Zur Gewinnung des Arginins habe ich mich in diesem Falle der Eigenschaft des Arginins bedient, ein relativ schwerlösliches neutrales Nitrat zu geben. Der schwerlöslichste Theil der Nitratmenge wurde also zur Darstellung des Silbersalzes verwendet und nach Zusatz von Silbernitrat mit Barythydrat und Kohlensäure u. s. w. behandelt.

In allen von mir untersuchten Fällen enthält die Mutterlauge von dem schwerlöslichen Argininsilbersalze noch ein Silbersalz einer anderen Base. Die Untersuchung desselben habe ich eben begonnen und möchte mir hiermit die ungestörte Fortsetzung derselben sichern.

Lund, medicinisch-chemisches Laboratorium,
im Juli 1895.
