

Ueber eine Methode zur Abscheidung der organischen Basen aus den Phosphorwolframsäureniederschlägen und über das Verhalten des Cystins gegen Phosphorwolframsäure.

Von
E. Winterstein.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaction zugegangen am 17. November 1901.)

Behufs Abscheidung von organischen Basen aus den schwerlöslichen phosphorwolframsauren Salzen zerlegt man die letzteren bekanntlich in der Regel mit Baryumhydroxyd in der Kälte, die vom Baryumphosphorwolframat getrennte Lösung enthält dann neben überschüssigem Baryumhydroxyd die freien Basen. Man kann aber auch die Trennung der Basen von der Phosphorwolframsäure in der Weise erzielen, daß man die Phosphorwolframsäurefällung mit verdünnten Säuren und Aether zusammenbringt. Werden die Phosphorwolframate mit verdünnten Säuren und Aether gemischt und im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, so erhält man drei Schichten: oben auf befindet sich wasserhaltiger Aether, darunter eine wässrige Lösung der Basen in der angewendeten Säure, zu unterst eine syrupöse, durchsichtige ätherische Lösung der Phosphorwolframsäure in Aether. Ueber die Einzelheiten des Verfahrens ist Folgendes anzugeben: Die Phosphorwolframsäureniederschläge werden mit Wasser fein zerrieben, der dünnflüssige Brei in einem Scheidetrichter mit kleinen Mengen concentrirter Salzsäure versetzt, alsdann fügt man Aether hinzu und schüttelt gut durch; hierbei bildet sich zunächst eine Emulsion, durch Zusatz weiterer Mengen Salzsäure und Aether erhält man nach fortgesetztem Schütteln eine in Form öliger Tropfen sich rasch absetzende ätherische Lösung der Phosphorwolframsäure; ist die Zersetzung des Phosphorwolframsäureniederschlags nicht

vollständig erfolgt, so schliesst die ätherische Lösung zuweilen einen Theil des Niederschlages ein, in diesem Falle bildet sich zu unterst eine undurchsichtige Schicht, durch erneuten Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und wiederholtes Schütteln gelang es mir aber fast in allen Fällen eine durchsichtige ätherische Phosphorwolframsäurelösung zu erhalten. Man trennt nun die mittlere salzsaure Basenlösung mit Hülfe eines Hebers, der Rückstand wird im Scheidetrichter nochmals in gleicher Weise behandelt und die vereinigten Lösungen nach dem Filtriren eingedunstet. Sollte diese Basenlösung getrübt sein, so erwärmt man dieselbe auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Aethers, schüttelt im Scheidetrichter nochmals in angegebener Weise durch und trennt die klare Lösung von den minimalen Tropfen ätherischer Phosphorwolframsäure am besten durch Filtriren.

Um zu prüfen, inwieweit mit Hülfe dieses Verfahrens die Abscheidung der Hexonbasen quantitativ möglich ist, habe ich abgewogene Mengen der Salze genannter Basen mit Phosphorwolframsäure in concentrirter Lösung gefällt und die dabei erhaltenen Niederschläge, wie oben beschrieben, verarbeitet: ich erhielt dabei folgende Ergebnisse:

0.1 g Histidinchlorid gaben 0.1 g Histidinchlorid.

0.26 g Lysinchlorid gaben 0.255 g Lysinchlorid.

0.2 g Argininnitrat gaben 0.180 g Argininchlorid.

Handelt es sich um Trennung der Hexonbasen, so kann die Zersetzung der Niederschläge mit Baryumhydroxyd unter Umständen vortheilhafter sein, man hat dann gleich eine Lösung der freien Basen, deren Trennung man dann nach bekannten Methoden bewerkstelligen kann. Doch lassen sich die von A. Kossel zur Trennung der Hexonbasen angegebenen Methoden mit geringen Abänderungen auch auf das Gemenge der Chlorhydrate jener Basen anwenden, das man nach meinem Verfahren erhält. Auch dürfte letzteres Verfahren gut anwendbar sein, wenn es sich darum handelt, aus Phosphorwolframsäurefällungen Betain und Cholin zu isoliren. Ein Vortheil meines Verfahrens liegt ferner darin, dass man die Phosphorwolframsäure in einer Form wieder erhält, in der sie

sich wieder verwenden lässt: wenn man die ätherische Lösung verdunstet und den Rückstand aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man reine Phosphorwolframsäure.

Vor Kurzem haben E. Schulze und ich ¹⁾ in dieser Zeitschrift die Ergebnisse mitgetheilt, die wir bei Untersuchung der beim Kochen pflanzlicher Eiweisssubstanzen mit Salzsäure resultirenden Lösungen erhalten haben. Aus unserer Abhandlung ist zu ersehen, dass die in den Phosphorwolframsäureniederschlägen enthaltenen Stickstoffmengen sich nicht vollständig in den von uns zur Abscheidung gebrachten Hexonbasenquantitäten wiederfanden. Wenn auch Verluste bei der Gewinnung dieser Basen nicht zu vermeiden waren, so machten unsere Beobachtungen es uns doch sehr wahrscheinlich, dass in jenen Niederschlägen neben Hexonbasen und Ammoniak noch andere Stickstoffverbindungen enthalten waren, was ja auch aus den Untersuchungen von A. Kossel und F. Kutscher ²⁾ zu schliessen ist. Monoaminosäuren vermochten wir aus unseren Niederschlägen nicht zu isoliren; zu den Stoffen, die in diesen Niederschlägen enthalten sein können, gehört auch das Cystin. Allerdings gibt Mörner ³⁾ an, dass Cystin durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt wird. Ich bin aber zu einem anderen Resultat gekommen: als ich eine verdünnte Auflösung von Cystin in Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure ⁴⁾ versetzte, entstand allerdings Anfangs kein Niederschlag; nach etwa 10—20 Minuten schied sich aber eine krystallinische Fällung aus; unter dem Mikroskop erschienen die Krystalle wie in die Länge gezogene fünfseitige Tafeln, in heissem Wasser lösten sie sich ziemlich leicht auf und schieden sich nach dem Erkalten wieder krystallinisch aus, die von der Flüssigkeit getrennten Krystalle zeigten starken Glanz. Auch diese Phosphorwolframsäureverbindung liess sich durch Schütteln mit Salz-

1) Diese Zeitschrift, Bd. XXXIII, S. 547.

2) Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 165.

3) Diese Zeitschrift, Bd. XXVIII, S. 603.

4) Die hierzu benutzte Phosphorwolframsäure war nach dem von mir modificirten Drechsel'schen Verfahren dargestellt. Vergl. Chemiker-Zeitung, 1898, S. 539.

säure und Aether leicht zerlegen, aus der von der ätherischen und der phosphorwolframsauren Schicht getrennten Salzsäurelösung schied sich das Cystin nach dem Eindunsten und darauffolgenden Neutralisiren in sechsseitigen Täfelehen wieder aus.

Ich glaube, dass gerade beim Cystin dieses Verfahren zur Abscheidung zuweilen vortheilhaft sein kann.

Für diese Annahme spricht auch der folgende Versuch: Ich versetzte eine durch Kochen von Horn mit concentrirter Salzsäure erhaltene Lösung mit Phosphorwolframsäure, trennte den Niederschlag mit Hülfe einer Nutsche von der Flüssigkeit und kochte ihn sodann mit Wasser aus, aus der vom Unge lösten getrennten Flüssigkeit erfolgte beim Erkalten eine partiell krystallinische Ausscheidung. Ich zersetzte dieselbe nach dem Abfiltriren und Auswaschen in der oben beschriebenen Weise mit Salzsäure und Aether: in der dabei erhaltenen Lösung konnte ich Cystin nachweisen. Zum Nachweis bediente ich mich der Schwarzfärbung, welche beim Erwärmen mit Natronlauge und Bleisalzlösung auftritt: eine kleine Menge der Flüssigkeit gab nach Reduction mit Zink und Schwefelsäure auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge und wenigen Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung eine purpurrothe, bald in gelb übergehende Färbung.

Da bekanntlich Tyrosin durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt wird, so dürfte sich die Abscheidung des Cystins mit Phosphorwolframsäure und die Zersetzung des dabei erhaltenen Niederschlags in angegebener Weise wohl auch zur raschen Trennung des Tyrosins von Cystin eignen.

Eine durch Reduction von Cystin mit Zinn und Salzsäure gewonnene Cysteinlösung gab auf Zusatz von Phosphorwolframsäure unter Dunkelfärbung der Lösung allmählich eine Fällung: aus diesem Niederschlag konnte ich jedoch nur Cystin wiedergewinnen: es scheint, als ob das Cystein durch Phosphorwolframsäure verändert wird.

Aus den Filtraten von Phosphorwolframsäureniederschlägen lässt sich durch Schütteln mit Aether und Salzsäure in geeigneter Weise Phosphorwolframsäure wiedergewinnen.