

Über Clupeon.

Von

A. Kossel und F. Weiss.

Die Untersuchungen über die einfachsten Proteinstoffe sind zunächst auf das Studium derjenigen Spaltungsprodukte gerichtet worden, welche durch tiefgreifende Hydrolyse gewonnen werden. Nachdem nun bei den Protaminen vom Salmin-typus auf diese Weise die «Bausteine» des Moleküls in qualitativer und quantitativer Hinsicht festgestellt worden sind, handelt es sich jetzt darum, durch einen stufenweisen Abbau die Art der Zusammenfügung dieser Bausteine zu erkennen. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Jahre 1898 von A. Kossel¹⁾ mitgeteilt und haben zur Kenntnis der Protone geführt, welche als Zwischenprodukte zwischen dem ursprünglichen Protamin einerseits und dem Arginin sowie den Amidosäuren andererseits aufgefaßt werden müssen. Die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche von M. Goto²⁾ und H. Pringle³⁾ haben sodann weitere Aufklärungen über diese Produkte geliefert und zu einer von A. Kossel und H. Pringle⁴⁾ näher begründeten Auffassung ihrer Konstitution geführt.

Bisher waren jedoch die Protone nur als amorphe Produkte bekannt, welche in ihren äußeren Eigenschaften denjenigen Substanzen gleichen, die man unter dem Namen der Peptone oder Albumosen zusammenzufassen pflegte. Nunmehr haben wir aber auch krystallisierende Verbindungen dieser Stoffe darstellen können und wir hoffen diese wichtige Körpergruppe dadurch einer schärferen Individualisierung zugänglich zu machen.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXV, S. 174, 1898.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXVII, S. 94, 1902.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 311, 1906.

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 301, 1906.

Als Ausgangsmaterial diente bei unsern Versuchen das Clupein, welches durch dreistündiges Kochen mit 10-volumprozentiger Schwefelsäure in das zugehörige Proton, das «Clupeon», übergeführt wurde.

Wenn man die saure Reaktionsflüssigkeit durch Barytwasser unter Vermeidung eines Überschusses von Schwefelsäure befreit und die verdünnte Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Pikrolonsäure versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, welcher sich bei mikroskopischer Untersuchung als krystallinisch erweist. Er besteht aus knolligen Aggregaten nadel förmiger Krystalle, die im dunkeln Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nicols hell erscheinen. In den hellen Figuren der Knollen erblickt man ein dunkles Kreuz, dessen Richtungen denen der Hauptschnitte parallel sind. Die Krystalle lassen sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Wenn man sie in schwefelsäurehaltigem Wasser suspendiert und mit Äther ausschüttelt, so gelingt es meist ohne Schwierigkeit, die Pikrolonsäure bis auf Spuren zu entfernen. Dampft man nun die Lösung nach Entfernung der Schwefelsäure ein, so erhält man einen Rückstand, welcher die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ablenkt, ebenso wie dies beim Clupeon der Fall ist, welcher ferner die Biuretreaktion ergibt und die Zusammensetzung der Clupeone zeigt. Nur bei einem unten erwähnten Versuch erhielten wir eine optisch inaktive Lösung.

Da das Arginin, wie H. Steudel gezeigt hat, ein schwer lösliches krystallisierendes Pikrolonat bildet, könnte man an die Möglichkeit einer Beimengung dieser Base denken. Daß das Präparat nicht etwa zum größeren Teil aus Arginin bestehen kann, ergibt sich ohne weiteres schon aus der Linksdrehung desselben, denn das aus Clupein erhaltene Arginin ist rechtsdrehend. Zur Prüfung auf eine Beimengung von Arginin führten wir eines der Präparate in das Silbernitratsalz über und versuchten dieses in verschiedener Weise zur Krystallisation zu bringen. Bekanntlich krystallisiert das Argininsilbernitrat sehr leicht, wir konnten aber bei keiner Probe eine Krystallbildung beobachten. Auch gelang es nicht, durch fraktionierte Alkoholfällung des Chlorids eine rechtsdrehende Fraktion

oder eine Substanz von den Eigenschaften des Arginins nachzuweisen.

Ein Teil der Präparate wurde in das Chlorhydrat übergeführt, indem die Krystalle des Pikrolonats zunächst bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Äther ausgeschüttelt wurden. Nach Entfernung der Pikrolonsäure wurde die Schwefelsäure mit Baryt ausgefällt und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure fortgeschafft. Wir führten das Carbonat durch Zusatz von Salzsäure in das Chlorid über und teilten dieses durch Alkohol in eine leichter lösliche und eine leichter fällbare Fraktion. Jede dieser Fraktionen wurde nun der Hydrolyse unterworfen und diente zu einer quantitativen Bestimmung des Arginins (Präp. I und II). Ein anderes Präparat (Präp. III) versuchten wir von etwa beigemengtem Arginin dadurch zu befreien, daß wir die aus dem krystallisierenden Pikrolonat nach Entfernung der Pikrolonsäure erhaltene Lösung mit Phosphorwolframsäure ausfällten. Hierdurch würde sowohl Clupeon wie Arginin niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde nun mit siedendem Alkohol sorgfältig extrahiert. Wir mußten erwarten, daß das etwa vorhandene Argininphosphorwolframat in die alkoholische Lösung übergehen würde. Der in siedendem Alkohol unlösliche Rückstand wurde von Phosphorwolframsäure befreit und sodann ebenso wie die Präparate I und II untersucht. Die Ergebnisse sind die folgenden:

Prozente des Gesamtstickstoffs:

	Präparat I		Präparat II		Präparat III
	Alkohol- lösliche Fraktion	Alkohol- nieder- schlag	Alkohol- lösliche Fraktion	Alkohol- nieder- schlag	
Argininstickstoff	85,57	87,31	83	88	87,6

Vergleicht man diese Zahlen mit den von H. Pringle für Clupeon erhaltenen, so findet man eine nahe Übereinstimmung der höheren Zahlen unserer Versuche. Das Mittel der von Pringle gefundenen Zahlen ist 88. Die Abweichung in den alkohollöslichen Fraktionen der Präparate I und II mag wohl zum Teil auf eine unvollkommene Entfernung der Pikrolonsäure oder auf sekundäre Umsetzung dieser Säure zu beziehen

sein, darauf weist wenigstens die abnorm hohe Zahl für «Huminstickstoff» hin, die bei der Zersetzung dieser Fraktionen gewonnen wurde. Jedenfalls muß man aber aus den gesamten Zahlenergebnissen ebenso wie aus den Reaktionen schließen, daß die untersuchten Präparate aus Clupeon bestanden.

Präparat I war das oben erwähnte optisch inaktive Präparat und zwar erwiesen sich beide Fraktionen als inaktiv.

Ob die analysierten Präparate aus einem chemischen Individuum oder aus einer Mischung mehrerer Clupeone bestehen, läßt sich nach unsern bisherigen Versuchen nicht entscheiden.

Daß das Pikrolonat nicht die einzige krystallisierende Verbindung des Clupeons ist, zeigt die folgende Mitteilung des Herrn Dr. Hirayama,¹⁾ dem es gelungen ist, aus dem krystallisierenden Pikrolonat eine Naphthalinsulfoverbindung des Clupeons in krystallisiertem Zustand darzustellen.

Heidelberg, März 1909.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LIX, S. 285.
