

Ein Fäulnisversuch mit lysinfreiem Eiweiß.

Von

D. Ackermann.

(Aus dem physiologischen Institut zu Würzburg.)

(Der Redaktion zugegangen am 14. Dezember 1909.)

Der von Ellinger angegebene Versuch, durch Fäulnis reinen Lysins, dessen Lösung nur etwas Nährsalze enthält, Pentamethyldiamin zu erzeugen und ferner die Darstellung von Tetramethyldiamin und δ -Aminovaleriansäure aus gefaultem reinen Arginin hatte mir nicht gelingen wollen; deshalb habe ich in meiner letzten Arbeit den Nachweis, daß Lysin die Muttersubstanz des Pentamethyldiamins, Arginin die des Tetramethyldiamins und der δ -Aminovaleriansäure ist, auf eine andere Weise geführt. Es wurden zuerst die sämtlichen Säurespaltungsprodukte von 400 g Casein faulen gelassen, wobei die drei fraglichen Fäulnisbasen entstanden. Bei einem zweiten Versuch verwandte ich dasselbe Ausgangsmaterial in der gleichen Menge, nur beseitigte ich vorher das ganze Arginin und vermehrte die Menge des Lysins auf fast das Doppelte. Das Resultat nach der Fäulnis war das erwartete. Die sich vom Arginin ableitenden Basen Tetramethyldiamin und δ -Aminovaleriansäure fehlten, aber Pentamethyldiamin war in einer größeren Menge gebildet, als im ersten Versuch.

Um meine Beweisführung nun ganz sicher zu stellen, habe ich noch das Experimentum crucis gemacht und in einem dritten Versuch, den ich im folgenden schildern werde, ein Eiweißspaltungsgemisch zur Fäulnis gebracht, das kein Lysin enthielt. Ich brauchte zu dem Zweck nicht aus einem Aminosäuregemenge das Lysin zu beseitigen, sondern es wurde mir dieser Versuch erleichtert, weil sich in der Natur nach den

Arbeiten von Kossel und Kutscher¹⁾ mehrere Pflanzeneiweißkörper finden, die frei von Lysin sind. Zu diesen gehört auch das Gliadin, welches ich zu meinem Versuch wählte.

80 g Gliadin²⁾ aus Weizenkleber wurden mit einem Gemenge von 600 ccm Wasser und 300 ccm konzentrierter Schwefelsäure 21 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten beseitigte ich die Schwefelsäure mit Baryt, den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, brachte die Flüssigkeit auf ein Volumen von 2 l und fügte, nachdem mit Soda schwach alkalisch gemacht war, eine faule Pankreasflocke hinzu, worauf ich das Ganze 6 Wochen bei 30° stehen ließ. Nach dieser Zeit wurde die stark faulig riechende Flüssigkeit mit Phosphorsäure angesäuert und zuerst auf freier Flamme, dann auf dem Wasserbad eingengt, worauf ich bei schwefelsaurer Reaktion mit Phosphorwolframsäure fällte und die aus dem Niederschlag gewonnenen kohlensauen Basen genau so weiter verarbeitete, wie bei den früheren Versuchen. Die Silberniederschläge stellte ich auch diesmal wieder zur Seite und wandte meine Aufmerksamkeit nur den in die zweite Phosphorwolframsäurefällung eingehenden Basen zu, weil sie allein für das Thema in Betracht kamen. Es wurde die Lösung dieser kohlensauen Basen mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt und ich erhielt nach dem Umkrystallisieren des Niederschlags in seiner eigenen Mutterlauge eine Menge von 1,28 g trockenem Pikrat. Dies mußte das Pentamethyldiamin enthalten, wenn solches sich wirklich gebildet hatte.

Um hierüber Aufschluß zu bekommen, wandelte ich das Pikrat mit Hilfe von Salzsäure und Äther in bekannter Weise in das Chlorid um und fällte mit alkoholischer Platinchloridlösung. Der Niederschlag wurde einmal umkrystallisiert und zeigte sich sofort als reines Tetramethyldiaminplatinat. Auch nach nochmaligem Umkrystallisieren blieb der Platinwert konstant.

0,1548 g Substanz	gaben	0,0604 g Pt,
0,1451 „	„	0,0566 „
0,1254 „	„	0,0432 „ CO ₂ und 0,0364 g H ₂ O.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 165 (1900).

²⁾ Dieses wertvolle Präparat verdanke ich Herrn Professor Kutscher.

	Berechnet für Pentamethylen- diaminplatinat $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$:	Berechnet für Tetramethylen- diaminplatinat $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	38,1 %	39,1 %	39,0 39,0
C	11,7 %	9,6 %	9,4
H	3,2 %	2,8 %	3,3.

Das Filtrat der Pikrinsäurefällung führte ich nun mit Salzsäure und Äther in einen Sirup von Chloriden über und da dieser mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung allein keine nennenswerte Fällung gab, erzeugte ich mit alkoholischer Quecksilberchlorid- und alkoholischer Natriumacetatlösung einen Niederschlag, der nach dem Waschen mit einem Gemenge beider Fällungsmittel mit Schwefelwasserstoff zerlegt und nach dem Absaugen des Schwefelquecksilbers in einen Sirup von Chloriden verwandelt wurde. Aus diesem beseitigte ich das in geringer Menge vorhandene Kochsalz durch einmaliges Aufnehmen mit Alkohol und fällte nun mit alkoholischer Platinchloridlösung. Den nicht sehr voluminösen Niederschlag saugte ich ab und führte ihn durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff und später mit wässriger Goldchloridlösung in das Chloraurat über. Die Fällung enthielt ein Gemenge von den Goldsalzen des Tetramethyldiamins und der δ -Aminovaleriansäure. Das erstgenannte schwerer lösliche Salz schied sich aus der Lösung der Chloraurate beim langsamen Einengen zuerst aus und wurde abgetrennt; seine Menge reichte nicht zu einer Analyse aus; um aber zu beweisen, daß es sich bei dieser Verbindung nicht etwa um Pentamethyldiamin handelte, verglich ich an ein und demselben Thermometer nebeneinander den Schmelzpunkt von 1. reinem Pentametyldiaminaurat, welches bei 184° , ohne hoch zu steigen, zu einer roten Flüssigkeit schmolz, 2. reinem Tetramethyldiaminaurat, welches unter Schwärzung bei 213 bis 214° plötzlich hochstieg und 3. von meinem in Frage stehenden Präparat, das ebenfalls unter Zersetzung plötzlich hochstieg und zwar bei 212° . Somit handelte es sich nicht um das Goldsalz des Pentamethyldiamins, sondern um das des Tetramethyldiamins, und die erstgenannte Base fehlte also auch in dieser Fraktion vollständig.

Leider ist es mir nun nicht gelungen, die δ -Aminovalerian-

säure rein darzustellen; das Goldsalz derselben hielt nämlich geringe Mengen Tetramethyldiaminaurat beharrlich fest. Zwar brachte ich den Goldwert der Verbindung, die nach der ersten Reinigung statt der gewünschten 43,1 % Au 44,8 % Au gab, durch erneutes Umkrystallisieren auf 44,3 %, als ich aber dann nochmals umkrystallisierte, reichte die Menge zu einer weiteren Analyse nicht aus. Ich stehe aber besonders auch auf Grund der Tatsache, daß das Salz schon unter 100° schmolz und ferner einmal nach Impfen mit einem Krystall von reinem δ -Aminovaleriansäureaurat aus seiner Lösung auskrystallisierte, nicht an, zu behaupten, daß ich auch diesen zweiten Abkömmling des Arginins diesmal wiedergefunden habe.

So hatten sich also bei der Fäulnis des lysinfreien Eiweißkörpers Gliadin wohl die vom Arginin stammenden Basen Tetramethyldiamin und δ -Aminovaleriansäure gebildet, nicht aber das Pentamethyldiamin, welches eben ohne Lysin nicht entstehen kann.
