

Hydrolyse des Jodeignatriums.

Von
Adolf Oswald.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums
in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 26. April 1911.)

Nachdem ich aus zwei Jodeiweißpräparaten des Handels, dem Jodalbacid und dem Jodglidin, 3,5-Dijodtyrosin habe isolieren können,¹⁾ war es für den weiteren Ausbau der Eiweißchemie von Interesse, festzustellen, ob auch noch andere Jodeiweißpräparate die erwähnte Jodaminosäure bei der tiefen Hydrolyse abspalteten. Ich wählte zu den ferneren Versuchen das Jodeignatrium, ein von der Chemischen Fabrik Helfenberg in Sachsen aus Eiereiweiß hergestelltes Jodeiweißpräparat, das den Angaben der Firma zufolge ca. 15% Jod enthält. Ich bin der Firma zu Dank verpflichtet für die Überlassung der notwendigen Menge des Präparates, welchen Dank ich auch an dieser Stelle abstaten möchte.

Die Wahl des Jodeignatriums hatte ein besonderes Interesse, weil seinerzeit Mosse und Neuberg²⁾ bei der Verfütterung dieses Präparates an Kaninchen und Hunde aus dem Blut und dem Harn der Tiere o-Jodbenzoesäure bezw. o-Jodhippursäure haben darstellen können. Es mußte somit im Jodeignatrium eine Atomgruppierung vorkommen, welche im Organismus in die o-Jodbenzoesäure überging. Diese selbst scheint darin nicht präformiert zu sein, da die erwähnten Autoren sie bei der totalen Hydrolyse des Präparates nicht haben auffinden können. Die Eigenschaft, im tierischen Organismus

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LXX, S. 310 (1911), u. Bd. LXXI, S. 200 (1911).

²⁾ M. Mosse und Neuberg, Über den physiologischen Abbau von Jodalbamin. Diese Zeitschrift, Bd. XXXVIII, S. 419 (1903).

die Bildung von Jodbenzoesäure zu veranlassen, scheint nicht jedem Jodeiweißkörper zuzukommen, da neuerdings Neuberg¹⁾ Versuche mitteilt, nach denen es ihm nicht gelungen sei, nach Verfütterung von Jodglidin den erwähnten Jodkörper aus dem Harn seiner Versuchstiere darzustellen. Das Jodeigonnatrium verhält sich somit zum mindesten nicht wie das Jodglidin.

Die Menge der in o-Jodbenzoesäure übergehenden jodhaltigen Atomgruppe scheint nicht sehr beträchtlich zu sein, vorausgesetzt nämlich, daß bei der Tierpassage nichts davon weiter abgebaut wird, da aus zusammen 310 g verfütterten Jodeigonnatriums mit rund 46 g Jod nur 2,8 g Jodhippursäure mit 0,9 g Jod hervorgingen. Also bloß 1,9% des verfütterten Jods erschienen als Jodbenzoe- bzw. Jodhippursäure.²⁾

Zu meinen eigenen Versuchen verwendete ich 100 g Jodeigonnatrium, welches in Pulverform zusammen mit 272 g Baryt in 800 g Wasser eingerührt wurde. Das Gemenge wurde in einem Rundkolben zunächst auf dem Wasserbad erwärmt, dann auf freier Flamme unter Rückflußkühlung 21 Stunden in schwachem Sieden erhalten. Nach 4¹/₂ und 13 Stunden und desgleichen am Schluß der Siedezeit wurden kleine Proben entnommen und darin der Ausfall der Biuretreaktion und das Verhältnis des organisch gebundenen zu dem als Jodwasserstoff abgespaltenen Jod bestimmt. Freies Jod war nie nachweisbar. In der ersten Probe war die Biuretreaktion noch schwach positiv, nach dem 13stündigen Sieden fiel sie jedoch gänzlich negativ aus.

Die Jodbestimmungen ergaben wesentlich andere Werte, als ich bei gleicher Behandlung des Jodalbacid¹⁾ und des Jodglidins erhalten hatte. Schon in der I. Probe (nach 4¹/₂ stündiger Siedezeit) befanden sich über 96% Jod als Jodwasserstoff

¹⁾ C. Neuberg, Beobachtungen an Jodproteinen. Biochemische Zeitschrift, Bd. XXVII, S. 261 (1910).

²⁾ Nach den Angaben der Firma und wie ich mich selbst überzeugt habe, enthält das Präparat eine nicht unbedeutende Menge ionisierten Jods. Dieser Teil wäre bei der eben gemachten Berechnung in Abzug zu bringen, doch handelt es sich hier ja bloß um mehr beiläufig angestellte Betrachtungen.

und dieses Verhältnis änderte sich nicht mehr nach 13 und 21 stündiger Siedezeit. Folgende Übersicht veranschaulicht dieses Verhalten.

Probe	Festgebundenes Jod	Als Jodwasserstoff abgespaltenes Jod
	in %	in %
I	3,47	96,53
II	3,61	96,39
III	3,35	96,65

Analytische Belege. Probe I. 8 ccm der Lösung wurden auf 24 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung wurden abermals auf 25 ccm verdünnt und in 10 ccm dieser zweiten Lösung das Gesamtjod bestimmt. Die Bestimmung geschah nach dem schon früher eingehaltenen Modus. Es wurden 39,4 ccm einer Thiosulfatlösung verbraucht, von welcher 1 ccm 0,0009333 g J entspricht, also = 0,036772 g J. Mit den Verdünnungsfaktoren multipliziert ergibt dies für 10 ccm der ursprünglichen Lösung 0,2761 g J.

14 ccm der auf das Dreifache verdünnten Lösung werden mit ausgekochter starker Salpetersäure und Silbernitrat bis auf 20 ccm aufgefüllt, das Jodsilber entfernt und das Filtrat entsilbert. In 15 ccm des Filtrats wird das Jod bestimmt. Es werden 3,6 der Thiosulfatlösung verbraucht, was bei der Umrechnung mit den Verdünnungsfaktoren 0,009599 g J für 10 ccm der ursprünglichen Lösung ergibt. Aus beiden Jodzahlen berechnet sich 3,47% festgebundenes und 96,53% als Jodwasserstoff abgespaltenes Jod.

Probe II. Bei der gleichen Behandlung gleicher Mengen wie bei Probe I werden für die von dem ionisierten Jod befreite Lösung 3,9 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, was für 10 ccm der Lösung 0,010399 g J entspricht. Die Menge des ionisierten Jods wurde aus dem Mittel der für Probe I und II gefundenen Werte berechnet. Sie ergab 0,2819 g J. Dies ergibt das Verhältnis: 3,61% als Jodwasserstoff abgespaltenes und 96,39% festgebundenes Jod.

Probe III. Die Lösung wurde auf das Dreifache verdünnt. In 10 ccm dieser Lösung wurde das Gesamtjod bestimmt. Es wurden 102,8 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, = für die nicht verdünnte Lösung 0,28782 g J. Zur Bestimmung des gebundenen Jods wurden 14 ccm der auf das Dreifache verdünnten Lösung mit Silbernitrat und Salpetersäure auf 22 ccm verdünnt und in 18 ccm des vom Jodsilber und überschüssigen Silber befreiten Filtrates das Jod bestimmt. Es wurden 3,95 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, was bei Umrechnung mit den Verdünnungs-

faktoren für 10 cem der ursprünglichen Lösung 0,009653 g J ergibt. Aus beiden Jodzahlen berechnet sich 3,35% gebundenes und 96,65% als Jodwasserstoff abgespaltenes Jod.

Es waren also schon nach $4\frac{1}{2}$ stündigem Sieden nur noch 3,35% Jod in organischer Bindung vorhanden und dieses Verhältnis blieb sich gleich bis zum Schluß des Siedens. Bei gleicher Behandlung hatte das Jodbacid 51,8% und das Jodglidin 21,8 – 24,4% ergeben.¹⁾

Nach 21stündiger Siedezeit wurde die Lösung noch heiß von einem sandigen, graugelben Bodenkörper abfiltriert und der Filtrerrückstand so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos abfloß. Der Bodenkörper bestand zum größten Teil aus Baryumcarbonat, zum geringeren aus Phosphaten und Sulfaten. Daneben enthielt er geringe Mengen organischer Substanzen, doch nur unbedeutende Mengen Jod.

Das von dem Bodenkörper getrennte Filtrat und die Waschwasser des ersteren wurden vereint auf dem Wasserbad eingeengt und nach dem Erkalten von dem auskrystallisierten Baryt getrennt. Nachdem die erhaltene Lösung wieder mit Wasser verdünnt worden war, wurde sie mit ausgekochter halbkonzentrierter Salpetersäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Dabei entstand kein Neutralisationspräzipitat. Darauf wurde mit salpetersaurem Silber gefällt und von dem ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisiert und dann abwechselungsweise so lange Silbernitrat und Ammoniak hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Die weiße, flockige Fällung wurde abfiltriert, auf der Nutsche von der Lösung möglichst vollständig befreit, mit Wasser verrieben und mit Schwefelwasserstoff entsilbert. Die vom Schwefelsilber getrennte, gelbbraune Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und die letzten Spuren mitgerissenen Baryts mit Schwefelsäure entfernt. Anderentags

¹⁾ Die niedrige Zahl rührt nicht einfach von der Beimischung ionisierten Jods her, wie eine Betrachtung der absoluten Jodzahlen zeigt. Denn beim Jodbacid bekommt man bei einer Ausgangsmenge von 100 g 5,1 g J in organischer Bindung und beim Jodglidin rund 2 bis 2,2, während das Jodeignatrium bloß 0,45 g ergibt.

hatte sich noch nichts ausgeschieden. Es wurde deshalb die Lösung mit Schwefelsäure bis zu 5% versetzt und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Niederschlag wurde in der üblichen Weise mit Baryt zersetzt, und der Baryt mit Kohlen- säure und der nicht durch sie fällbare Anteil mit Schwefel- säure entfernt. Im Vakuum über Schwefelsäure trocknete die Lösung allmählich zum hellbraungelben Firnis ein, ohne daß sich eine Krystallisation zeigte. Auch nachdem der Firnis wieder in Wasser aufgenommen und mit Tierkohle behandelt worden war, änderte sich das Ergebnis nicht. Der Firnis ent- hielt organisch gebundenes Jod und zwar, wie eine Bestimmung in einem aliquoten Teil der in Wasser aufgenommenen, trockenen Substanz ergab, insgesamt ca. 0,3 g. Alle Bemühungen, daraus eine Krystallisation zu erhalten, blieben umsonst. In starkem Alkohol war der Körper löslich, ebenso in Alkalien und ver- dünnten Säuren, dagegen nicht in Äther, Benzol, Aceton, Essig- ester. Auch die fraktionierte Fällung mit Silbernitrat war er- folglos. Es wurden stets nur jodhaltige, nicht hygroskopische Firnisse erhalten. Schließlich wurden mit Bleizucker und Blei- essig zwei Fraktionen erhalten, die wiederum zu Firnissen ein- trockneten. Da das Material durch die vielen Manipulationen sehr stark zusammengeschrumpft war und keine Aussicht auf die Gewinnung eines krystallinischen Produktes bestand, wurde in beiden Fraktionen eine Jodbestimmung vorgenommen. Die Bleizuckerfraktion enthielt 8%, die Bleiessigfraktion 31%. Da die für die Bestimmung verfügbaren Mengen äußerst klein waren (0,01 und 0,025 g), so kann diesen Zahlen nicht viel Gewicht beigelegt werden. Es läßt sich vermutungsweise nur aussagen, daß es sich für die Bleiessigfraktion um einen jod- haltigen polypeptidartigen Körper handelte. Ob sich an dem Aufbau desselben Jodtyrosin beteiligte, bleibt unentschieden. Jedenfalls konnte aber seine Quantität nur unbedeutend sein, da die ganze Fraktion nur eine äußerst spärliche Menge darstellte.

Das Gesamtergebnis dieser Untersuchungen lautet dahin, daß sich das Jodeigonnatrium wesentlich anders verhält in bezug auf die Bindung des Jods als die früher von mir unter- suchten, eingangs erwähnten Jodeiweißkörper, daß es bei der

tiefen Hydrolyse mit Baryt beinahe alles Jod (bis auf 3%) als Jodwasserstoff abgibt, und daß Dijodtyrosin sich unter seinen Spaltprodukten nicht hat nachweisen lassen.

Letzterer Befund ist von besonderem Interesse. Einmal bestätigt er meine früheren Befunde,¹⁾ bei welchen es mir auch nie gelungen war, aus Jodeiweiß, das ich durch Jodierung von Hühnereiweiß erhalten hatte — eben dem Material aus dem Jodeignatrium hergestellt ist — ein jodhaltiges, tiefes organisches Spaltungsprodukt zu gewinnen. Weiterhin ist es interessant, festzustellen, daß ein Eiweißkörper, welcher erwiesenermaßen Tyrosin enthält — das Eieralbumin enthält 1,1% davon und das Globulin dürfte ebenso viel enthalten — kein Jod an sein Tyrosin zu binden scheint. Das ist um so bemerkenswerter, als auch bei den anderen bisher untersuchten Eiweißkörpern nicht alles Tyrosin Jod bindet, wenn wenigstens dieser Schluß aus dem Umstande gestattet ist, daß sich stets weit weniger Jodtyrosin finden läßt, als dem Tyrosin entspricht. Es soll bei einer anderen Gelegenheit hierauf zurückgekommen werden.

¹⁾ Die chemische Beschaffenheit und die Funktion der Schilddrüse. Habilitationsschrift, Zürich 1900, S. 53. Über jodierte Spaltungsprodukte des Eiweißes. Hofmeisters Beiträge, Bd. III, S. 399 (1903).