

Die Ueberführung des rechtsdrehenden Arginins in die optisch inactive Modification.

Von

Fr. Kutscher.

(Aus dem physiologischen Institut in Marburg.)

(Der Redaction zugegangen am 22. April 1901.)

In meinen Versuchen¹⁾ über das «Antipepton Siegfried-Balke» hatte ich aus der Phosphorwolframbfällung, die ich in der Lösung des «Antipeptons» erzeugte, um zu dem «gereinigten Antipepton Siegfried-Balke» zu gelangen, die Hexonbasen Histidin, Arginin, Lysin erhalten. Neben dem gewöhnlichen rechtsdrehenden, durch die Arbeiten von Schulze,²⁾ Hedin³⁾ und Kossel⁴⁾ bekannt gewordenen Arginin vermochte ich damals ausserdem noch das salpetersaure Salz eines Arginins zu isoliren, das das polarisirte Licht nicht beeinflusste.

Den gleichen Körper habe ich später noch zweimal durch tryptische Verdauung von Fibrin nach einem vereinfachten Verfahren dargestellt. Ich setzte dazu 300 g frisches, gut gewaschenes Fibrin mit 200 g fein gehacktem Pankreas unter 2 Litern Chloroformwasser⁵⁾ zur Verdauung an. Bereits nach 4 Tagen zeigte die Verdauungsflüssigkeit nur mehr schwache Biuretreaction. Von den unverdauten Resten etc. wurde jetzt filtrirt, das Filtrat möglichst genau mit Baryt ausgefällt, die abgeschiedene Fällung abgesaugt und das neue Filtrat mit Salpetersäure schwach angesäuert. Danach wurde demselben so lange 10%ige Silbernitratlösung zugefügt, als ein Nieder-

1) Diese Zeitschrift, Bd. XXVI, S. 210 u. Bd. XXVIII, S. 88.

2) Diese Zeitschrift, Bd. XXVI, S. 43.

3) Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 155.

4) Diese Zeitschrift, Bd. XXII, S. 176 u. Bd. XXV, S. 165.

5) Siehe Salkowski, Deutsche medic. Wochenschrift. 1888, Nr. 16.

schlag entstand. Dieser wurde durch Filtration entfernt. Dem Filtrat wurde nun weiter Silbernitratlösung zugefügt, bis eine Probe desselben mit Barytwasser eine braune Fällung gab. Darauf wurde das Ganze mit Baryt gesättigt, der entstandene reichliche Niederschlag abgesaugt, vom Filter abgenommen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Zugabe von etwas Silbernitrat das Histidinsilber durch vorsichtige Zufügung von Barytwasser vom Argininsilber abgetrennt. Das Histidinsilber wurde abgesaugt, im Filtrat das Argininsilber durch Baryt zur Ausfällung gebracht. Das Argininsilber wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das frei gewordene Arginin nach Entfernung des Silbersulfids etc. mit Salpetersäure neutralisirt. Bei langsamer Krystallisation schied sich nun zuerst das schwerlösliche salpetersaure Salz des inactiven Arginins in Form fester Krusten an den Wandungen der Krystallisationsschale ab. Durch Umkrystallisiren liess es sich leicht von den letzten Resten rechtsdrehenden Arginins befreien.

Da ich das optisch inactive Arginin bei den Verdauungsversuchen von Fibrin, wo ich darauf achtete, ohne Mühe zu isoliren vermochte, es dagegen niemals unter den Spaltungsprodukten, die bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehen, nachweisen konnte, so muss zweifellos das Fibrin die Quelle für die Bildung des optisch inactiven Arginins abgeben. Dieselbe kann sich nun so vollziehen, dass das Fibrin linksdrehendes Arginin bei seiner Spaltung durch Trypsin liefert, welches sich mit dem aus den Eiweisskörpern des Pankreas hervorgehenden rechtsdrehenden zum Racemkörper zusammenlegt, oder aber es kann schon als Racemkörper aus dem Fibrin entstehen. Ueber diese Fragen müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Wie dem aber auch sei, jedenfalls nimmt das Fibrin unter den bisher untersuchten Eiweisskörpern eine besondere Stellung ein, da alle anderen Eiweisskörper nur rechtsdrehendes Arginin geliefert haben.

In meinen früheren Mittheilungen hatte ich es noch offen gelassen, ob das aus dem «Antipepton Siegfried-Balke» isolirte optisch inactive Arginin nur die racemische Modification des Arginins sei. Inzwischen ist mir die Ueberführung

des gewöhnlichen rechtsdrehenden Arginins in den Racemkörper gelungen.

Um dies zu erreichen, erhitzte ich zuerst gewöhnliches Arginin mit seinem fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden, entfernte die Schwefelsäure durch Baryt, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, concentrirte und neutralisirte die erhaltene Flüssigkeit mit Salpetersäure. Es krystallisirte die schwer lösliche salpetersaure Verbindung des optisch inactiven Arginins. Noch bequemer kommt man zum Ziel, wenn man das neutrale salpetersaure Salz des rechtsdrehenden Arginins zunächst bei 80° C. vom Krystallwasser befreit¹⁾ und darauf im Trockenschrank 15—20 Minuten auf 210—220° C. erhitzt. Man nimmt die abgekühlte Substanz mit Wasser auf, entfärbt mit Thierkohle und lässt aus nicht zu wenig Wasser langsam das neutrale salpetersaure Salz des optisch inactiven Arginins krystallisiren. Dasselbe scheidet sich in festen Krusten an den Wandungen der Krystallisationsschale ab. Durch nochmaliges Umkrystallisiren ist es leicht vollkommen zu reinigen. Es besitzt alle Eigenschaften des aus Fibrin durch Trypsinverdauung gewonnenen. Im Nachstehenden gebe ich die Belege:

Das aus rechtsdrehendem Argininnitrat dargestellte optisch inaktive Argininnitrat beeinflusste weder im 4- noch im 6-Decimeterrohr das polarisirte Licht. Der Procentgehalt der untersuchten Lösung betrug 4,5.

2 ccm. einer bei 12° C. gesättigten Lösung enthielten 0,0924 g Substanz. Demnach lösen sich bei 12° nur ca. 4,6 g in 100 ccm. Wasser.

0,2015 g verloren, nachdem sie über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht waren, bei 120° C. nichts mehr an Gewicht. Das optisch inaktive Argininnitrat krystallisirt also ohne Krystallwasser.

0,1526 g Substanz gaben über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet bei der Verbrennung 39,2 ccm. Stickstoff. Temperatur 10° C., Bar. 736 mm. Sperrflüssigkeit 25 %ige Kalilauge.

Für $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3$

Berechnet	Gefunden
N = 29,54 %	N = 29,90 %.

¹⁾ Siehe Gulewitsch, Diese Zeitschrift, Bd. XVII, S. 178.