

Beitrag zur Kenntnis des in Harnsteinen vorkommenden Cystins.

Von
Emil Abderhalden.

(Aus dem I. Chemischen Institute der Universität Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 19. März 1907.)

Emil Fischer und Umetarō Suzuki¹⁾ haben kürzlich aus einem Harnstein isoliertes Cystin mit aus Haaren gewonnenem verglichen und gefunden, daß beide Cystinarten identisch waren. Wir hatten nun ebenfalls Gelegenheit, Cystin aus Harnsteinen verschiedener Herkunft darzustellen und dessen Eigenschaften zu prüfen. Zwei kleine, fast nur aus Cystin bestehende Steine stammen aus der Sammlung des pathologischen Instituts in Basel. Sie sind uns seiner Zeit von Herrn Prof. E. Kaufmann überlassen worden. Einen anderen Cystinstein verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. Hermann Christ. Er fand sich unter einer größeren Anzahl von Blasensteinen, die auf operativem Wege von Herrn Dr. Christ während seines Aufenthaltes in der asiatischen Türkei (Urfa) gewonnen worden waren. Diese Steine entstammen jugendlichen und erwachsenen Personen. Ihre Größe und Zusammensetzung ist eine sehr verschiedene. Zum Teil handelt es sich um fast reine Harnsäuresteine, zum größten Teil sind jedoch verschiedene Verbindungen an ihrem Aufbau beteiligt. Unter diesen Steinen, über deren Zusammensetzung später berichtet werden soll, befand sich einer, aus dem sich ohne besondere Mühe aus einer ziemlich dicken Kruste von Kalk- und Magnesiasalzen ein glatter Kern herauschälen ließ. Er bestand, wie die Untersuchung einer Probe ergab, vollständig aus organischer Substanz. Da die

¹⁾ Emil Fischer und Umetarō Suzuki, Zur Kenntnis des Cystins, Diese Zeitschrift, Bd. XLV. S. 405, 1905.

Proben auf Verbindungen der Harnsäurereihe negativ oder doch nur sehr schwach ausfielen, so prüften wir auf Schwefel und erhielten eine starke Schwefelbleiprobe. Die weitere Untersuchung ergab, daß ein ziemlich reiner Cystinstein vorlag, der offenbar das Zentrum für Ausscheidungen von Salzen des Harnes abgegeben hatte und so allmählich ganz von einem Mantel anorganischer Salze umgeben worden war. Das Cystin ließ sich durch Auflösen des gepulverten Steines in 10%igem Ammoniak und Fällen mit Eisessig leicht rein gewinnen. Wir wollen gleich bemerken, daß keiner von den drei uns vorliegenden Steinen mit Millons Reagens eine Rotfärbung gab. Tyrosin war somit in keinem Falle vorhanden.

Wir bestimmten zunächst das optische Verhalten des gewonnenen Cystins aus allen drei Steinen.

1. 0,3472 g Cystin in Normalsalzsäure gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 17,0012 g. Spezifisches Gewicht der Lösung 1,023. $\alpha = -8,9^\circ$ im 2 dm-Rohr. $[\alpha]_D^{20^\circ} = -213,9^\circ$.

2. 0,3238 g Cystin in Normalsalzsäure gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 16,5432 g. Spezifisches Gewicht der Lösung 1,023. $\alpha = -9,0^\circ$ im 2 dm-Rohr. $[\alpha]_D^{20^\circ} = -224,4^\circ$.

3. 0,3001 g Cystin in Normalsalzsäure gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 16,2486 g. Spezifisches Gewicht der Lösung 1,020. $\alpha = -8,16^\circ$ im 2 dm-Rohr. $[\alpha]_D^{20^\circ} = -216,2^\circ$.

Emil Fischer und Suzuki¹⁾ geben für aus Haaren gewonnenes Cystin eine Drehung von $-221,9^\circ$ und für Steincystin von $223,6^\circ$ an. Wir selbst fanden bei Cystin aus Haaren $[\alpha]_D^{20^\circ} = -223,8^\circ$, bei Cystin aus Edestin aus Hanfsamen $-218,8^\circ$, bei Cystin aus Federn $-219,8^\circ$, bei Cystin aus Horn $-220,5^\circ$, bei Cystin aus Serumglobulin $-221,2^\circ$, bei Cystin aus Serumalbumin $-216,8^\circ$.

Als ein charakteristisches Derivat des Cystins haben E. Fischer und Suzuki den salzsauren Dimethylester beschrieben. Wir haben ihn von allen drei Präparaten nach der gegebenen Vorschrift dargestellt. Die erhaltenen Krystalle bildeten farblose

¹⁾ l. c.

Prismen und zeigten dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie dies von dem entsprechenden Produkte aus Haarcystin beschrieben ist. Das isolierte Produkt schmolz gegen 175° (korr.) unter lebhaftem Aufschäumen unter Eintritt von Braunfärbung. Leider besaßen wir nur von dem letzten Präparat genügend Material, um die Bestimmung des optischen Verhältnisses auszuführen.

0,1522 g Substanz in trockenem Methylalkohol gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 3,9445 g. $\alpha = 1,15^{\circ}$ nach links im 1 dm-Rohr. Spezifisches Gewicht 0,81. $[\alpha]_D^{20} = -36,8^{\circ}$.

Diese Daten zeigen, daß das aus Harnsteinen isolierte Cystin in allen drei Fällen höchstwahrscheinlich identisch war mit dem in den Proteinen vorkommenden Cystin.