

## 244. Zd. H. Skraup: Ueber die Hydrolyse des Caseïns.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 31. März 1904.)

Bei der bekannten Schwierigkeit, das complicirte Gemisch, welches bei der Hydrolyse der Eiweissstoffe entsteht, in seine Bestandtheile aufzulösen, war es von vornherein nicht wahrscheinlich, dass die entstehenden Spaltungsstücke vollständig bekannt sind.

Ebenso sicher war es aber auch, dass die bisherige Methodik der Verfeinerung fähig ist.

Durch passende Abänderung der bisher in Gebrauch gestandenen Verfahren ist es in der That möglich gewesen, verschiedene bisher nicht bekannte Producte der Hydrolyse des Caseïns aufzufinden.

Zum Theil finden sie sich in nur sehr kleinen Mengen, zum anderen Theil war aber der in krystallisirte Form gebrachte Antheil gar nicht so gering; bei einigen beträgt er 1 Procent und mehr des Caseïns.

Das bisher angewendete Verfahren ist ziemlich schleppend, dürfte sich aber wahrscheinlich vereinfachen lassen. Ich verschiebe detaillirte Angaben bis zur ausführlichen Mittheilung, die in den Wiener Monatsheften nach Ostern erfolgen wird, und will an dieser Stelle nur die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung anführen.

Von bisher nicht bekannten Spaltungsproducten des Caseïns wurden erhalten: 1. Diaminosäuren, und zwar die Diaminoglutarsäure und Diaminoadipinsäure. Dabei sei bemerkt, das Diaminoderivate zweibasischer Säuren bisher überhaupt nicht aus Eiweissstoffen erhalten worden sind.

Von diesen tritt die Diaminoglutarsäure in recht erheblichen Mengen auf. In kleinen Mengen ist ihr die Diaminoadipinsäure beigemischt, die nur sehr schwierig abzutrennen ist und bisher noch nicht ganz rein isolirt werden konnte. Trotzdem ist ihr Auftreten als sicher anzunehmen.

Beide Säuren krystallisiren sehr hübsch in Prismen; in den Löslichkeitsverhältnissen bieten sie nicht besonders Charakteristisches. Die Diaminoglutarsäure schmilzt bei 238°, die Diaminoadipinsäure bei etwa 270°. Die Kupfersalze krystallisiren sehr gut und sind in Wasser ziemlich leicht löslich.

2. Oxyaminosäuren. Sie umfassen Repräsentanten verschiedener Klassen, Mono- und Diaminosäuren, zwei- und drei-basische Säuren. Unter diesen findet sich die bisher gleichfalls noch nicht bekannte Oxyaminobernsteinsäure vom Schmp. 320°.

Ferner beobachtete ich eine Säure der Formel  $C_8H_{16}N_2O_6$ , die sich durch relativ gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und bei 243°

schmilzt. Sie wird vorläufig Dioxydiaminokorksäure genannt, deren Zusammensetzung sie hat, obzwar es nichts weniger als sicher ist, dass sie ein Derivat der normalen Korksäure ist.

Weiter isolirte ich eine Säure  $C_9H_{16}N_2O_7$  in sehr charakteristischen drei- bis sechs-eckigen Krystallen, die in Wasser auffallend schwer löslich ist, bei  $19\frac{1}{2}^{\circ}$  schmilzt und ein blaugrünes, in kaltem Wasser fast unlösliches Kupfersalz giebt und die Caseinsäure heissen soll.

Nach der Zusammensetzung des Kupfersalzes ist sie dreibasisch und vermuthlich eine Monooxysäure. Ihre Salzsäureverbindung ist in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich und krystallisirt ausserordentlich leicht und schön in grossen, viereckigen Tafeln oder länglichen Prismen.

Endlich wurde noch eine Säure  $C_{12}H_{16}N_2O_5$  erhalten, die Caseinsäure heissen möge. Sie ist zweibasisch, wie die Zusammensetzung des Kupfersalzes zeigt, das in kaltem Wasser auch sehr schwer löslich und sehr leicht violett gefärbt ist. Die Salzsäureverbindung hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die der Caseinsäure und bildet meist unregelmässige Tafeln, die häufig zu Krusten verwachsen sind.

Die Caseinsäure tritt in zwei Modificationen auf, von denen die eine bei  $226^{\circ}$  schmilzt, schwach rechtsdrehend ist und in leidlich ausgebildeten Prismen krystallisirt. Die andere schmilzt bei  $246^{\circ}$ , ist inactiv und schießt aus den Lösungen in sehr undeutlichen Prismen an. Die Kupfersalze beider Formen zeigen keinen wesentlichen Unterschied, auch die Salzsäureverbindungen nicht.

Die neu isolirten Verbindungen, die durchwegs überhaupt noch nicht bekannt sind, sind darum auch recht bemerkenswerth, weil sie darthun, dass Oxyaminosäuren und Diaminosäuren als Spaltungsproducte der Eiweissstoffe viel zahlreicher sind, als bisher bekannt war, und dass nicht nur ein- sondern auch mehr-basische Säuren in Form von Oxyaminoderivaten hierher gehören.

Auch dass Säuren der Fettsäurereihe mit so hohem Kohlenstoffgehalt, wie die Casein- und vor allem die Casein-Säure es sind, sich aus den Eiweissstoffen hydrolytisch bilden, war bisher nicht zu vermuthen.

Nach diesen Resultaten beim Casein lag es nahe, auch andere Eiweissstoffe in derselben Weise zu untersuchen. Die Versuche mit Gelatine sind nahe dem Abschlusse, solche mit Hühnereiweiss und mit Hornsubstanz sind im Gange. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sie über die Constitution der verschiedenen Eiweissverbindungen einige neue Aufschlüsse bringen.