und verschiedener chemischer Agentien, sondern auch durch rein mechanische Einflüsse, wie Reibung, Druck etc., sowie durch Vermittlung von nascirenden Wasserstoff, dessen Function wahrscheinlich in einer vorübergehenden Lockerung der Molekularcomplexe besteht, bewerkstelligen.

München, Elektrochemisches Laboratorium der kgl. techn. Hochschule, April 1889.

Zur Kenntniss der Spaltungsprodukte des Caseins;

von

E. Drechsel.¹⁾

(Vorläufige Mittheilung.)

Vor einigen Jahren schon habe ich in einer Monographie über Eiweisskörper²⁾ darauf hingewiesen, dass die gewöhnliche Annahme, nach welcher starke Säuren und Basen in derselben Weise spaltend auf Eiweiss einwirken sollen, durch die bekannten Thatfachen nicht gestützt wird. Ich bemerkte damals: „Beide Processe haben zwar das gemeinsam, dass Ammoniak und Amidosäuren entstehen, aber sie differiren sehr wesentlich in dem Umstande, dass bei der Einwirkung des Baryts Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure gebildet werden, bei der Einwirkung der Säuren aber nicht.“ Die genaueste und vollständigste Untersuchung über die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf den Eiweissstoff der Milch, das Casein, verdanken wir Hlasiwetz und Habermann, welche beiden Forscher fanden, dass die fragliche Zersetzung glatt und unter Bildung krystallisirbarer Substanzen verläuft, wenn man noch Zinnchlorür zusetzt; dann entstehen Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und Ammoniak, nach deren möglichst vollständiger Abscheidung noch eine geringe Menge einer dicken Mutterlauge übrig bleibt, aus welcher keine anderen

¹⁾ Aus den Ber. der Königl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. (23. April 1889.)

²⁾ Ladenburg's Handwörterb. der Chemie 3, 548.

krystallisirbaren Substanzen mehr erhalten werden konnten. Später ist namentlich von Horbaczewski nachgewiesen worden, dass auch aus anderen Eiweissstoffen mittelst derselben Methode die nämlichen Zersetzungsprodukte, manchmal auch noch Schwefelwasserstoff, erhalten werden. Einige Jahre später fand dann Schützenberger, dass bei der Einwirkung von Barythydrat in höherer Temperatur auf Eiweisskörper der verschiedensten Art ebenfalls die genannten Zersetzungsprodukte entstehen, ausserdem aber noch andere, theils auch Amidosäuren, theils Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure. Dieser Unterschied in den Resultaten der Zersetzung gewinnt noch an Gewicht, wenn man bedenkt, dass die Summe der durch Salzsäure erhaltenen Produkte bei weitem nicht 100% des angewandten Eiweisses erreicht, trotzdem, dass die Zersetzung unter Aufnahme von Wasser erfolgt; Horbaczewski erhielt aus Horn 16%—18% salzsaure Glutaminsäure, 3%—5% Tyrosin, 15% Leucin, sehr wenig Asparaginsäure, und selbst wenn wir annehmen, dass er nur die Hälfte der entstandenen Produkte hätte abscheiden und krystallisirt erhalten können, so fehlten immer noch ca. 30% am Gewichte des angewandten Eiweisses, welche durch Ammoniak nicht annähernd gedeckt werden können, da alle die genannten Substanzen schon Stickstoff enthalten und im Eiweiss selbst nur ca. 16%—17% Stickstoff vorhanden sind. Da nun ferner besonders angestellte Versuche mir mit Sicherheit ergaben, dass Kohlensäure bei der Einwirkung chlorfreier Salzsäure auf Eiweiss nicht entsteht, so liessen diese Ueberlegungen nur den Schluss zu, dass bei der Spaltung der Eiweisskörper durch concentrirte Salzsäure noch andere, bisher noch nicht aufgefundene Produkte entstehen, welche sich in den Mutterlaugen der genannten Amidokörper finden, und wenigstens zum Theil beim Erhitzen mit Barythydrat Kohlensäure liefern müssen.

Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung durch das Experiment zu beweisen, wiederholte ich die Versuche von Hlasiwetz und Habermann, wobei ich mir nur insofern eine kleine Aenderung erlaubte, als ich zur Vermeidung des sonst eintretenden Stossens der kochenden Flüssigkeit von Zeit zu Zeit ein kleines Stückchen compacten metallischen Zinns zusetzte, welches eine gelinde Wasserstoffentwicklung ver-

anlasste und so das lästige Stossen völlig verhinderte. Aus der nach dreitägigem Kochen erhaltenen hellbraunen Lösung entfernte ich dann nach den Angaben der genannten Forscher die Amidosäuren, und als ich nun die wieder verdünnte dicke saure Mutterlauge mit Phosphorwolframsäure versetzte, erhielt ich einen ausserordentlich starken Niederschlag, welcher auf die Gegenwart einer Base hindeutete. Derselbe wurde mit 5% Schwefelsäure auf dem Saugfilter chlorfrei gewaschen, dann durch kochendes Barytwasser zersetzt, aus dem Filtrate der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure möglichst genau ausgefällt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei hinterblieb zuletzt ein dicker Syrup, welcher beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte.

Zur weiteren Verarbeitung wurde derselbe unter Zusatz einer geringen Menge Wasser auf dem Wasserbade wieder verflüssigt und dann in absolutem Alkohol gelöst; Zusatz von Aether zu dieser Lösung erzeugte einen reichlichen öligen Niederschlag, welcher beim Stehen unter der Flüssigkeit allmählich theilweise krystallisirte. Die Krystalle wurden abgepresst, mit absolutem Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, mehrmals gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind das Chlorid einer starken Base; behandelt man ihre wässrige Lösung mit kohlensaurem Silberoxyd, so erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche beim Eindunsten einen krystallinischen Rückstand hinterlässt; kocht man die noch silberhaltige Lösung, so entwickelt sich ein schwacher, an Sperma erinnernder Geruch. Das in schönen, rothgelben, langen Prismen krystallisirende Chloroplatinat wurde über Schwefelsäure getrocknet analysirt¹⁾:

1. 0,3165 Grm. verloren bei 102°: 0,0238 Grm. = 7,52% H_2O ; der trockne Rückstand gab bei der Verbrennung 0,1484 Grm. CO_2 und 0,0777 Grm. H_2O ; das im Schiffchen gebliebene Platin wog 0,0917 Grm., doch war durch starkes Aufblähen der Substanz ein Theil verloren gegangen.

2. 0,3398 Grm. verloren bei ca. 110°: 0,0281 Grm. = 8,27% H_2O ; 0,3032 Grm. des trocknen Rückstandes gaben 12,4 Ccm. N bei 14° und 753 Mm. Hg.

¹⁾ Die folgenden Verbrennungen verdanke ich Hrn. Dr. Siegfried, dem ich auch an dieser Stelle dafür meinen besten Dank ausspreche.

428 Drechsel: Z. Kenntn. d. Spaltungsprodukte d. Caseïns.

3. 0,3186 Grm. des Chlorides der Base verloren bei 110° : 0,0027 Grm. an Gewicht und lieferten 0,4003 Grm. AgCl + 0,0015 Grm. Ag .

Bezüglich des Chlorplatinates ist zu bemerken, dass dasselbe bei 110° bereits anfängt sich braun zu färben; deshalb wurde das Trocknen nicht fortgesetzt, und die Analyse auf wasserhaltige Substanz berechnet, wodurch man erhält: 12,79% C; 3,56% H (28,97% Pt); für das Chlorid: 31,51% Cl. Aus diesen Zahlen kann man die Formel $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ ableiten, welche verlangt: 13,11% C; 3,44% H; 4,37% N; 30,80% Pt; das Krystallwasser würde 11,24% ausmachen. Das Chlorid $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ würde 31,00% Cl enthalten.

Aus den syrupösen Mutterlaugen des erwähnten Chlorides wurde durch alkoholisches Platinchlorid ein zweites Chloroplatinat erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren etwas heller als das erste gefärbt und auch hygroskopischer war. Es wurde, da es sich bei längerem Erhitzen zu zersetzen schien, nur über Schwefelsäure getrocknet und in diesem Zustande analysirt:

1. 0,2473 Grm. gaben bei der Verbrennung: 0,1473 Grm. CO_2 , 0,0811 Grm. H_2O und 0,0769 Grm. Pt (Verlust).

2. 0,2060 Grm. gaben bei der Verbrennung: 0,1219 Grm. CO_2 , 0,0697 Grm. H_2O und 0,0672 Grm. Pt (Spur verloren).

3. 0,3625 Grm. gaben 6,4 Ccm. N bei $12,5^{\circ}$ und 755 Mm. Hg.

4. 0,2430 Grm., im bedeckten Platintiegel sehr vorsichtig zersetzt (wobei starkes Aufblähen stattfand) und geglüht, hinterliessen 0,0798 Grm. Pt.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $\text{C}_3\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ableiten:

			Gefunden:			
		Ber.:	1.	2.	3.	4.
C_3	96	16,02	16,24	16,13	—	—
H_{16}	18	3,00	3,64	3,76	—	—
N_2	28	4,67	—	—	5,32	—
O_2	48	8,01	—	—	—	—
Pt	197,2	33,06	(31,1)	32,62	—	32,84
Cl_6	212,2	35,24	—	—	—	—
		599,4	100,00			

Die Basis dieses Salzes ist demnach mit der des ersten Chloroplatinates nicht identisch, sondern anscheinend homolog; selbstverständlich werden weitere Analysen mit neuem Material die Richtigkeit der aufgestellten Formeln zu beweisen haben. Ausserdem ist noch wenigstens eine andere Basis vorhanden,

von welcher jedoch bisher krystallinische Verbindungen nicht erhalten werden konnten.

Ueber das weitere Verhalten dieser Basen kann ich vorläufig noch nicht viel berichten; nur eine Beobachtung sei mitgetheilt, weil sie ein besonderes Interesse beansprucht. Man kann nämlich das rohe Gemenge der Chloride mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzen, ohne dass es anscheinend Zersetzung erlitte; im Rohr zeigt sich kein Druck nach dem Erkalten. Erhitzt man es aber, oder auch das beschriebene krystallisirte Chlorid, mit concentrirtem Barytwasser auf 120° bis 130° , so erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Krystallen von kohlensaurem Baryt. Dieses Verhalten giebt also den gewünschten Schlüssel für das Verständniss der Schützenberger'schen Versuche und ihres abweichenden Ergebnisses von dem der Versuche von Hlasiwetz und Habermann; diese Basen sind die oder eine Quelle der Kohlensäure, welche Schützenberger fand.

Die vorstehend beschriebenen Versuche eröffnen ein neues Feld für die Chemie der Eiweisskörper, dessen Bebauung reichlichen Lohn für die aufgewandte Arbeit erwarten lässt. Geben alle Eiweisskörper bei ihrer Zersetzung mit concentrirter Salzsäure solche Basen? und stets dieselbe oder verschiedene? Verhalten sich thierische und pflanzliche Eiweissarten gleich oder nicht? In welchen Beziehungen stehen diese Basen zu den Ptomainen? Diese und ähnliche Fragen erheben sich in Menge, und Versuche zu ihrer Beantwortung habe ich bereits unternommen; die erste ist allem Anschein nach namentlich bezüglich der Gelatine in bejahendem Sinne zu beantworten. Weiter wird aber noch zu untersuchen sein, ob nicht ausser diesen Basen noch andere bisher unbekannte Zersetzungsprodukte in der Mutterlauge von der Phosphorwolframsäurefällung stecken, und auch diesem Punkte werde ich meine Aufmerksamkeit widmen. Ueberhaupt werde ich diese Versuche fortsetzen und vervollständigen; Zweck dieser vorläufigen Mittheilung war nur, mir die Priorität und die ungestörte Weiterbearbeitung des erschlossenen Gebietes zu sichern.

Leipzig, Ostern 1889.