

# Beiträge zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile des getrockneten Kabeljau (*Gadus Brandtii*).

Von

K. Yoshimura und M. Kanai.

(Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule zu Kagoshima,  
Japan.)

(Der Redaktion zugegangen am 28. Oktober 1913.)

Das von uns untersuchte Material hatte folgende quantitative Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	16,89%
Trockensubstanz . . . . .	83,11%
In 100 Teilen Trockensubstanz:	
Gesamtstickstoff . . . . .	18,332
Eiweißstickstoff . . . . .	14,601
Ammoniakstickstoff . . . . .	0,401
Nicht-Eiweißstickstoff . . . . .	3,331
Gesamtphosphorsäure ( $P_2O_5$ ) . . . . .	2,805
Phosphorsäure als Lecithin . . . . .	0,036
Gesamtstickstoff als 100:	
Eiweißstickstoff . . . . .	79,64
Ammoniakstickstoff . . . . .	2,19
Nicht-Eiweißstickstoff . . . . .	18,17

## Experimenteller Teil.

1 kg zerkleinerte Probe wurde mit heißem Wasser (ca. 100 l) extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Tanninlösung gefällt. Das Filtrat vom Tanninniederschlag wurde bis auf ca. 4 l eingeeengt, das überschüssige Tannin durch Barytwasser und der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt. Zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure wurde das Filtrat mit Bleioxyd versetzt; der so erhaltene Bleioxydniederschlag enthielt Methylguanidin (siehe unten).

Das schwach alkalische Filtrat vom Bleioxydniederschlag wurde auf ein kleines Volumen eingedunstet, wobei sich weiße Krystalle in reichlicher Menge ausschieden, welche größtenteils aus anorganischen Salzen bestanden.

Zur Beseitigung der anorganischen Salze wurden die Krystalle mit heißem Methylalkohol behandelt, wobei ca. 13 g anorganische Salze unlöslich blieben.

Der in Methylalkohol lösliche Teil wurde nach Vertreiben des Alkohols in das salzsaure Salz umgewandelt; die Ausbeute betrug 0,9 g.

Das Pikrat: Ein Teil des salzsauren Salzes wurde in das Pikrat umgewandelt; es bestand aus glänzenden gelben Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren; im Kapillarrohre erhitzt schmolz es bei  $209-210^{\circ}$  (unkorr.) unter Zersetzung.

Das Chloraurat: Das aus einem Teil des salzsauren Salzes dargestellte Chloraurat bildete gelbe Tafeln, welche im Schmelzröhrchen sich bei  $164^{\circ}$  zersetzten.

Für die Analyse wurde das Präparat unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0,1602 g Substanz gaben 0,0704 g Gold.

Für Kreatininchloraurat ( $C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )

Berechnet:	Gefunden:
43,51% Au.	43,94% Au.

Die Mutterlauge der Krystalle wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das ausgefällte Bleisulfat durch Filtrieren beseitigt.

Das neue Filtrat wurde mit 20%iger Silbernitratlösung versetzt, wobei ein brauner Silberniederschlag (a) entstand, welcher nach 24 Stunden abgesaugt wurde. Das Filtrat vom Silberniederschlag (a) wurde noch weiter mit Silbernitrat sowie überschüssigem gesättigtem Barytwasser behandelt, wobei sich sofort ein brauner Silberniederschlag (b) ausschied.

Der Silberniederschlag (a). Der Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem Filtrat vom Schwefelsilber das Chlorid dargestellt. Die Ausbeute an Chlorid betrug 0,5 g.

Zur Identifizierung wurde das Pikrat und das Chloraurat aus dem Chlorid dargestellt und untersucht. Alle diese Präparate waren mit den aus reinem Kreatinin dargestellten vollständig identisch.

Der Silberniederschlag (b). Der Silberniederschlag wurde durch Salzsäure zersetzt, als Verunreinigung enthaltender Baryt, durch Schwefelsäure quantitativ entfernt und dann in das Chlorid übergeführt.

Die Ausbeute an Chlorid betrug nur 0,1 g. Das aus dem Chlorid dargestellte Pikrat bildete blaßgelbe Nadeln, die bei

schnellem Erhitzen bei 242—246° unter Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute war so gering, daß wir das Salz nicht weiter untersuchen konnten.

Der Phosphorwolframsäureniederschlag.

Das Filtrat des Silberniederschlags (b) wurde durch Salzsäure vom Silber und durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, wieder mit Schwefelsäure solange versetzt, bis die Lösung etwa 5%ig war, und dann mit Phosphorwolframsäure gefällt.

Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde in bekannter Weise mit Baryt zerlegt. Die so erhaltene Basenlösung wurde unter vermindertem Druck stark eingeengt und im Vakuumexsikkator einige Tage stehen gelassen, wobei sich aber nichts ausschied. Das Chlorid (Sirup) wurde nach dem Austrocknen im Exsikkator mit absolutem Alkohol aufgenommen, wobei unlösliche anorganische Salze abgetrennt wurden; die alkoholische Lösung wurde mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt.

Die Quecksilberfällung: Nach einigen Tagen wurde die Fällung abgesaugt und mit alkoholischer Sublimatlösung ausgewaschen, dann in heißem Wasser aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde stark eingeengt und im Vakuumexsikkator stehen gelassen, wobei sich farblose Krystalle ausschieden. Durch wiederholtes Aufnehmen mit absolutem Alkohol wurden lösliche und unlösliche Teile voneinander getrennt.

Das im Alkohol unlösliche Chlorid: die Ausbeute betrug nur 0,3 g.

Das Chloraurat: Das aus einem Teil des Chlorides dargestellte Chloraurat bildete hellgelbe Blättchen, die im Schmelzröhrchen bei 235—240° unter Zersetzung schmolzen.

Für die Analyse wurde das Aurat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,2058 g Substanz gaben 0,0894 g Gold.  
Für Betainchloraurat ( $C_5H_{12}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )

Berechnet:  
43,13% Au.

Gefunden:  
43,44% Au.

Das Pikrat: Mit einem Teile des Chlorides wurde das Pikrat dargestellt. Das Pikrat bildete gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $183^{\circ}$ , die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwer löslich waren.

Das in Alkohol lösliche Chlorid: Da das Chlorid nicht krystallisierte, wurde es mit alkoholischer Platinchloridlösung gefällt, das erhaltene Platinat durch Schwefelwasserstoff zersetzt und dann wieder ins Chloraurat übergeführt, das im Schmelzröhrchen bei  $145-148^{\circ}$  schmolz und sich bei  $218-219^{\circ}$  zersetzte.

0,1709 g des Chloraurats gaben 0,0634 g Gold,  
entsprechend 37,09% Au.

Die Menge war leider sehr gering, so daß es nicht möglich war, eine genauere Beschreibung der Substanz zu geben.

Die Mutterlauge des Quecksilberniederschlags wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, stark eingengt, dann im Vakuumexsikkator stehen gelassen, wobei sich geringe Mengen der Krystalle ausschieden, welche durch Behandlung mit Alkohol in 2 Teile getrennt wurden.

Der in Alkohol unlösliche Teil war Betainchlorid und der lösliche Teil bestand aus Kreatininchlorid.

Das Betain wurde als Pikrat und als Chloraurat identifiziert. Das Pikrat bildete gelbe Nadeln und schmolz bei  $183^{\circ}$ .

Das Chloraurat krystallisierte in stark glänzenden Blättchen, die bei  $260^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen und 44,31% Au enthielten.

Der Bleioxydniederschlag.

Wie oben schon erwähnt, wurde der wässerige Extrakt des Materials mit Tannin gereinigt, das überschüssige Tannin durch Baryt, der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt. In das Filtrat vom Baryumsulfat wurde Bleioxyd im Überschuß eingetragen, wobei sich Bleisulfat, in dem etwas stickstoffhaltige Verbindungen enthalten waren, in reichlicher Menge ausschied.

Dieser Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff und durch Baryt vom Blei, Schwefelsäure und Tannin befreit, das

Filtrat, nach Entfernen des Baryts durch Kohlensäure, im Vakuum stark eingeengt und dann ins Chlorid übergeführt.

Das Pikrat. Mit einem Teil des Chlorides wurde das Pikrat dargestellt; das Pikrat bildete gelbe kurze Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich waren und im Kapillarrohr bei 194—195° unter Zersetzung schmolzen.

Das Chloraurat. Das Chloraurat bestand aus monoklinen Krystallen, die in Wasser und in Alkohol schwer löslich waren. Im Kapillarrohr erhitzt, schmolz es bei 165—166° unter Zersetzung.

Für die Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1317 g Substanz gaben 0,0628 g Gold.

Für Methylguanidinchloraurat ( $C_2H_7N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )

Berechnet:

Gefunden:

47,74% Au.

47,73% Au.

### Isolierung des Taurins und der Monoaminosäuren.

Die Mutterlauge des Phosphorwolframsäureniederschlags wurde durch Baryt von Schwefelsäure und von Phosphorwolframsäure befreit, der überschüssige Baryt mittels Schwefelsäure quantitativ entfernt, dann im Vakuum zum Sirup eingeengt. Der Sirup wurde wiederholt mit absolutem Alkohol abdestilliert, zuletzt mit dem mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol versetzt und wieder mit Salzsäuregas gesättigt, wobei sich allmählich Krystalle auszuscheiden begannen.

Dann wurde im Eisschrank 24 Stunden stehen gelassen; es schieden sich 13 g Krystalle aus.

Beim Umkrystallisieren bildeten sie große Prismen, die in Wasser leicht, aber in Alkohol sehr wenig löslich waren; die wässrige Lösung reagierte neutral.

Mit Goldchlorid, Pikrinsäure, sowie Phosphorwolframsäure wurden keine Salze erhalten.

Das Präparat wurde im Vakuum bei 100° getrocknet und analysiert.

0,2590 g Substanz gaben 0,0299 g N.

Für Taurin ( $C_2H_7NSO_3$ )

Berechnet:

Gefunden:

11,20% N.

11,54% N.

Die Mutterlauge vom Taurin wurde nach der Estermethode von E. Fischer verarbeitet. Die freien Ester wurden bei der fraktionierten Destillation unter einem Druck von 12 mm destilliert und folgende Fraktionen aufgefangen:

	Estermenge
1. Fraktion bis 80° . . . . .	1,2 g
2. „ 80—95° . . . . .	0,5 „
3. „ 95—185° . . . . .	1,1 „

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

Fraktion I und II wurden vereinigt und mit Wasser am Rückflußkühler zur Verseifung solange gekocht, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Beim Verdampfen lieferte die Flüssigkeit reines Alanin 0,5 g.

Es schmolz bei 261—262° unter Zersetzung.

Das Kupfersalz des Alanins. Es bildete tiefblaue Blättchen, die in Wasser leicht löslich, aber in Alkohol unlöslich waren. Das Kupfersalz schmolz bei 241—243° unter Zersetzung.

0,1210 g Substanz gaben 0,03196 g Kupfer.

Für Alaninkupfer  $[(C_3H_6NO)_2Cu]$

Berechnet:	Gefunden:
26,52% Cu.	26,41% Cu.

Fraktion III wurde mit Barytwasser verseift und auf Glutaminsäure und Asparaginsäure untersucht, aber es gelang uns nur, Glutaminsäure als Kupfersalz zu isolieren.

0,1035 g Substanz gaben 0,03133 g Kupfer.

Für glutaminsaures Kupfer  $(C_5H_7NO_4Cu)$ :

Berechnet:	Gefunden:
30,49% Cu.	30,27% Cu.

### Übersicht der Resultate:

Aus 1 kg lufttrockenem Kabeljau wurden isoliert:

Kreatinin . . . . .	1,40 g
Betain (als Chlorid) . . . . .	0,44 „
Methylguanidin (als Pikrat) . . . . .	0,70 „
Taurin . . . . .	13,00 „
Alanin . . . . .	0,50 „
Glutaminsäure . . . . .	wenig
Kreatin . . . . .	nicht gefunden
Cholin . . . . .	„ „