

Über Oxyprotosulfonsäure. (Vorläufige Mitteilung.)

Von

J. Buraczewski und L. Krauze.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der k. k. Staats-
gewerbeschule in Krakau.)

(Der Redaktion zugegangen am 6. Februar 1911.)

Die von Maly¹⁾ zuerst dargestellte Oxyprotosulfonsäure, die von ihm als eine einheitliche Substanz mit ungespaltenem Eiweißmolekül angesehen wurde, ist später zum Gegenstand der Untersuchungen vieler Forscher geworden. St. Bondzynski und L. Zoja²⁾ wiederholten die Malysche Arbeit mit krySTALLISIERTEM Eiweiß. Später beschäftigten sich Bernert³⁾ und Schulz⁴⁾ mit der genannten Säure in verschiedener Richtung. R. Bernert betrachtet die Säure auf Grund der fraktionierten Krystallisation mit Ammonsulfat als ein Gemisch von wenigstens zwei verschiedenen Säuren.

Wir haben bei Gelegenheit einer Arbeit über Eiweißkörper, die den ersten von uns mit einem anderen Herrn zur Zeit beschäftigt, festgestellt, daß die Oxyprotosulfonsäure, aus verschiedenen Eiweißkörpern nach der Malyschen Methode dargestellt, sich sehr leicht in zwei, wenn nicht drei, ganz verschiedene Komponenten von ausgeprägt saurem Charakter zerlegt werden kann.

Unser Verfahren ist folgendes: Das fein zerriebene lufttrockene Produkt kochen wir längere Zeit am Rückflußkühler mit Eisessig: ein beträchtlicher Teil der angewandten Menge

¹⁾ Monatshefte f. Chem., Bd. VI, S. 107 (1885); Bd. IX, S. 258 (1888); Bd. X, S. 26 (1889).

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XIX, S. 225 (1894).

³⁾ Ibid., Bd. XXVI, S. 272 (1898).

⁴⁾ Ibid., Bd. XXIX, S. 86 (1899).

löst sich dabei in Eisessig auf, während ein anderer Teil auch bei sehr langem Kochen ungelöst bleibt. Es wurde heiß filtriert (Filtrat I). Der ungelöste Rückstand mit einer neuen Portion Eisessig gekocht und in ein anderes Gefäß filtriert (Filtrat II). Aus dem ersten Filtrat scheidet sich beim Erkalten, falls Oxyprotosulfonsäure aus Eier- resp. Serumalbumin in beschriebener Weise mit Eisessig behandelt wurde, ein ziemlich reichlicher Niederschlag (B) ab, der beim Aufkochen der Flüssigkeit sich wiederum vollständig klar auflöst, beim Erkalten aber sich von neuem abscheidet: bei der Oxyprotosulfonsäure aus Casein scheidet sich beim Erkalten des Eisessigfiltrates kein Niederschlag ab. In dem Filtrate II haben wir keinesfalls die Abscheidung eines Niederschlages beim Erkalten beobachten können. Nach dem Abfiltrieren der Niederschläge, welche sich aus den Eisessiglösungen der Oxyprotosulfonsäure (aus Eier- resp. Serumalbumin) beim Erkalten abscheiden, haben wir diese Filtrate (das Filtrat der Caseinoxypotosulfonsäure direkt) mit viel Äther versetzt. Wir erhielten dabei reichliche, weiße und flockige Niederschläge (C). Der in Eisessig unlösliche Rückstand (A) wurde zuerst mit heißem Eisessig, dann mit Äther gewaschen, der Niederschlag B mit kaltem Eisessig, da er von heißem leicht aufgelöst wird, und später mit Äther, der Niederschlag C mit Äther gut durchgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure unter Evakuieren getrocknet.

Es ist zu bemerken, daß die Niederschläge B und C, besonders aber C, falls die Essigsäure nicht vollständig mit Äther abgewaschen wird, beim Abdunsten des Äthers zur Gallerte erstarren, später aber in einer hornartigen Masse vertrocknen, was freilich mit ihrer Löslichkeit in Essigsäure im Zusammenhange steht.

Die drei erhaltenen Niederschläge, von denen der erste jedenfalls, die zwei folgenden aber nur nach gründlichem Durchwaschen mit Äther feinpulvrig erhalten werden, verhalten sich völlig analog der ursprünglichen Oxyprotosulfonsäure: sie lösen sich sehr leicht in verdünnten Natriumacetat- und Natriumcarbonatlösungen: aus diesen Lösungen fällt Salzsäure in allen Fällen reichliche reinweiße Niederschläge. Der erste von diesen

Körpern ist, wie zu erwarten, in Eisessig unlöslich, die zwei folgenden aber lösen sich in demselben beim Erwärmen vollständig auf.

Beim Versetzen des Filtrates II mit Äther erhielten wir nur schwache Opalescenz, aber keinen merkbaren Niederschlag.

Wir haben die aus Caseinoxypotosulfonsäure stammenden Körper analysiert und folgende Resultate erhalten.¹⁾

I. Körper A (unlöslich in Essigsäure):

0,1502 g Substanz gaben 0,2582 g CO₂ und 0,0979 g H₂O.

daraus C = 46,88% und H = 7,29%.

0,1619 g Substanz gaben 19,5 ccm Stickstoff bei t = 20° C. und b = 752 mm Hg.

also N = 13,58%.

Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff ist in diesem Falle = 3,44.

II. Körper C (leicht löslich in Essigsäure).

0,1298 g Substanz gaben 0,2353 g CO₂ und 0,1008 g H₂O.

d. h. C = 49,44% und H = 8,69%.

0,0920 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei t = 21° C. und b = 758 mm Hg,

also N = 14,74%.

Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff ist also hier 3,35.

Die letzten Zahlen 3,44 und 3,35, welche das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff in den analysierten Körpern zeigen, stimmen ganz gut mit der diesbezüglichen Zahl des Caseins selbst, welche zu 3,38 (nach Hammarsten) bestimmt ist. Es wäre dann zu schließen, daß die beiden Körper, obwohl vollständig voneinander — was das Lösungsvermögen in Essigsäure und prozentische Zusammensetzung anbetrifft — verschieden, in der Richtung Analogie zeigen, daß beide ein ungespaltenes Eiweißmolekül enthalten. Wir werden bis auf weiteres die Frage als ungelöst betrachten, ob der dritte Körper B,

¹⁾ Die Analysen wurden mit im Exsikkator über Schwefelsäure getrockneten Substanzen ausgeführt. Wir geben dieselben vorläufig mit Vorbehalt an, da die entsprechenden Zahlen beim gründlichen Trocknen etwas anders ausfallen könnten. Es handelte sich hauptsächlich für uns um das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff.

der beim Behandeln der aus Eier- resp. Serumalbumin erhaltenen Oxyprotosulfonsäure mit heißer Essigsäure aus der Lösung beim Erkalten derselben herausfällt, wirklich ein besonderer Bestandteil der ursprünglichen Oxyprotosulfonsäure sei, oder er mit dem Körper C identisch ist (was jedoch wenig wahrscheinlich erscheint) und nur infolge der Übersättigung der Lösung herausfällt.

Die von uns bis dahin erhaltenen Resultate lassen sich kurz folgendermaßen formulieren:

1. Die Oxyprotosulfonsäure aus Eier-, Serumalbumin und Casein läßt sich durch Behandeln mit kochender absoluter Essigsäure in verschiedene Körper von saurem Charakter scharf trennen:

a) den in Essigsäure unlöslichen — wir werden ihn α -Oxyprotosulfonsäure nennen,

b) den in Essigsäure löslichen, durch Äther oder Wasser fällbaren Teil — welchen wir β -Oxyprotosulfonsäure nennen werden.

2. Im Falle der Oxyprotosulfonsäure aus Eier- oder Serumalbumin fällt beim Erkalten der essigsäuren Lösung ein saurer Körper heraus, den wir vorläufig nicht näher bezeichnen wollen.

3. Aus dem Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff in den aus Casein erhaltenen α - und β -Oxyprotosulfonsäuren wäre zu schließen, was auch Maly vermutet hatte, daß das Eiweißmolekül wesentlich ungespaltet geblieben ist.

Die Untersuchung wird von uns in jeder Richtung weiter fortgesetzt.