

# Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.

## VIII. Mitteilung.

### Über die Bildung des Histidins bei der Spaltung von Carnosin.

Von

**Wl. Gulewitsch.**

(Aus dem medizinisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

(Der Redaktion zugegangen am 18. Januar 1907.)

Bei der großen Ähnlichkeit zwischen Carnosin und Arginin war die Vermutung gerechtfertigt, daß im Carnosinmolekül ein Argininrest vorhanden ist. Von diesem Gedanken ausgehend habe ich die Aufspaltung des Carnosins durch Erwärmen mit Barythydrat vorgenommen. Bei meinen noch nicht abgeschlossenen Versuchen habe ich nun gefunden, daß das Carnosin kein Guanidin-, sondern ein Histidinderivat ist. In den Spaltungsprodukten des Carnosins konnte nämlich kein Harnstoff aufgefunden werden, sondern eine Base, welche durch Fällung mit Silbernitrat und Barythydrat isoliert wurde. Der entstandene Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und eingedampft. Beim Erkalten, teilweise aber schon während des Eindampfens schieden sich farblose, durchsichtige, glänzende, längliche Tafeln, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden, worin sie weniger wie das Carnosin löslich waren. Die abgesaugte Substanz wurde bei  $115^{\circ}$  getrocknet und analysiert.

I. 0,1601 g Substanz lieferten 0,2716 g  $\text{CO}_2$  und 0,0851 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. Aus 0,1224 g Substanz resultierten 28,7 ccm N bei  $16,5^{\circ}$  und 751 mm Bar.

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ :
C = 46,3%	—	46,4%
H = 5,9%	—	5,8%
N = —	26,8%	27,1%
O = —	—	20,7%

Die bei der Spaltung des Carnosins erhaltene Substanz hatte folglich dieselbe Zusammensetzung wie das Histidin. Daß diese Base hier wirklich vorlag, wurde durch die nähere Untersuchung der Eigenschaften der isolierten Verbindung sicher nachgewiesen. Die Substanz, welche dem Histidin ähnlich eine alkalische Reaktion zeigte, hatte einen ausgesprochenen süßlichen Geschmack und schmolz bei 253—254° unter starker Zersetzung und Aufschäumen; das Histidin, welches ebenfalls süßlich schmeckt,<sup>1)</sup> hat einen bei 253° liegenden Schmelzpunkt.<sup>2)</sup> Wie das Histidin, wird die Substanz noch in sehr verdünnter Lösung durch Quecksilberchlorid gefällt und der erzeugte Niederschlag löst sich nicht beim Durchleiten von Kohlensäure.<sup>3)</sup> Mit Phosphorwolframsäure gibt die Substanz einen weißen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen auflöst und nach dem Erkalten sich krystallinisch ausscheidet. Mit Silbernitrat entsteht kein Niederschlag, ein vorsichtiger nachträglicher Zusatz von Ammoniak erzeugt aber eine voluminöse, im Überschuß von Ammoniak leicht lösliche, für das Histidin charakteristische Fällung.<sup>4)</sup> Beim Kochen der wässerigen Lösung der Base mit Kupfercarbonat bildet sich, wie bei Histidin,<sup>5)</sup> eine Kupferverbindung. Versetzt man die wässrige Lösung der Substanz mit Kalilauge und fügt vorsichtig eine geringe Menge Kupfersulfat hinzu, so bekommt man eine violettblaue Färbung, welche beim Erwärmen in ein Violetrot umschlägt; dieselbe Biuretreaktion liefert Histidin.<sup>6)</sup> Bei der nach H. Pauly<sup>7)</sup> ausgeführten, für Histidin charakteristischen Diazobenzolsulfosäurereaktion lieferte die Substanz sofort eine dunkelkirschrote Färbung, die selbst beim Verdünnen mit der 2—3 fachen Menge Wasser ihren roten Ton behielt und nicht gelbstichig wurde; nach dem Ansäuern mit Salzsäure schlug die Farbe in ein reines Orange um, wel-

1) S. Fränkel, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol., Bd. VIII, S. 156.

2) S. Fränkel, Chem. Centr., 1903 [2], S. 55.

3) A. Kossel, Diese Zeitschrift, Bd. XXV, S. 176.

4) S. Hedin, Diese Zeitschrift, Bd. XXII, S. 154.

5) S. Fränkel, Chem. Centr., 1903 [2], S. 55.

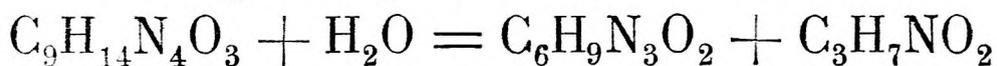
6) R. Herzog, Diese Zeitschrift, Bd. XXXVII, S. 248.

H. Kirbach, Diese Zeitschrift, Bd. L, S. 144.

7) Diese Zeitschrift, Bd. XLII, S. 516.

ches auch bei Wasserbadtemperatur beständig war.<sup>1)</sup> Genau dieselbe Reaktion, wie zu erwarten war, zeigte auch das Carnosinnitrat.

Das Carnosin ist somit das erste Leukomatin, welches als ein Histidinderivat anerkannt ist. Da die Vermutung plausibel ist, daß die Spaltung von Carnosin nach der Gleichung:



vor sich geht, so kann man erwarten, auch das Alanin unter den Spaltungsprodukten von Carnosin zu finden. Soll diese Vermutung, welche ich selbstverständlich nur mit allem Vorbehalt aussprechen darf, richtig sein, so wird dadurch die biologisch-chemische Wichtigkeit des Carnosins bedeutend erhöht: ist doch dann das Carnosin als das erste natürlich vorkommende, vom Histidin abstammende Dipeptid (Histidylalanin resp. Alanylhistidin) zu betrachten. Dadurch wird das Carnosin gleichzeitig in eine nahe Beziehung zu den Protaminen gestellt und auch die Möglichkeit des Vorkommens vom Carnosinrest im Eiweißmolekül ist nicht außer acht zu lassen.

Die Untersuchung der Spaltungsprodukte des Carnosins wird fortgesetzt.

---

<sup>1)</sup> Das Tyrosin, mit den Angaben von H. Pauly übereinstimmend, zeigt eine dem Histidin sehr ähnliche Reaktion. Die Abwesenheit des Tyrosins in der aus den Spaltungsprodukten von Carnosin isolierten Substanz wurde mit Hilfe des Millonschen Reagens bewiesen.

---