

Die Monoaminosäuren des «Byssus» von *Pinna nobilis* L. .

Von

Emil Abderhalden.

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

(Der Redaktion zugegangen am 24. Februar 1908.)

Bei manchen Muscheln besitzt der sogenannte Fuß eine Drüse, die ein Sekret liefert, das an der Luft alsbald zu seidenartigen Fäden erstarrt. Mit diesen Fäden, «Byssus» genannt, heftet sich die Muschel auf der Unterlage fest. Bei *Pinna nobilis* hat der Byssus eine braune Farbe und einen seidenartigen Glanz. Er ist schon im Altertum zu Geweben verarbeitet worden¹⁾ und wird auch neuerdings noch in Italien industriell verwertet. Trotz aller Bemühungen war es mir nicht möglich, Byssus in größeren Mengen zu erhalten. Eine Quantität von 30 g verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Francesco Ruggiers, Taranto. Leider war ein Teil des übersandten Byssus bereits für den technischen Gebrauch verarbeitet. Wenn ich trotz des ungenügenden Materials das Resultat der bisherigen Untersuchung jetzt schon mitteile, so geschieht dies in der Hoffnung, durch diese Veröffentlichung weiteres Material zu eingehenderen und exakteren Untersuchungen zu erlangen.

Der Byssus ist bald zum Chitin in Beziehung gebracht worden, bald zu den Proteinen und speziell zu den Albuminoiden. Wie die Untersuchung auf Monoaminosäuren ergeben hat, gehört der Byssus zur Gruppe der Eiweißkörper, und zwar scheint er nach seinem ganzen Aufbau dem Seidenfibroin nahe

¹⁾ Vgl. A. Müller, Über den Byssus der Acephalen, Wiegmanns Archiv für Naturgeschichte, 3. Jg., Bd. I, S. 1—47, 1837. Vgl. weitere Literatur bei: Otto v. Fürth, Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. Gustav Fischer, Jena 1903, S. 392.

zu stehen. Der Byssus enthält viel Glykokoll und l-Tyrosin, ferner d-Alanin, l-Asparaginsäure und auffallend viel Prolin. Vorhanden sind höchstwahrscheinlich Valin, Leucin und Phenylalanin. Tryptophan scheint zu fehlen. Nicht sicher festgestellt ist Glutaminsäure. Auf Lysin, Arginin und Histidin ist nicht gefahndet worden. Zu einer auch nur annähernd quantitativen Untersuchung reichte das Material nicht aus. Verwendet wurden an Rohprodukt 30 g, hiervon bestand ein ganz erheblicher Teil aus Asche. Die Hydrolyse wurde durch 16stündiges Kochen mit der 10fachen Menge 25%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler vorgenommen. Die Schwefelsäure wurde dann in gewohnter Weise quantitativ mit umkrystallisiertem Baryt entfernt, der Baryumsulfatniederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht und schließlich die vereinigten Filtrate bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Dieser Prozeß wurde nach jedesmaligem Filtrieren wiederholt, bis das Filtrat mit Millons Reagens sich nicht mehr rot färbte. Das erhaltene Rohtyrosin gab nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle folgende Zahlen:

0,0847 g Substanz gaben 0,1850 g CO_2 und 0,0483 g H_2O

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$:

Gefunden:

59,66% C und 6,07% H.

59,56% C. und 6,33% H.

Das Filtrat des Rohtyrosins und des gereinigten Tyrosins wurden vereinigt und stark konzentriert. In die Lösung wurde dann gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Impfen mit einem Kryställchen von Glutaminsäurechlorhydrat erfolgte auch bei tagelangem Stehen auf Eis keine Abscheidung. Nun wurde die salzsaure Flüssigkeit unter vermindertem Druck bis zum Sirup eingedampft und der Rückstand in der gewohnten Weise zweimal mit Alkohol und trockener gasförmiger Salzsäure verestert. Nach der zweiten Veresterung wurde die ziemlich konzentrierte Lösung auf Eis aufbewahrt und ein Kryställchen von Glykokollesterchlorhydrat eingetragen. Es erfolgte bald Krystallisation. Die ganze Masse erstarrte. Der rohe salzsaure Ester des Glykokolls wurde unter Anwendung von Tierkohle aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Er schmolz dann gegen 144° (korr.). Seine Menge war sehr beträchtlich.

Die Mutterlauge des Glykokollesterchlorhydrats wurde unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In einem aliquoten Teil wurde der Chlorgehalt festgestellt. Die Ester wurden nun mit der auf das Gesamtvolumen berechneten Menge Natriumalkoholat in Freiheit gesetzt und nach der Entfernung des gebildeten Kochsalzes unter vermindertem Druck in der üblichen Weise destilliert.

Fraktion I:	—40°	des Wasserbades,	12 mm Druck	= 45,5 g (hauptsächlich Alkohol).
• II:	—100°	•	12 •	= 2,0 g Ester.
• III:	—100°	•	0,5 •	= 5,0 •
• IV:	100—180°	• Ölbad	0,5 •	= 4,0 •

Im Destillierkolben verblieb ein braun gefärbter Rückstand, der alsbald erstarrte. An den Wänden zeigten sich Krystalle, die sich in heißem Essigäther lösten. Es handelte sich um Anhydride, wie die Untersuchung der Eigenschaften der Krystalle ergab. Genaueres über deren Natur konnte aus Mangel an Material nicht festgestellt werden. Unentschieden blieb vor allem auch die Frage, ob im Rückstand Serinanhydrid¹⁾ vorhanden war.

Die Ester der Fraktion 2 und 3 wurden in der üblichen Weise durch 8stündiges Kochen mit der 10fachen Menge Wasser verseift. Fraktion 1 bestand hauptsächlich aus Alkohol. Sie wurde mit verdünnter wässriger Salzsäure versetzt und zur Trockene verdampft. Es verblieb ein Rückstand von 0,8 g Gewicht. Er wurde mit Alkohol übergossen und durch Einleiten von gasförmiger trockener Salzsäure verestert. Nach einigem Stehen in der Kälte erfolgte bald reichliche Krystallisation von Glykokollesterchlorhydrat. In dessen Mutterlauge war offenbar, wie das optische Verhalten des nach deren Verdampfung mit wässriger Salzsäure verbleibenden Rückstandes zeigte, d-Alanin vorhanden. Zu einer genauen Untersuchung reichte das Material nicht aus.

¹⁾ Vgl. Emil Fischer, Vorkommen von l-Serin in der Seide, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch., Jg. XL, S. 1501 (1907).

Aus der Fraktion 2 wurde durch fraktionierte Krystallisation mit Sicherheit Alanin isoliert.

0,1896 g Substanz gaben 0,2810 g CO₂ und 0,1350 g H₂O

Berechnet für C₃H₇NO₂:

Gefunden:

40,45% C und 7,86% H.

40,42% C und 7,91% H.

Außerdem schienen Valin und Leucin in geringer Menge vorhanden zu sein, wie das Verhalten der Kupfersalze zeigte.

Fraktion 3 enthielt auch Alanin. Ferner wurde ein schwerlösliches Kupfersalz von blaßblauer Farbe und einem Kupfergehalt von 19,92% isoliert. Leucinkupfer enthält 19,6% Cu. Die zweite Fraktion der durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferoxyd erhaltenen Kupfersalze erinnerte in ihrem ganzen Verhalten und Aussehen an Valinkupfer. Zu einer vollständigen Analyse reichte das Material nicht aus. Ganz rein war das Salz sicher noch nicht. Es wurden für Kupfer die Werte 23,50%, 22,01% und 21,25% erhalten. Für Valinkupfer sind 21,51% berechnet. Wir wagen nicht aus diesen Ergebnissen mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Leucin und Valin zu schließen.

Fraktion 2 und 3 waren nach der Verseifung vor der weiteren Verarbeitung unter vermindertem Druck zur Trockene verdampft worden. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Lösungen beider Fraktionen wurden vereinigt und mehrmals unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand wieder in Alkohol gelöst. Dieser Prozeß wurde solange wiederholt, bis der jeweilige Verdampfungsrückstand sich vollständig in Alkohol löste. Es gelingt so, mitgelöste, in Alkohol an und für sich unlösliche Aminosäuren zu entfernen. Es wurde eine ganz beträchtliche Menge reines Prolin gewonnen. Zur Analyse gelangte das Kupfersalz des racemischen Prolins.

0,1552 g lufttrockenes racemisches Prolinkupfer verloren bei 120°
0,0169 g H₂O.

0,1244 g bei 120° getrocknetes Prolinkupfer ergaben 0,0346 g CuO.

Berechnet für:

Gefunden:

C₁₀H₁₆O₄N₂Cu + 2 H₂O = 10,99% H₂O

10,89% H₂O

C₁₀H₁₆O₄N₂Cu = 21,8% Cu

22,18% Cu.

Die vierte Fraktion wurde zunächst zur Entfernung von etwa vorhandenem Phenylalaninester mit dem 5fachen Volumen

Wasser versetzt und hierauf mit dem gleichen Volumen Äther geschüttelt. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Die weitere Verarbeitung erfolgte in gewohnter, oft beschriebener Weise. Es ist nicht gelungen, das Phenylalanin, das offenbar vorhanden war, in genügender Menge zu gewinnen und zu identifizieren. Einzig Asparaginsäure konnte aus dieser Fraktion in genügender Menge dargestellt werden. Es schien auch Serin vorhanden zu sein. Ob Glutaminsäure anwesend war, ließ sich nicht entscheiden. Es war neben diesen bekannten Säuren eine Substanz vorhanden, die nicht zu den bis jetzt bekannten Aminosäuren zu gehören schien. Es gelang nicht, zu entscheiden, welcher Art diese Verbindung war. Vielleicht handelte es sich auch nur um ein sekundäres Umwandlungsprodukt.

Zum Schlusse möchte ich die Bitte aussprechen, mich durch Zusendung derartiger Materialien, wie Byssus und verwandter Substanzen, in den Stand zu setzen, diese Untersuchung zu vervollständigen und zu erweitern.
