

560. Goswin Zickgraf: Die Oxydation des Lysins.

[Aus dem physiologischen Institut in Marburg.]

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Zu den wohlcharakterisirten Substanzen, die das Interesse des Physiologen beanspruchen, gehört das von Drechsel entdeckte Lysin. Denn demselben müssen wir, das ist zweifellos, eine wichtige Rolle im Stickstoffwechsel der Pflanzen wie der Thiere zuertheilen. Eine genaue Kenntniss der verschiedenen Zersetzungsproducte, welche das Lysin liefern kann, ist daher sehr erwünscht. Von mir sind nun einige Oxydationsproducte des Lysins näher untersucht worden. Als Oxydationsmittel benutzte ich Baryumpermanganat, das zuerst von Steudel¹⁾ mit Erfolg bei der Oxydation des Thymins angewandt wurde. Das von Steudel eingeführte, sehr brauchbare Oxydationsmittel leistete auch mir, wie aus Nachstehendem sich ergibt, die besten Dienste.

Nach einigen Vorversuchen gestaltete sich die Oxydation des Lysins wie folgt: 5 g Lysinsulfat wurden im Becherglas in 300 ccm Wasser gelöst, auf 60° erwärmt und allmählich mit 20 g Baryumpermanganat, die in 400 ccm Wasser von 50° gelöst waren, versetzt. Es trat zuerst rasche Entfärbung der Flüssigkeit ein, später erfolgte sie langsamer; ich steigerte daher nach und nach die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 70°. Auf diese Weise konnte ich in ungefähr 30 Minuten die Oxydation zu Ende führen. Nunmehr wurde von dem Manganschlamm abgesaugt, das Filtrat durch einige Tropfen Barytwasser deutlich alkalisch gemacht und auf ca. 50 ccm eingeeengt. Während des Einengens schied sich eine geringe Menge eines schwer löslichen, krystallinischen Baryumsalzes ab. Dasselbe liess sich leicht als Baryumoxalat erweisen. Von diesem wurde ebenfalls abfiltrirt, das neue Filtrat darauf mit 10-procentiger Silbernitratlösung versetzt. Es entstand sofort ein reichlicher, weisser, voluminöser Niederschlag. Dieser wurde nach einigen Stunden abgesaugt, in Wasser aufgeschwemmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Vom Schwefelsilber wurde abfiltrirt und das Filtrat zum dünnen Syrup eingeeengt. Aus demselben krystallisirten ohne Schwierigkeit zwei verschiedene Säuren.

In sehr geringer Menge schied sich eine schwerer lösliche Säure ab, die nach der Reinigung in grossen, glänzenden Krystallen anschoss, jedoch von mir nicht in genügender Ausbeute erhalten werden konnte, um sie sicher zu bestimmen. Wahrscheinlich war es aber Glutaminsäure. Darnach würde sich das Lysin als eine der Muttersubstanzen der Glutaminsäure erweisen. Die Hauptmasse der Säuren wurde gebildet

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 32, 24.

von einer in Wasser sehr leicht löslichen Säure. Zur Identificirung wurde in ihre wässrige Lösung Zinkoxyd in der Kälte im Ueberschuss eingetragen. Vom überschüssigen Zinkoxyd wurde abfiltrirt. Das Filtrat liess beim Erhitzen ein Zinksalz fallen, das im heissen Wasser schwerer löslich war als im kalten. Dasselbe lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.159 g lufttrocknes Salz: 0.067 g ZnO.

$C_5H_6O_4Zn$. Ber. Zn 33.49. Gef. Zn 33.85.

Die aus dem Zinksalz wieder in Freiheit gesetzte Säure sinterte bei 94° und schmolz bei 96° . Es handelte sich also um Normal-Brenzweinsäure.

Bekanntlich hat Henderson¹⁾ auf das Lysin schmelzendes Kali einwirken lassen und dabei aus demselben Essigsäure und Propionsäure in einem Verhältniss erhalten, wie sie bei der gleichen Behandlung der Normal-Brenzweinsäure aus dieser hervorgehen. Dieser Befund liess ihn bereits die Vermuthung aussprechen, dass sich intermediär bei der Zersetzung des Lysins durch schmelzendes Kali Glutarsäure bilden möchte — eine Vermuthung, die durch meine Arbeit völlige Bestätigung findet.

Bei der ersten Oxydation des Lysins im offenen Gefässe hatte sich ein deutlicher Geruch nach bitteren Mandeln wahrnehmbar gemacht. Für den sicheren Nachweis der Bildung von Cyanwasserstoff bei der Oxydation des Lysins wurde eine Oxydation von 5 g Lysin-sulfat in einem mit Stopfen verschlossenen Kolben ausgeführt. Die Zuführung des Baryumpersulfats geschah durch einen in den Stopfen eingelassenen Tropftrichter. Im Uebrigen wurden die Verhältnisse gewählt wie vorher. Nach beendeter Oxydation wurde das Reaktionsgemisch durch Eis gekühlt und eiskalt vom Manganschlamm in einen Destillirkolben abfiltrirt. Das mit Schwefelsäure stark angesäuerte Filtrat unterwarf ich der Destillation. Es wurden ca. 20 ccm abdestillirt, die in einer mit 10 ccm 5-procentiger Natronlauge beschickten Vorlage aufgefangen wurden. Mit dem Destillat wurden leicht und kräftig die typischen Reactionen auf Cyanwasserstoff (die Berlinerblaureaction etc.) erhalten.

Es entstehen also zweifellos bei der Oxydation des Lysins Cyanwasserstoff, Normal-Brenzweinsäure, Oxalsäure und höchst wahrscheinlich auch Glutaminsäure.

Das Material zu meiner Arbeit wurde mir von Hrn. Dr. Kutscher geliefert, dem ich hierfür meinen Dank ausspreche.

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. **29**, 320.