

Über das Keratin der weißen Menschenhaare.

Von

Dr. Hans Buchtala.

(Aus dem Institute für medizinische Chemie der Universität Graz. Vorstand:
Hofrat K. B. Hofmann.)

(Der Redaktion zugegangen am 24. April 1913.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß sich die Menschenhaare unter den verschiedenartigen Keratingebilden durch ihren besonders hohen Schwefel- und Cystingehalt auszeichnen. Um zu erfahren, in welchem Mengenverhältnis die übrigen Aminosäuren an dem Bau dieses Keratins beteiligt sind, führte ich eine Hydrolyse mit weißen Menschenhaaren durch. Bisher liegen nur Bestimmungen über die Menge des Cystins und eine ältere Angabe über die der Glutaminsäure vor.¹⁾

Bestimmung des Schwefel-, Cystin- und Tyrosin- gehaltes.

0,7434 g des Materials lieferten nach erfolgter Oxydation mit Natriumhydroxyd und Salpeter und schließlicher Ausfällung der gebildeten Schwefelsäure mit Baryumchlorid 0,3058 g Baryumsulfat.

Daraus berechnet sich ein Schwefelgehalt von 5,70%.

Zur Darstellung des Cystins und Tyrosins wurden 20 g der Haare mit 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser zehn Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Schwefelsäure wurde hierauf mit Barytwasser soweit ausgefällt, daß die Lösung ganz schwach sauer blieb, und der entstandene Baryumsulfatniederschlag solange gewaschen, bis sich das Waschwasser mit Millon's Reagens beim Kochen nicht rötete.

¹⁾ Horbaczewski, Sitzungsber. d. Wiener Akad., 2. Abt., S. 80, 1879.

Das Filtrat von dem Niederschlage wurde mitsamt den Waschwässern stark eingeengt, mit Ammoniak gerade alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure angesäuert. Durch fraktionierte Krystallisationen gelang es, das Cystin, welches zuerst ausfiel, von dem Tyrosin zu trennen. Schließlich wurden die noch etwas verunreinigten Produkte aus ammoniakalischer Lösung in reinem Zustande isoliert. Vom Cystin, das in schönen großen sechsseitigen Tafeln krystallisierte, wurden 2,31 g erhalten, während das Tyrosin in Nadeln in einer Menge von 0,66 g ausfiel. Das Cystin zeigte intensive Schwefelbleireaktion, desgleichen war auch die Reaktion auf das Tyrosin mit Millons Reagens unzweideutig.

Hydrolyse der Haare mit Salzsäure.

80 g des gereinigten lufttrocknen Materials wurden mit 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure und ebensoviel Wasser sechs Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Schon am zweiten Tage konnte ein Entweichen von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden, der in einer vorgelegten Bleiacetatlösung aufgefangen wurde. Nach dem Abfiltrieren des Hydrolysates verblieb ein Rückstand von Melaninsubstanzen in einer Gewichtsmenge von bloß 1,7 g. Die salzsaure Lösung wurde im Vakuum bis zur Sirupdicke eingeengt und nach dem Auflösen in 500 ccm absoluten Alkohols der Veresterung unterworfen. Beim Auskühlen schied sich ein Niederschlag im Gewichte von 3,5 g ab, der ein Gemenge von Cystinesterchlorhydrat und Ammoniumchlorid vorstellte. Von letzterem wurden 0,8 g rein erhalten, nachdem das Cystin aus der wässrigen Lösung des Gemenges zum größeren Teile ausgefallen war. Das Cystinesterchlorhydrat ist in wässriger Lösung sehr unbeständig und unterliegt bereits in der Kälte leicht der Verseifung. Die Ester der übrigen Aminosäuren wurden nach dem Abdestillieren des Salzsäurealkohols mit Natronlauge unter Zusatz von Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt. Die Ausbeute an Rohestern betrug 90 g. Bei der Destillation derselben unter einem Druck von 11 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

| | | | |
|---------------------------|------|-----------|------|
| 1. Fraktion bis | 60° | | 13 g |
| 2. » | 80° | | 7 » |
| 3. » | 100° | | 10 » |
| 4. » | 123° | | 6 » |
| 5. » | 180° | | 11 » |
| 6. Destillationsrückstand | | | 15 » |

Die Isolierung und Identifizierung der einzelnen Aminosäuren erfolgte in der bekannten Weise, die erhaltenen Mengen sowie die Analysenresultate sind in Nachstehendem ersichtlich.

Glykokoll: 7,3 g. F. = 240°.

Dasselbe wurde aus der ersten, zweiten und dritten Fraktion gewonnen.

Alanin: 5,5 g. F = 296°.

16,95 mg lieferten 2,24 ccm N; p = 738 mm, t = 17° C.

| | |
|------------------------------|-----------|
| Berechnet für $C_3H_7NO_2$: | Gefunden: |
| 15,74% N. | 15,11% N. |

Leucin: 9,7 g. F. = 296°.

19,07 mg lieferten 1,81 ccm N; p = 738 mm, t = 19° C.

| | |
|---------------------------------|-----------|
| Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$: | Gefunden: |
| 10,69% N. | 10,77% N. |

Phenylalanin: 0,5 g. F. = 263°.

10,5 mg lieferten 0,80 ccm N; p = 728 mm, t = 19° C.

| | |
|---------------------------------|-----------|
| Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$: | Gefunden: |
| 8,49% N. | 8,53% N. |

Glutaminsäure. Diese Aminosäure wurde als Chlorhydrat sowohl aus der fünften Fraktion in einer Menge von 2,5 g als auch aus dem Destillationsrückstand in einer Menge von 5,5 g gewonnen. Das Chlorhydrat hatte einen Schmelzpunkt von 197°.

0,0520 g enthielten 10,1 mg Chlor.

| | |
|-----------------------------------|------------|
| Berechnet für $C_5H_{10}NO_4Cl$: | Gefunden: |
| 19,31% Cl. | 19,42% Cl. |

Übersicht der Resultate:

| | |
|------------------------|--------|
| Glykokoll | 9,12% |
| Alanin | 6,88% |
| Leucin | 12,12% |
| Glutaminsäure. | 8,00% |
| Phenylalanin | 0,62% |
| Tyrosin | 3,30% |
| Cystin | 11,55% |

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, daß die Menschenhaare die Keratine anderer Säugetiere nicht bloß im Cystingehalt um ein beträchtliches übertreffen, sondern daß auch das Glykokoll und Alanin in ansehnlicher Menge darin vertreten ist. Die Menge der übrigen hier nicht besonders erwähnten Aminosäuren stellt ungefähr den Durchschnitt wie bei den andern Keratinen dar. Valin, welches in der Tabelle nicht verzeichnet ist, wurde zwar gefunden, doch war die Menge desselben recht gering. Sein Schmelzpunkt betrug 305° C.

Von allen bisher untersuchten Tierhaaren zeigt die Schafwolle in bezug auf ihre Spaltungsprodukte mit den untersuchten Menschenhaaren die größte Ähnlichkeit; sie unterscheidet sich von ihnen nur durch die sehr geringe Menge von Glykokoll, worin sie vom Menschenhaar um das 16fache übertroffen wird.