

Notiz über die Monaminosäuren des Paramucins.

Von

Fritz Pregl.

(Aus dem Institut für angew. medizinische Chemie der Universität Graz.)

(Der Redaktion zugegangen am 30. November 1908.)

Vor einigen Jahren wurde mir von Prof. Erwin Payer (gegenwärtig in Greifswald) etwas über einen halben Liter einer bernsteingelben, zitternden Gallerte zur Untersuchung eingesendet, die er einem älteren Manne aus dem Peritonealraume entfernt hatte. Diese Gallerte erwies sich als in kaltem und kochendem Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in überschüssigen Alkalien hingegen nach längerem Stehen in der Kälte, noch rascher in der Wärme, löslich; die alkalischen Lösungen reduzierten in der Wärme Kupfersalze sehr energisch. Durch Kochen mit etwas verdünnter Salzsäure konnten beträchtliche Mengen der Substanz in Lösung gebracht werden. Die so erhaltenen Lösungen reduzierten Kupfersalze nach Zusatz überschüssiger Natronlauge sehr stark. Es konnte demnach kein Zweifel darüber herrschen, daß es sich in diesem Falle um das zuerst von Mitjukoff¹⁾ beschriebene, und später von Panzer,²⁾ Leathes³⁾ und Steudel⁴⁾ bearbeitete Paramucin handelt.

¹⁾ Katharina Mitjukoff, Über das Paramucin. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Eiweißsubstanzen der Ovarial-Kystome.) Arch. für Gynäkologie, Bd. XLIX, S. 278—303, 1895.

²⁾ Theodor Panzer, Über das Eierstockkolloid. Diese Zeitschrift, Bd. XXVIII, S. 361—381.

³⁾ J. B. Leathes, Beiträge zur Chemie der Ovarialmukoide. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., Bd. XLIII, S. 244—256, 1900.

⁴⁾ H. Steudel, Eine neue Methode zum Nachweis von Glykosamin und ihre Anwendung auf die Spaltungsprodukte der Mucine. Diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, S. 353—384 (1902).

Über dessen hydrolytische Spaltungsprodukte war aus der vorliegenden Literatur zu entnehmen, daß bis 12,5% eines reduzierenden Körpers daraus isoliert werden konnten, von dem Steudel den Nachweis erbracht hat, daß durch Erhitzen desselben mit konzentrierter Salzsäure Glykosamin abgespalten wird; weiter hat Panzer mit Sicherheit Leucin nachgewiesen und das Vorkommen von Diaminosäuren in Spuren höchst wahrscheinlich gemacht.

Trotz der geringen Menge des mir zur Verfügung stehenden Materiales entschloß ich mich, dasselbe der Hydrolyse mit rauchender Salzsäure zu unterwerfen und die dabei entstehenden Monaminosäuren nach der Estermethode von E. Fischer zu isolieren.

Zum Zwecke der Reinigung der vorliegenden Gallerte wurden vorerst die dichteren, Gefäße führenden Stellen mit Schere und Pinzette entfernt; hierauf wurde die ganze Masse unter destilliertem Wasser durch Gaze durchgepreßt und schließlich auf einem Koliertuch gesammelt. Die Masse wurde nun nach völligem Abtropfen neuerlich in Wasser fein zerteilt und diesem Salzsäure bis zur bleibend sauren Reaktion zugefügt. Nach längerem Verweilen der Gallertstückchen in dem so angesäuerten Wasser trat Schrumpfung ein und sie nahmen ein opakes Aussehen an. Nach nochmaligem Wechsel der salzsauren Waschflüssigkeit wurde durch Bestimmung des Trockenrückstandes in einer kleinen Portion ermittelt, daß für die nachfolgende Hydrolyse rund 43 g organischer Substanz vorlagen. Um eine unbequeme Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens zu vermeiden, erfolgte der Zusatz der für die Hydrolyse notwendigen Chlorwasserstoffsäure durch Einleiten derselben in gasförmigem Zustande in die gewaschene Gallerte bis zur erfolgten Sättigung. Die Erhitzung wurde hierauf zuerst auf dem Wasserbade und dann am Rückflußkühler über freier Flamme vorgenommen. Alle weiteren Operationen erfolgten in der üblichen, schon oft beschriebenen Weise.

30 g Rohester lieferten bei der fraktionierten Destillation im Vakuum bei 11 mm Druck bis 115° 8 g, von 115—180° 11 g Ester und hinterließen einen Destillationsrückstand von 6 g.

Die hier nicht näher zu schildernde Verarbeitung der gewonnenen Ester und des Rückstandes der Destillation auf Monaminosäuren bestätigte in erster Linie den Befund Panzers über das Vorkommen von Leucin, doch wurde neben diesem auch Alanin und Prolin in der ersten Fraktion (-115°) mit Sicherheit nachgewiesen. Die Bemühungen, Glycin aufzufinden, blieben erfolglos.

0,1410 g des isolierten Leucins (F. = 295°) lieferten bei der Verbrennung 0,1275 g H_2O und 0,2831 g CO_2 .

Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$:	Gefunden:
54,92 % C, 9,99 % H.	54,76 % C, 10,11 % H.

0,1321 g des isolierten Alanins lieferten bei der Verbrennung 0,0946 g H_2O und 0,1965 g CO_2 .

Berechnet für $C_3H_7NO_2$:	Gefunden:
40,42 % C, 7,92 % H.	40,57 % C, 8,01 % H.

0,1666 g des isolierten racemischen Prolinkupfers verloren beim Trocknen im Vakuum bei 100° 0,0187 g H_2O und lieferten hernach beim Verbrennen 0,2230 g CO_2 und 0,0751 g H_2O und 0,0403 g CuO .

Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2O_4Cu + 2H_2O$:

10,99 % H_2O , 41,12 % C, 5,53 % H, 21,80 % Cu.

Gefunden:

11,22 % H_2O , 41,12 % C, 5,68 % H, 21,77 % Cu.

Aus der zweiten Fraktion ($115-180^{\circ}$) konnten Phenylalanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, diese letztere auch aus dem Destillationsrückstande, isoliert und mit Sicherheit identifiziert werden.

0,1505 g des isolierten Phenylalanins lieferten beim Verbrennen 0,0871 g H_2O und 0,3602 g CO_2 .

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$:	Gefunden:
65,41 % C, 6,71 % H.	65,27 % C, 6,47 % H.

0,1830 g der racemischen Asparaginsäure lieferten bei der Verbrennung 0,0889 g H_2O und 0,2418 g CO_2 .

Berechnet für $C_4H_7NO_4$:	Gefunden:
36,08 % C, 5,30 % H.	36,04 % C, 5,43 % H.

0,2368 g Glutaminsäurechlorhydrat lieferten 0,1855 g $AgCl$.

Berechnet für $C_5H_{10}NO_4Cl$:	Gefunden:
19,31 % Cl.	19,37 % Cl.

Ziehen wir weiter die Tatsache in Betracht, daß die durch Waschen mit Wasser und verdünnter Salzsäure gereinigte

Gallerte die Millonsche, sowie auch die Reaktion von E. Rhode positiv gibt, so hätten wir die nachfolgend verzeichneten Körper als Bausteine des Paramucins anzunehmen:

Glykosamin.	Phenylalanin.
(Diaminosäuren in Spuren.)	Asparaginsäure.
Leucin.	Glutaminsäure.
Alanin.	Tyrosin.
Prolin.	Tryptophan.

Ich will hier ausdrücklich bemerken, daß ich es absichtlich vermieden habe, über die Menge der von mir isolierten Monaminosäuren Angaben zu machen, weil derartige Zahlen nur bei Anwendung etwas größerer Mengen von Ausgangsmaterial Anspruch auf einige Genauigkeit machen könnten. Die geringe Materialmenge ist auch die Ursache, warum die Isolierung von Cystin nicht einmal versucht werden konnte. In dieser Beziehung sei nur die Bemerkung gemacht, daß das mir vorgelegene Präparat von Paramucin bleischwärenden Schwefel enthielt.
