

# Zur Kenntniss der Spaltungsproducte der Proteinkörper.

Von

S. G. Hedin.

(Der Redaction zugegangen am 11. Mai 1896.)

Seitdem es durch Drechsel's bahnbrechende Untersuchungen gezeigt worden war, dass beim Kochen von Eiweisskörpern mit Salzsäure auch durch Phosphorwolframsäure fällbare, basische Körper entstehen, sind schon mehrere so erhaltene Basen beschrieben worden. Drechsel selbst hat Lysin<sup>1)</sup>, (Lysatinin) und Diamidoessigsäure<sup>2)</sup> aufgefunden, während ich unter den Spaltungsproducten das Arginin<sup>3)</sup> habe isoliren können. Beim Darstellen des Arginins wurde zunächst die Lösung der Basen mit Silbernitrat versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag entstand. Aus diesem Niederschlag hat früher Siegfried nach Entfernung des Silbers ein aus der concentrirten Wasserlösung auf Zusatz von Alkohol sich ausscheidendes Chlorhydrat von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{20}N_6O_6, 2 HCl$  erhalten<sup>4)</sup>. Da ich von den Versuchen, bei welchen das Arginin erhalten wurde, mir eine grössere Menge des eben erwähnten amorphen Silberniederschlages angesammelt hatte, habe ich untersuchen wollen, ob aus demselben möglicher Weise etwas zu gewinnen wäre. Die Anfangs in Arbeit genommene Menge war aus 500 gr. Casein, 300 gr. Albumin aus Eiweiss und 325 gr. Albumin aus Eigelb erhalten. Aus diesen vereinigten Niederschlägen wurde das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt. Beim Concentriren der schwach sauer reagirenden Lösung wurde ein nicht kry-

<sup>1)</sup> Arch. f. Anat. u. Physiol., 1891, S. 254.

<sup>2)</sup> Ber. d. sächs. Ges. d. Wissensch., Bd. 44, S. 115.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 21, S. 155.

<sup>4)</sup> Berl. Ber., Bd. 24, S. 428.

stallisirender Syrup erhalten; derselbe färbte sich beim Kochen mit alkalischer Bleizuckerlösung braun — enthielt also etwas locker gebundenes Schwefel. Die schwefelhaltige Verbindung habe ich in krystallisirtem Zustande nicht erhalten können; indessen liess sich dieselbe durch vorsichtigen Zusatz von Bleiessig und Ammoniak aus der Lösung entfernen. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, gekocht und mit Silbernitrat versetzt. Dabei blieb die Lösung klar, aber bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak entstand ein voluminöser Niederschlag. Ammoniak darf nur so lange zugegeben werden, als noch eine Fällung entsteht, weil dieselbe sich in überschüssigem Ammoniak leicht auflöst. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit ein wenig Salzsäure zerlegt, die Lösung von Chlorsilber filtrirt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Da der Silberniederschlag immer ein wenig essigsäures Silberoxyd enthält, geht beim Eintrocknen die Essigsäure mit der überschüssigen Salzsäure fort. Der dunkelbraune Rückstand wurde mit Thierkohle entfärbt und in stark concentrirter Lösung zum Krystallisiren hingestellt. Nach einiger Zeit schieden sich schöne, tafelförmige Krystalle aus, welche nach Umkrystallisiren über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurden.

1. 0,2256 gr. gab 0,2878 gr.  $\text{CO}_2$  = 0,0785 gr. C. und 0,1158 gr.  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,0129 gr. H.
2. 0,1701 gr. gab 0,2153 gr.  $\text{CO}_2$  = 0,0587 gr. C und 0,0858 gr.  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,0095 gr. H.
3. 0,2065 gr. gab nach Kjeldahl  $\text{NH}_3$ , das durch 29,7 chem.  $\frac{1}{10}$  Normal-säure neutralisirt wurde, = 0,04158 gr. N.
4. 0,1503 gr. gab 0,1024 gr.  $\text{AgCl}$  = 0,0253 gr. Cl.

Hieraus ergibt sich die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$ .

Ber.:		Gef.:			
		1.	2.	3.	4.
C	72    34,37	34,80	34,52	—	— %
$\text{H}_{12}$	12    5,72	5,70	5,60	—	— »
$\text{N}_3$	42    20,05	—	—	20,14	— »
Cl	35,5    16,94	—	—	—	16,85 »
$\text{O}_3$	48    —	—	—	—	— »

Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das während stundenlangen Erhitzens bei 120° nicht entweicht, aber bei 135° unter schwacher Braunfärbung des Salzes fortgeht.

0,256 gr. verloren bei 135° 0,023 gr. = 8,98 %. Berechnet wird für  $C_6H_{10}N_3O_2Cl + H_2O$  8,59 %.

Die Ausbeute war eine sehr geringe: aus der in Arbeit genommenen Eiweissmenge (1125 gr.) wurde nur 3—4 gr. reines Chlorhydrat erhalten.

In derselben Weise wurde das nämliche Chlorid aus eingetrocknetem Blutserum dargestellt:

0,2203 gr. gaben 0,2763 gr.  $CO_2$  = 0,07535 gr. C und 0,1092 gr.  $H_2O$  = 0,01214 gr. H.

	Ber. für	Gef.:
	$C_6H_9N_3O_2Cl + H_2O$ :	
C	34,37	34,22 %.
H	5,72	5,51 »

Aus Hornsubstanz dargestellt ergab die Substanz folgende Analysenwerthe:

0,145 gr. gaben 0,1835 gr.  $CO_2$  = 0,05 gr. C und 0,0714 gr.  $H_2O$  0,00793 gr. H.

	Ber.:	Gef.:
C	34,37	34,50 %.
H	5,72	5,47 »

Das Chlorhydrat ist optisch inactiv. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich aber unlöslich in Alkohol, sowie in Aether. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer.

Aus dem Chlorhydrat wurde die freie Base dadurch erhalten, dass dasselbe mit einer äquivalenten Menge Silbersulfat in Sulfat übergeführt wurde, wonach dieses Salz mit Barythydrat zerlegt und der Barytüberschuss mit Kohlensäure entfernt wurde. Die Lösung setzt beim Concentriren nadel- oder tafelförmige Krystalle ab. Dieselben wurden über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1. 0,1913 gr. gaben 0,3269 gr. C = 0,08915 gr. C und 0,0967 gr.  $H_2O$  = 0,01074 gr. H.

2. 0,1545 gr. gaben  $NH_3$ , das durch 29,8 chem.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure neutralisirt wurde = 0,0417 gr. N.

Hieraus wird die Formel  $C_6H_9N_3O_2$  berechnet.

		Ber.:	Gef.:	
			1.	2.
$C_6$	72	46,45	46,60	— %.
$H_9$	9	5,81	5,62	— »
$N_3$	42	27,10	—	27,00 »
$O_2$	32	—	—	— »
<hr/>				
155				

Bei Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Gefrier-  
methode wurden 0,4493 gr. in 16,015 gr. Wasser gelöst, was  
eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0,340^\circ$  ergab. Hieraus  
wird das Molekulargewicht 155,4 berechnet, während die oben  
gebrauchte Formel  $C_6H_9N_3O_2$ , die Zahl 155 verlangt

Die Wasserlösung der Base reagirt sehr schwach alkalisch  
und nimmt keine Kohlensäure auf — auch nicht wenn Kohlen-  
säure in die Lösung eingeleitet wird. Die Verbindung ist in  
Wasser nicht so sehr löslich, in Alkohol unlöslich oder sehr  
schwerlöslich.

Wird die Wasserlösung der Base mit Silbernitrat ver-  
setzt, entsteht kein Niederschlag; wenn aber danach Ammoniak  
vorsichtig zugegeben wird, entsteht eine voluminöse amorphe  
Fällung, die sich aber in überschüssigem Ammoniak leicht  
auflöst. Ein so erhaltener Niederschlag wurde bei  $100^\circ$  ge-  
trocknet und analysirt.

0,1885 gr. gaben 0,1052 gr. Ag. 0,1306 gr.  $CO_2$  = 0,03562 gr. C und  
0,037 gr.  $H_2O$  = 0,00411 gr. H.

Die Analysen stimmen gut mit der Formel



		Ber.:	Gef.:
$Ag_3$	216		
$C_6$	72	18,60	18,90 »
$H_9$	9	2,33	2,18 »
$N_3$	42	—	— »
$O_2$	48	—	— »

Das Sulfat und das Nitrat der Base  $C_6H_9N_3O_2$ , habe ich in der Weise zu erhalten versucht, dass ich das Chlorid mit einer äquivalenten Menge Silbersulfat resp. Silbernitrat versetzte. Die von Chlorsilber filtrirten Lösungen trockneten über Schwefelsäure zu einem Syrup ein, in welchem keine Krystalle wahrzunehmen waren. Den fraglichen Salzen scheint demnach das Vermögen zu krystallisiren abzugehen.

Die von mir gefundene Base ist möglicher Weise mit Siegfried's oben erwähneter Base (Chlorhydrat:  $C_{11}H_{20}N_6O_6 \cdot 2 HCl$ ) identisch. Dies würde indessen voraussetzen, dass das Chlorid von Siegfried nicht ganz rein war und dass seine Formel  $C_{11}H_{22}N_6O_6 \cdot 2 HCl$  zu schreiben wäre, wonach dieselbe halbirt werden könnte.

Ausserdem scheint meine Base mit einer neuerdings von Kossel, aus dem Protamin des Störspermas, dem Sturin, durch Kochen mit Schwefelsäure erhaltene Base, dem Histidin, in vieler Hinsicht übereinzustimmen<sup>1)</sup>. Ueber die Methode, das Histidin zu isoliren, macht Kossel keine Mittheilung. Die freie Base und das Chlorhydrat wurden dargestellt. Für die freie Base nimmt Kossel auf Grund der Analysen und einer Siedepunktsbestimmung in Phenol die Formel  $C_{12}H_{20}N_6O_4$  an. Das Chlorid verliert schon bei  $105^\circ$  sein Krystallwasser, während mein Chlorid noch bei  $120^\circ$  kein Krystallwasser abgibt. Durch etwas höheren Wasserstoffgehalt, das doppelte Molekulargewicht sowie durch das Verhalten des Krystallwassers scheint sich also das Histidin von meiner Base zu unterscheiden. Dagegen spricht die völlige Uebereinstimmung der krystallographischen Verhältnisse der beiden Chlorhydrate sehr für die Identität der Basen. Meine Krystalle sind rhombische Tafeln mit  $oP$  vorzugsweise ausgebildet. Sonst kommen auch Pyramidenflächen und Domen zum Vorschein. Meine Winkelmessungen werden unten mit den von Bauer für Kossel's Chlorhydrat gefundenen oder berechneten Winkeln verglichen.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. königl. preuss. Akad. d. Wissensch., 1896, XVIII.