

Über das Verhalten von käuflichem Eieralbumin zu Jodwasserstoffsäure.

Von

Th. Weyl (Berlin).

(Der Redaktion zugegangen am 7. August 1910.)

1. Durch kurze Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von 1,50D auf Eieralbumin bei 75° entsteht, wie im folgenden ausführlicher gezeigt wird, neben leicht löslichen Produkten, deren Untersuchung noch aussteht, ein jodhaltiger Eiweißstoff, die Jodalbose. Sein bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Eieralbumin gebildetes jodwasserstoffsäures Salz löst sich in 98%igem Alkohol¹⁾ und in Aceton. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser, Äther oder essigsäures Äthyl gefällt und durch Eintragen von essigsäurem Kalium ausgesalzen. Die Jodalbose löst sich in kohlensauren oder ätzenden Alkalien, besitzt also Säurecharakter. Aus den alkalischen Lösungen wird sie durch verdünnte Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wird durch starke Essigsäure gelöst. Die essigsäure, mit Wasser verdünnte Lösung wird durch Ferrocyankalium gefällt. Die Biuretprobe versagt, ebenso die Reaktion von Molisch. Aus letzterem Befunde wird auf das Fehlen der Kohlenhydratgruppe zu schließen sein. Auch die Schwefelbleiprobe wird nicht mehr erhalten. Da die alkalischen Lösungen stark gelb gefärbt sind, ließ sich nicht feststellen, ob optische Aktivität vorhanden ist oder fehlt.

Die beiden von mir analysierten Präparate wurden auf verschiedenem Wege erhalten und zeigen eine etwas verschiedene Zusammensetzung. Ich habe die beiden Stoffe daher als Jod-

¹⁾ Es sei hier an die in Alkohol löslichen Chlorhydrate der Peptone erinnert, die Paal (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. XXV, S. 1202 [1892] und Bd. XXVII, S. 1827 [1894]) dargestellt hat.

albose A und B bezeichnet. Die Jodalbosen sind mit dem Jodalbumin von Hofmeister nicht identisch, wie dessen Zusammensetzung (vgl. die Tab. auf S. 238) zeigt. In dieser Tabelle finden sich auch die analytischen Werte für die beiden Jodalbosen.

2. In der Erwartung, der Jodalbose das Halogen leicht entziehen zu können, habe ich in ihre alkoholische Lösung trockenes Ammoniak eingeleitet.¹⁾ Der sofort entstehende Niederschlag erwies sich zwar noch immer als halogenhaltig. Die Reaktion führte aber zu einem um deswillen bemerkenswerten Körper — er möge Apojodalbose heißen —, weil dieser ärmer an Kohlenstoff ist als seine Muttersubstanz. Vgl. die Analysen in der Tabelle auf S. 238. Auch die alkoholische Lösung von Anilin und Pyridin, aber nicht von Strychnin ruft in der alkoholischen Lösung Niederschläge hervor.²⁾ Der Körper besitzt durchaus Eiweißcharakter, wie nachfolgende Reaktionen beweisen. Sie wurden in der schwach ammoniakalischen Lösung des durch Ammoniak aus der alkoholischen Lösung gefällten Körpers angestellt. Verdünnte Essigsäure ruft Niederschlag hervor, der sich in stärkerer Säure wieder auflöst. Der durch Salpetersäure von 1,4 D entstehende Niederschlag ist in der Wärme löslich, erscheint aber wieder beim Erkalten. Durch Essigsäure und Ferrocyankalium erfolgt Niederschlag. Bei Halbsättigung mit Ammonsulfat erfolgt Niederschlag. Molisch und Schwefelbleireaktion waren negativ. Das Jod ist fest gebunden, da es sich erst nachweisen ließ, nachdem der Körper mit konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt worden war.

3. Nachdem durch die Auffindung der Apojodalbose erwiesen war, daß in der Jodalbose ein Teil des Jods sich in festerer Bindung³⁾ befindet, ließ ich auf die alkoholische Lösung der Jodalbose (vgl. oben S. 236) Zinkstaub zunächst in der Kälte,

¹⁾ In einer denkwürdigen Arbeit haben Emil Fischer und Abderhalden. B. XXXIX, S. 756 (1906) in ähnlicher Weise bei der Hydrolyse des Seidensibroins das erste Dipeptid erhalten.

²⁾ Gasförmiges NH_3 erzeugt keine Niederschläge in wässrigen Lösungen von Albumin, in sodaalkalischen Lösungen von Wittes Pepton und von Jodalbose.

³⁾ Vielleicht im Imidazolkern. Vgl. Pauly, B. XLIII, S. 2243 (1910).

darauf auch in der Wärme einwirken. Hierbei wurde ein jodfreies Produkt, die Redalbose, erhalten. Vgl. die Analysen in der untenstehenden Tabelle. Die Redalbose ist in ätzenden und in kohlen-sauren Alkalien leicht löslich und aus diesen Lösungen durch verdünnte Essigsäure fällbar. Sie wird zum Unterschiede von der Jodalbose und der Apojodalbose durch 25%ige Essigsäure nicht gelöst. Durch etwa 20%ige Natronlauge wird sie bei mehrstündigem Stehen in der Kälte unter Abspaltung einer leicht flüchtigen Base, deren Geruch an den unreinen Skatols erinnert, verändert. Die Reaktion von Molisch, die Proben auf Schwefelblei und auf Biuret versagten.

Die Redalbose nähert sich in ihrer Zusammensetzung wieder ihrer Muttersubstanz, dem Eialbumin. Doch ist ihr Stickstoffgehalt um etwa 1% niedriger. Ihre Reaktionen dagegen weichen von der des Eialbumins in wesentlichen Punkten ab. Es fehlen der Redalbose z. B. die Koagulierbarkeit und der bei der Hydrolyse des Albumins auftretende reduzierende Atomkomplex.

Berechnet auf aschfreie Substanz

	Eieralbumin	Jodalalbumin (Hofmeister)	Jodalbosen				Apojodalbose			Redalbose	
			Jodalbose A		Jodalbose B		Praep. I		Praep. II	Praep. I	Praep. II
			a	b	a	b	a	b			
C	52,4—53,3	47,9	52,0	51,8	53,0	52,7	50,6	50,9	51,2	53,4	53,5
H	7,1—7,4	6,6	6,9	6,7	7,3	6,9	6,7	6,7	7,2	7,4	7,6
N	15,0—15,6	14,3	12,5	12,8	13,6	13,8	14,3		13,6 13,8	14,2	14,1
S	1,2—1,6	1,3	1,3		1,8		2,0		1,9	1,5	1,9
J	0	8,9	5,2	5,3	3,6		3,7		3,1	0	(0,7)
O	22,9—24,3	21,0	22,1		20,7		22,7		23,0	23,5	

Versuche.

I. *Jodalbosen*. 25 g Eialbumin (Kahlbaum) werden im Laufe von etwa 20 Minuten unter Turbinieren in kleinen Anteilen in 75 ccm Jodwasserstoffsäure von 1,50 D eingetragen, die sich in bedeckter Schale auf kochendem Wasserbade befinden. Die Temperatur der Jodwasserstoffsäure betrug 75°.

Die entstandene dunkelgefärbte, übelriechende Flüssigkeit läßt man unter Umrühren in 250 ccm Wasser einfließen. Der entstandene Niederschlag wird unter Wasser zerrieben. Nachdem er sich abgesetzt hat, wird die braune wässerige Lösung abgossen und durch frisches Wasser ersetzt. In dieser Weise fährt man fort, bis etwa 2 l Wasser verbraucht sind. Dann saugt man den ockerfarbenen Niederschlag ab. Er wird abgepreßt, zunächst auf Porzellan, dann im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Ausbeute 7,5 g, entsprechend 30% des angewandten Albumins. Der ockergelbe, mit Wasser häufig gewaschene Körper ist in feuchtem Zustande in 98%igem Alkohol zum Teil löslich, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum aber in Alkohol unlöslich.

Jodalbose A: Der noch feuchte, durch Wasser erhaltene ockerfarbene Niederschlag wird unter Erwärmen in 150 ccm 1%iger Sodalösung gelöst, filtriert, mit Wasser auf 750 ccm verdünnt und mit 0,5%iger Essigsäure vorsichtig ausgefällt. Der Niederschlag setzt sich gut ab; er wird zweimal mit Wasser, dem man wenige Tropfen der 0,5%igen Essigsäure zugesetzt hat, dekantiert. Dieser Prozeß der Lösung in Soda und Fällung mit Essigsäure wird nochmals wiederholt. Das schließlich erhaltene rotbraune Sediment wird zweimal mit je 200 ccm 98%igen Alkohols durchgeschüttelt, jedesmal durch Abhebern vom Alkohol befreit und dann im Mörser mit absolutem Alkohol verrieben. Der Alkohol wird abgossen und zuletzt durch wasserfreien Äther ersetzt. Der Niederschlag ist jetzt sandig geworden und läßt sich im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin leicht trocknen. Er bildet zerrieben ein schwach bräunlich gefärbtes Pulver. Die beiden mit dem gleichen, bei 100° getrockneten Präparate angestellten Analysen ergaben folgende, auf aschehaltige Substanz ¹⁾ berechnete Werte:

- a) 0.1996 g: 0,3707 CO₂ und 0,1211 H₂O ²⁾ = 51,63% C und 6,82% H.
 0.1996 g: 0,0014 g Asche = 0,71% Asche. ²⁾
 0.2005 g: 22,4 ccm N (22,5° und 754 mm) = 12,4% N.
 0.1996 g: 0,0180 AgJ = 0,00973 J = 4,9% J.
 0.5995 g (geschm. mit KOH + KNO₃): 0,056 AgJ = 0,03026 J = 5,04% J und (im Filtrate von AgJ) 0,0595 BaSO₄ = 0,00818 S = 1,3% S.

¹⁾ Die Asche stammt fast ausschließlich aus dem als Rührer benutzten Glasstab und aus der Porzellanschale, in der HJ auf Eiweiß eingewirkt hatte.

²⁾ Die mit ²⁾ bezeichneten Analysen hatte Herr Dennstedt die Freundlichkeit, nach seiner vortrefflichen Methode für mich durch Herrn Dr. Klünder ausführen zu lassen.

b) 0,2034 g: 0,3707 CO_2 , 0,1211 H_2O und 0,0002 g Asche = 51,82% C, 6,70% H und 0,10% Asche.¹⁾

0,1400 g: 16,7 ccm N (18,5° und 711 mm) = 12,8% N.

0,2034 g: 0,0200 AgJ = 0,01081 J = 5,3% J.¹⁾

Jodalbose B. Bei nochmaliger Darstellung der Jodalbose A zeigte sich nun, daß der jodhaltige Eiweißkörper, welcher bei Ausfällung der jodwasserstoffhaltigen braunen Flüssigkeit mit Wasser erhalten und noch nicht getrocknet worden war, sich zum großen Teil in Aceton löste. Diese Beobachtung führte zur Darstellung der Jodalbose B. Es wurden also 25 g Eieralbumin in 75 ccm HJ von 1,50 D in der unter Jodalbose A angegebenen Weise eingetragen und der braune Niederschlag, den Wasser in der jodwasserstoffhaltigen Reaktionsflüssigkeit hervorbrachte — er entspricht im wesentlichen der Jodalbose A —, mit 2 l Wasser ausgewaschen, abgepreßt und dann in 200 ccm Aceton bei 45° gelöst. Das mittels häufig gewechselter Papierfilter erhaltene braune Filtrat²⁾ wird verdunstet und der Rückstand in 150 ccm 1%iger Sodalösung unter Erwärmen gelöst. Das Filtrat wurde dann genau, wie unter Jodalbose A geschildert ist (Verdünnen mit Wasser, Ausfällung mit Essigsäure usw.) behandelt. Das schließlich nach dem Trocknen im Vakuum erhaltene Pulver war nach dem Zerreiben fast weiß gefärbt. Ausbeute aus 25 g Albumin etwa 5 g Jodalbose, also 20% des angewandten Albumins. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Werte:

0,4025: 0,0145 Asche³⁾ = 3,6% Asche.

0,692 (verschmolzen mit $\text{KOH} + \text{KNO}_3$): 0,044 g AgJ = 3,5% J und 0,0862 g BaSO_4 = 1,7% S.

0,5175: 60,2 ccm N (22° und 769 mm) = 13,1% N.

0,1074: 0,2018 CO_2 = 51,2% C und 0,0678 H_2O = 7,01% H.

0,1048: 0,1956 CO_2 = 50,88% C und 0,0630 H_2O = 6,67% H.

Apojodalbose: 25 g Eieralbumin (Kahlbaum) wurden, wie oben S. 238 unter Jodalbose angegeben, mit 75 ccm HJ von 1,50 D verarbeitet. Der noch feuchte, durch Wasser in der Reaktionsflüssigkeit erhaltene und durch 1,5 l Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde noch feucht mit 250 ccm 98%igen Alkohols übergossen und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Die braune alkoholische Lösung wurde dann abge-

¹⁾ Die mit ¹⁾ bezeichneten Analysen hatte Herr Dennstedt die Freundlichkeit, nach seiner vortrefflichen Methode für mich durch Herrn Dr. Klünder ausführen zu lassen.

²⁾ Es bleibt etwa $\frac{1}{3}$ des braunen Niederschlages ungelöst zurück.

³⁾ Die Asche stammt fast ausschließlich aus dem als Rührer benutzten Glasstabe und der Porzellanschale, in welcher die Einwirkung von HJ auf Eiweiß erfolgt war.

hebert, filtriert und unter äußerer Kühlung mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Es entstand sofort ein weißer flockiger Niederschlag, der sich gut zusammenballt und aus regelmäßigen Kugeln besteht. Er besitzt also ein krystallinisches Aussehen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wurde abgehert und durch 150 ccm 98%igen Alkohols ersetzt. Dann wurde nochmals unter äußerer Kühlung gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Niederschlag und ammoniakalische Flüssigkeit wurden auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat. Nachdem die ammoniakalische Flüssigkeit abgehert ist, wird der Niederschlag abgesaugt, mit absolutem Alkohol, der mit gasförmigem Ammoniak gesättigt ist, ausgewaschen und nach dem Abpressen in $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge gelöst. Die auf 250 ccm mit Wasser verdünnte Lösung wird nach der Filtration mit $\frac{1}{10}$ norm. Essigsäure vorsichtig ausgefällt. Der flockig ausfallende Körper wird nach dem Absitzen zweimal mit essigsauerm Wasser dekantiert, wiederum in der Natronlauge von angegebener Konzentration gelöst und mit $\frac{1}{10}$ norm. Essigsäure vorsichtig ausgefällt. Der Niederschlag wird mehrfach mit essigsauerm Wasser dekantiert und durch Alkohol, zuletzt mit Äther, wie dieses oben S. 239 angegeben wurde, behandelt. Die über Schwefelsäure, Natronkalk und Paraffin getrocknete Substanz läßt sich leicht zu einem weißen Pulver zerreiben, das für die Analyse bei 100° getrocknet wurde. Ausbeute aus 25 g Eieralbumin 0,75 g Apojodalbose, entspr. 3%.

Er wurden zwei Präparate verschiedener Darstellung analysiert, die beide bei 100° getrocknet waren.

Präparat I. 0,4725 g : 0,0010 g Asche = 0,21% Asche.

0,5325 g (geschm. mit KOH + KNO_3) : 0,0365 AgJ = 3,7% J
und 0,0790 g BaSO_4 = 2,03% S.

0,1176 g : 15,5 ccm N (18° und 714 mm) = 14,3% N.

0,1546 g : 0,2837 g CO_2 = 50,5% C und 0,0921 g H_2O = 6,6% H.

0,1048 g : 0,1956 CO_2 = 50,8 C und 0,0630 g H_2O = 6,67% H.

Präparat II. 0,1956 g : 23,6 ccm N (20° und 761 mm) = 13,8% N.

0,293 g : 33,9 ccm N (18° und 773 mm) = 13,6% N.

0,1653 g : 0,3097 g CO_2 = 51,09% C. H_2O Bestimmung verloren.

0,1259 g : 0,2365 CO_2 = 51,22% C und 0,0820 g H_2O = 7,22% H.

0,7035 g : 0,041 g AgJ = 3,14% J (Kalkmethode). Keine Asche.

Redalbose: Die nach S. 239 erhaltene braune alkoholische Lösung der Jodalbose bleibt zunächst in der Kälte 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Sie ist dann nahezu farblos geworden. Nun fügt man nochmals Zinkstaub hinzu und digeriert die Lösung auf dem Wasserbade etwa 5 Stunden lang.¹⁾ Nach völligem Erkalten wird abgesaugt und mit 95%igem Alkohol mehrmals nachgewaschen. Dann verteilt man den vom Filter genommenen Niederschlag in $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge und erhält nach mehrmaligem Umschütteln eine leicht filtrierende Lösung. Sie setzt nach 24 stündigem Stehen in der Kälte nochmals einen flockigen Niederschlag ab, von dem sie durch Filtration befreit wird. Dann verdünnt man die alkalische Lösung (200 ccm) mit Wasser auf einen halben Liter und fällt sie mit $\frac{1}{10}$ norm. Essigsäure vorsichtig aus. Wie oben S. 239 unter Jodalbose angegeben ist, wird der Niederschlag dekantiert, Lösung und Fällung wiederholt und schließlich durch Behandlung mit Alkohol²⁾ und Äther nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, Natronkalk und Äther eine Masse erhalten, die sich leicht durch Zerreiben in ein fast weißes Pulver verwandeln läßt. Es wurde für die Analyse bei 100° getrocknet. Ausbeute: 11,5 g Redalbose aus 150 g Eieralbumin, also 7,7 %.

a) 0,8795 g : 0,0230 Asche (ZnO) = 0,01846 Zn = 2,1 % Zn.

1,331 g (geschm. mit KOH + KNO₃) : 0,1450 BaSO₄ = 1,49 % S.

0,2594 g : 33,3 ccm N (18° und 711 mm) = 13,9 % N.

0,1479 g : 0,2829 CO₂ und 0,0966 g H₂O = 52,16 % C und 7,25 % H.

b) 0,3020 g : 0,0070 Asche (ZnO) = 0,0056 Zn = 1,8 % Zn.

0,168 g : 20,49 ccm N (22,8° und 764 mm) = 13,8 % N.

0,5402 g (geschm. mit KOH + KNO₃) : 0,0070 g AgJ = 0,69 % J und
0,0775 g BaSO₄ = 1,9 % S.

0,1968 g : 0,3779 CO₂ und 0,1313 H₂O = 52,3 % C und 7,4 % H.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule
Charlottenburg.

¹⁾ Bei Präparat II war das Erwärmen mit Zinkstaub unterlassen und daher ein noch etwas jodhaltiges Produkt erhalten worden.

²⁾ Hierbei treten Verluste ein, da die frisch gefällte Redalbose in Alkohol etwas löslich ist.