

Über das Vorkommen der Azelainsäure in den Oxydationsprodukten des Keratins.

Von
Th. Lissizin.

(Aus dem medizinisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

(Der Redaktion zugegangen am 5. August 1909.)

Viele Forscher haben die Zwischen- und Endprodukte der Oxydation von verschiedenen Eiweißstoffen untersucht. Speziell bei der Oxydation des Keratins mit Wasserstoffsperoxyd haben Breinl und Baudisch¹⁾ Schwefel, Schwefelsäure, Kohlensäure, Essigsäure, Acetaldehyd, Oxalsäure und Bernsteinsäure gefunden, während Aceton, Benzoessäure und Benzaldehyd, welche bekanntlich aus den Oxydationsprodukten der anderen Eiweißstoffe isoliert wurden, in diesem Falle vermißt wurden. Auf den Vorschlag des Herrn Prof. Wl. Gulewitsch habe ich die Untersuchung der bei der Oxydation des Keratins mit Kaliumpermanganat entstehenden Produkte unternommen und teile in dieser Abhandlung einige Ergebnisse meiner Untersuchung mit.

Es zeigte sich nach vorläufigen Beobachtungen, daß das günstigste Verhältnis zwischen den Gewichtsteilen von Horn und Kaliumpermanganat wie 8—9 : 1 ist. Darum habe ich bei meinen Untersuchungen auf 300 g Hornspäne 35 g Kaliumpermanganat in 6 l Wasser gelöst genommen. Die Mischung wurde 4—6 Tage mit Hilfe einer Maschine geschüttelt, bis die Lösung des Kaliumpermanganats ganz entfärbt war. Dann wurde die Flüssigkeit filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, bis auf kleines Volumen eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Scheidetrichter mehrere Male

¹⁾ T. Breinl und O. Baudisch, Beiträge zur Kenntnis des oxydativen Abbaues des Keratins mit Wasserstoffsperoxyd. Diese Zeitschrift, Bd. LII, S. 159.

mit frischen Portionen von Äther ausgesogen. Nach dem Verdunsten der Ätherauszüge wurde der krystallinische Rückstand einige Male aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei kleine Nadelchen gewonnen wurden.

Die Substanz war in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol und Äther löslich, in Petroleumäther unlöslich. Sie war stickstoff- und aschefrei und schmolz bei 105° . Ihre wässrige Lösung reagierte sauer und lieferte mit Bleizucker einen weißen Niederschlag; nach dem Zusatz von Ammoniak und Calciumchlorid entstand ein Niederschlag erst beim Kochen.

I. 0,1572 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,1248 g H_2O und 0,3336 g CO_2
 II. 0,0897 „ „ lieferten „ „ 0,0704 „ „ „ 0,1905 „ „

Gefunden:

Berechnet für $C_9H_{16}O_4$:

	I.	II.	
C	57,87%	57,92%	57,41%
H	8,82%	8,72%	8,57%
O	33,31%	33,36%	34,02%

Zur Bestimmung der Basizität der isolierten Säure wurde die Titrierung mit $n/10$ -Natronlauge und Rosolsäure als Indikator ausgeführt. Es wurde zum Neutralisieren von 0,0194 g Substanz, in wenig heißem Wasser gelöst, 2,00 ccm $n/10$ -NaOH gebraucht. Für $C_7H_{14}(COOH)_2$ sind 2,02 ccm $n/10$ -NaOH berechnet.

Die Resultate der Elementaranalyse und die Eigenschaften der Substanz lassen somit annehmen, daß dieselbe mit der Azelainsäure identisch ist, welche in Blättchen und Nadeln krystallisiert, bei 106° schmilzt, durch Bleizucker gefällt wird und einen Niederschlag mit Ammoniak und Calciumchlorid erst beim Kochen liefert. Da aber die Azelainsäure bekanntlich auch bei der Oxydation der Fette und Fettsäuren mit konzentrierter Salpetersäure und mit Kaliumpermanganat gebildet wird, so konnte dieselbe eventuell auch in diesem Falle nicht als Oxydationsprodukt des Keratins selbst, sondern des im Horn enthaltenen Fettes entstehen. Um die Frage zu entscheiden, wurden der Oxydation entfettete Hornspäne unterzogen. 200 g Späne wurden eine längere Zeit in einem Extraktionsapparate mit Äther erschöpft; die Ätherauszüge eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen gewogen.

200 g Hornspäne gaben auf diese Weise nur 0,5105 g Fett.

Die auf solche Weise entfetteten Hornspäne wurden der Oxydation, wie oben beschrieben, unterzogen. Auch hier wurde die Azelainsäure gefunden, allerdings, wie zu erwarten war, in einer geringeren Menge: 300 g entfettete Hornspäne lieferten 0,0310 g unreine Azelainsäure, während die Ausbeute aus 240 g nicht entfetteter käuflicher Späne 0,0994 g betrug.

Ogleich es unzweifelhaft schien, daß in diesem Falle die Azelainsäure nicht als das Oxydationsprodukt des Fettes entstand, welches in den sorgfältig mit Äther erschöpften Spänen nur noch in Spuren enthalten sein konnte, so blieb doch die Frage offen, ob die Azelainsäure Oxydationsprodukt von Keratin selbst, oder von irgend welchen anderen Beimengungen desselben ist. Um diese Frage zu entscheiden, unternahm ich die Oxydation des gereinigten Keratins. Dazu wurden 300 g Hornspäne mit heißem Wasser, dann mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, mit künstlichem Magensaft bei 37,5° und dann mit einer Lösung von Pankreatinglycerin und Soda bei 37,5° verdaut, mit Wasser und mit Alkohol ausgewaschen und mit Äther sorgfältig extrahiert. Die lufttrocknen Späne wogen nun 250 g.

240 g dieses Keratins, auf die gewöhnliche Weise der Oxydation mit Permanganat unterzogen; lieferten 0,0468 g unreine Azelainsäure.

Somit ist die Azelainsäure als ein neues Oxydationsprodukt von Keratin zu betrachten. Ob diese Säure sich bei der Oxydation auch der anderen Eiweißstoffe bildet, soll die fernere Untersuchung zeigen.
