

79. J. Mauthner: Zur Kenntniss des Cystins.

[Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.]

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich vor nahezu zwei Jahren durch die Liberalität der Herren Prof. Albert und Prof. v. Dittel in den Besitz von Cystin gelangt war, habe ich alsbald nach der Veröffentlichung meiner ersten Notiz über sein Drehungsvermögen¹⁾ Versuche darüber anzustellen begonnen, ob es nicht gelänge, durch Spaltung desselben ein Derivat zu erhalten, das entweder noch den Stickstoff oder noch den Schwefel des Cystins enthält. Dabei hat sich ergeben, dass man in der Einwirkung von Wasser bei 140—150° C. ein Mittel besitzt, das Cystin leicht und vollständig, wenn auch nicht glatt, unter Bildung einer schwefelhaltigen Säure zu zerlegen. Durch zahlreiche und lange Pausen unterbrochen, ist das Studium dieser Zersetzung noch lange nicht abgeschlossen; wenn ich dennoch jetzt Einiges über die erhaltenen Resultate mittheile, so geschieht dies, weil ich die Versuche über Spaltungen des Cystins vorläufig ganz sistiren will, um nicht mit den Arbeiten von Herrn Baumann zu collidiren, der im letzten Hefte der Zeitschrift für physiologische Chemie VIII, 196 neue Mittheilungen über den genannten Körper in Aussicht stellt, und um die Versuche erst nach der erfolgten Publikation des Herrn Baumann wieder aufzunehmen.

Das von mir verwendete Cystin stammte aus Concrementen und wurde sorgfältig gereinigt.²⁾ Es wurde in dem feinvertheilten Zustande, in dem ich es dabei erhalten hatte, in der Menge von je 1 g mit ungefähr 30 ccm Wasser in Röhren eingeschlossen und durch mehrere Stunden der Temperatur von 140—150° C. ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigt sich, dass das Cystin verschwunden ist, an seiner Stelle findet sich ein ganz geringer brauner Bodensatz. Die Flüssigkeit hat dabei eine gelbbraune Farbe angenommen, und auf ihrer Oberfläche schwimmen ganz kleine Oeltröpfchen. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck, und unter Auftreten eines intensiven Geruches nach Schwefelwasserstoff und nach Mercaptan. Die Flüssigkeit reagirt entweder neutral oder schwach alkalisch. Ueberschreitet man die angegebene Temperatur wesentlich, so tritt dunklere Färbung der Flüssigkeit, stärker alkalische Reaktion und eine etwas reichlichere Menge der genannten Oeltröpfchen auf.

¹⁾ Monatshefte für Chemie III, 346.

²⁾ Zeitschrift für physiol. Chemie VII, 222.

Die bei einem der Versuche mittelst der Quecksilberpumpe gewonnenen Gase¹⁾ bestanden lediglich aus Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und zwar in folgendem Verhältnisse:

CO ₂	62.79 pCt.
SH ₂	37.21 »

Brennbares kohlenstoffhaltiges Gas war, wie die eudiometrische Analyse lehrte, auch nicht in Spuren vorhanden.

Der Stickstoff des Cystins wird bei der in Rede stehenden Zersetzung in der Form von Ammoniak abgespalten. Methylamin bildet sich hier ebensowenig, wie bei der Zersetzung mit Aetzbaryt (Hoppe-Seyler²⁾). In einem Versuche wurde (nach dem Ansäuern des Röhreninhaltes und Ausschütteln mit Aether) die Flüssigkeit nach dem Ueber-sättigen mit Kalilauge destillirt, und das gewonnene Platindoppelsalz durch langsames Abdunsten in drei Fraktionen abgeschieden. Diese gaben 43.46, 43.86 und 43.90 pCt. Platin, während Ammoniumplatinchlorid 43.84 pCt. erfordert.³⁾

Das erwähnte, intensiv nach Mercaptan riechende Oel trat immer nur in so geringer Menge auf, dass ich vorläufig Genaueres darüber nicht angeben kann. Durch längeres Erhitzen konnte es, da es mit Wasserdampf flüchtig ist, leicht aus der Flüssigkeit entfernt werden.

Die Eingangs erwähnte schwefelhaltige Säure wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether, in den sie nur schwer übergeht, gewonnen. Die ersten Aetherportionen hinterlassen die Säure noch ziemlich verunreinigt, der nach dem Abdestilliren der späteren Aetherportionen zurückbleibende Syrup erstarrt nach dem Erkalten zu Nadeln. Die Ausbeute ist auch bei oft wiederholtem Ausschütteln nur gering.

Durch Aufnehmen des Aetherrückstandes mit Wasser, wobei etwas braunes Harz zurückbleibt, mehrstündiges Erwärmen des Filtrates mit feuchtem Baryumcarbonat und Behandeln mit sorgfältigst gereinigter Thierkohle, wurde eine farblose Lösung des Barytsalzes erhalten. Eine Ablenkung der Polarisationssebene durch dieses Salz konnte nicht mit Sicherheit constatirt werden. Vielleicht waren dazu nur die mir zu Gebote stehenden Mengen zu gering.

Die Lösung des Barytsalzes schwärzt alkalische Bleilösung beim Erwärmen sehr intensiv, sie entwickelt bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und giebt reichliche Niederschläge mit Silber-, Quecksilber-, Wismuth- und Bleilösungen. In krystallisirtem Zustande war das Barytsalz nicht zu gewinnen: beim

¹⁾ Das Rohr war vor dem Zuschmelzen luftleer gepumpt worden.

²⁾ Zeitschrift für physiol. Chemie V, 330.

³⁾ Pt = 194.34.

Eindampfen bleibt ein homogener Firniss zurück. Das Zinksalz verhält sich in gleicher Weise.

Zur Analyse wurde das Silbersalz gewählt, welches auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Baryumverbindung als hellgelber, flockiger, in Salpetersäure sowie in Ammoniak löslicher Niederschlag erhalten wird. Dieser Niederschlag, der, wie sich bei der Analyse zeigte, ein basisches Salz repräsentirt, wurde abgesaugt, mit Wasser, in dem er nur spurenweise löslich ist, sorgfältig gewaschen und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen gaben die folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für	
					$C_6H_7Ag_3S_2O_4$	$C_6H_5Ag_3S_2O_4$
C	—	—	13.58	—	13.56	13.61 pCt.
H	—	—	2.29	—	1.32	0.95 »
Ag	60.43	60.62	61.37	61.28	61.01	61.25 »
S	—	11.27	—	—	12.05	12.09 »

Das Material für die Analysen I. bis III. stammt von einer Darstellung, wobei 5 g Cystin in 5 Röhren zerlegt und hierauf die Flüssigkeiten vereinigt wurden. Für die Analyse IV. wurde bei einer anderen Darstellung 1 g Cystin verarbeitet.

Mit den Ergebnissen der Analyse lassen sich die beiden Formeln $C_6H_7Ag_3S_2O_4$ und $C_6H_5Ag_3S_2O_4$ in Einklang bringen, der freien Säure käme demnach die Formel $C_6H_{10}S_2O_4$ oder $C_6H_8S_2O_4$ zu. Unter Zugrundelegung der durch die neuen Analysen von E. Kütz¹⁾ wahrscheinlich gemachten Formel $C_6H_{12}N_2S_2O_4$ für das Cystin kann man sich die Bildung einer Säure von einer der obigen Formeln nur mit der Annahme erklären, dass gleichzeitig mit der Abspaltung von Ammoniak auch eine Reduktion stattfindet. Zu einer solchen ist durch die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff reichlich Gelegenheit geboten. Ich möchte die weitere Discussion über diesen Punkt sowie dasjenige, was sich an Vermuthungen über die Constitution der Säure etwa sagen liesse, so lange verschieben, bis ich nach Wiederaufnahme der Arbeit eine der obigen Formeln durch neue Versuche zu stützen in der Lage bin. Das Hauptinteresse der vorliegenden Mittheilungen dürfte vielleicht darin liegen, dass aus dem Cystin überhaupt eine schwefelhaltige Säure gewonnen werden kann, die, was ich für sehr wohl möglich halte, zu dem noch unbekanntem schwefelhaltigen Körper des Harnes vielleicht in Beziehung steht.

¹⁾ Zeitschrift für Biologie XX, 1.