

Vorläufige Mitteilung über den Gehalt der Eiweißkörper der Milch an Glykokoll.

Von

Emil Abderhalden und **A. Hunter**, Carnegie Research Fellow, Edinburgh.¹⁾

(Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 12. März 1906.)

Vor kurzem hat Zd. H. Skraup mitgeteilt,²⁾ daß Casein unter Umständen Glykokoll enthalten kann, wenigstens erhielt er bei der Hydrolyse einer von Merck dargestellten Caseinsorte ein Gemisch von Alanin und Glykokoll. Dieser Befund kann verschiedene Ursachen haben. Am nächsten liegend ist die Annahme, daß das von Skraup verwandte Casein nicht rein war. Es wäre jedoch auch denkbar, daß das Casein, für dessen Einheitlichkeit wir nicht die geringste Garantie besitzen, eine verschiedene Zusammensetzung besitzen kann. Gegen diese letztere Annahme spricht der Umstand, daß wir im hiesigen Institut Caseinpräparate verschiedener Herkunft auf Glykokoll geprüft und diese Aminosäure stets vermißt haben, wenn wir nach Hammarsten dargestelltes Casein verwendeten. Nur ein einziges Mal konnte Glykokoll in geringer Menge erhalten werden, als ein ganz rohes, nicht gereinigtes «Casein» hydrolysiert wurde. Nun ist das Casein nicht der einzige Eiweißkörper der Milch. Neben ihm finden sich ein Albumin und ein Globulin und vielleicht noch andere Proteine. Es ist wohl möglich, daß eine Beimengung dieser Eiweißkörper den Glykokollgehalt des Caseins vorgetäuscht hat.

Um diese Frage zu entscheiden, entfernten wir aus Kuhmilch nach bekannter Methode das Casein möglichst sorgfältig. Aus dem Filtrat des Caseins gewannen wir durch Kochen das Globulin und Albumin. Dieses Gemisch, das durch Auskochen mit Alkohol und Äther von etwa anhaftendem Fett völlig befreit wurde, kochten wir in der gewohnten Weise mit 25%iger Schwefelsäure und bestimmten zunächst, nach deren quanti-

¹⁾ Die Arbeit wurde mit der Unterstützung eines Stipendiums vom Carnegie-Trust ausgeführt.

²⁾ Zd. H. Skraup, Über den Gehalt des Caseins an Glykokoll und Alanin. Monatshefte für Chemie, Bd. XXVI, S. 1343, 1905.

tativen Fällung mit Baryt, das Tyrosin. Seine Menge betrug 0,60 g. Dessen Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck stark eingeengt und zur Gewinnung der Glutaminsäure als Hydrochlorat Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einigem Stehen auf Eis erfolgte bald reichliche Krystallisation. Die Menge des salzsauren Salzes betrug 4,2 g. Angewandt worden waren 33,0 g asche- und wasserfreies Albumin plus Globulin.

Eine zweite Partie des Gemisches von Globulin und Albumin (100 g) wurde mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die Hydrolysenflüssigkeit nach Entfernung des gebildeten Melanins (2,6 g) unter vermindertem Druck bis zum Sirup eingeengt, und dann der Rückstand in der gewohnten Weise verestert, und die Ester mit Natronlauge und Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt. Es sei noch erwähnt, daß wir vergeblich versuchten, nach der Veresterung durch Einengen und Einimpfen eines Kryställchens von Glykokollesterchlorhydrat Glykokoll nachzuweisen.

Die Ester wurden in der üblichen Weise der fraktionierten Destillation unterworfen. Wir erhielten folgende Estermengen:

Von 0—60°	Temperatur des Wasserbades	(10 mm Druck)	17,0 g
„ 60—100°	„ „ „	(10 „ „)	8,3 „
„ —105°	„ „ Ölbad	(0,8 „ „)	12,0 „
„ —185°	„ „ „	(0,7 „ „)	8,5 „

Die Verarbeitung der einzelnen Fraktionen erfolgte in der oft beschriebenen Weise. Es seien hier nur die Resultate angeführt.

Fraktion I enthielt Glykokoll und Alanin, Fraktion II Leucin, Prolin, Alanin und noch Spuren von Glykokoll. Aus Fraktion III gewannen wir Prolin und Leucin und aus Fraktion IV Phenylalanin, Glutaminsäure und Asparaginsäure.

Das Glykokoll, dessen Menge recht gering war — wir erhielten nur 1,2 g Glykokollesterchlorhydrat — isolierten wir hauptsächlich aus der ersten Fraktion. Diese wurde mit Salzsäure zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit der fünffachen Menge seines Gewichtes an absolutem Alkohol übergossen, und nun trockenes Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Nach

mehrstündigem Stehen auf Eis und Einimpfen eines Kryställchens von Glykokollesterchlorhydrat erfolgte Krystallisation.

Es muß vorläufig unentschieden bleiben, ob das Glykokoll dem Milchalbumin oder -globulin angehört oder beiden Proteinen eigentümlich ist. Wir beabsichtigen, reines Milchalbumin darzustellen und dieses nach dieser Richtung zu untersuchen. Jedenfalls ergibt unsere Untersuchung den Beweis, daß auch dem Säugling das Glykokoll in seiner Nahrung zur Verfügung steht.

Glykokollesterchlorhydrat: Schmelzpunkt 146° (korr.).

0,1925 g Substanz gaben 0,2409 g CO_2 und 0,1240 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl}$:	Gefunden:
34,43% C und 7,18% H.	34,13% C und 7,15% H.

Alanin: Zersetzungspunkt 295° (korr.).

0,1815 g Substanz gaben 0,1266 g H_2O und 0,2715 g CO_2 .

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$:	Gefunden:
40,45% C und 7,87% H.	40,79% C und 7,75% H.

Leucin: Zersetzungspunkt 297° (korr.).

0,1605 g Substanz gaben 0,3232 g CO_2 und 0,1443 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$:	Gefunden:
54,96% C und 9,92% H.	54,92% C und 9,98% H.

Leucinkupfer:

0,1439 g Substanz gaben 0,0352 g CuO = 0,0281 g Cu.

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$:	Gefunden:
19,60% Cu.	19,53% Cu.

Prolinkupfer:

0,0881 g Substanz gaben 0,0236 g CuO = 0,0189 g Cu.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$:	Gefunden:
21,8% Cu.	21,45% Cu.

Phenylalanin:

0,1566 g Substanz gaben 0,3736 g CO_2 und 0,0960 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$:	Gefunden:
65,45% C und 6,66% H.	65,07% C und 6,81% H.

Glutaminsäure:

0,1902 g Substanz gaben 0,2820 g CO_2 und 0,1050 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$:	Gefunden:
40,81% C und 6,12% H.	40,44% C und 6,13% H.

Asparaginsäure:

0,2011 g Substanz gaben 0,2696 g CO_2 und 0,0971 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$:	Gefunden:
36,09% C und 5,26% H.	36,58% C und 5,36% H.