

313. Werner Keil:**Die Diamino-säuren des Schildpatts von *Chelodone imbricata*.**

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 2. August 1926.)

Das Schildpatt nimmt gegenüber den anderen Hornsubstanzen insofern eine besondere Stellung ein, als es in der Hitze ohne erkenntliche Zersetzung eine plastische Masse bildet; hierdurch wird es ermöglicht, getrennte Stücken Schildpatt miteinander so zu verschweißen, daß sich die Übergangsstelle völlig verliert. Das Schildpatt hat durch diese Eigentümlichkeit eine gewisse Verwandtschaft mit dem Glutin, das auch im trocknen Zustande bei höherer Temperatur weich wird. Mich interessierte nun die Frage, ob diesem physikalischen Verhalten eine Besonderheit in den chemischen Bausteinen des Schildpatt-Moleküls zugrunde liege. Die Monoamino-säuren desselben sind bereits von Buchtala¹⁾ eingehend untersucht. Es fanden sich außer Alanin, Valin, Leucin und Phenylalanin eine große Menge Glykokoll (19.4%), was besonders gegenüber den Keratinen aus Horn und Haaren auffällt, die zum Teil an dieser Aminosäure sehr arm sind. Das Gleiche gilt für den hohen Gehalt an Tyrosin (13.6), der, soweit bekannt, überhaupt von keinem Eiweißkörper übertroffen wird. Für Cystin fand Buchtala 5.2% im Schildpatt. Was diesen Eiweißkörper chemisch noch weiter von der Gruppe der Keratine entfernt, ist das von Buchtala festgestellte gänzliche Fehlen der Glutaminsäure, welche sich z. B. beim Hammelhorn in einer Menge von 17.2% findet.

Die Diamino-säuren des Schildpatts sind bisher noch nicht aufgeteilt, Buchtala stellte nur fest, daß dieselben 3.09% des Gesamt-Stickstoffes in Anspruch nehmen. Bei meiner hierauf gerichteten Untersuchung bediente ich mich in üblicher Weise des Silberverfahrens von Kossel und Kutscher²⁾, suchte aber den für das Arginin gefundenen Wert zu kontrollieren durch Aufarbeitung einer neuen Hydrolyse unter Benutzung der Dinitro-naphthol-sulfonsäure-2.4.1.7, welche A. Kossel und Groß³⁾ zuerst für die Isolierung des Arginins vorschlugen. Für die Überlassung dieses wertvollen Fällungsmittels bin ich der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik besonders verbunden.

500 g reines, luft-trocknes Schildpatt, das ich der Firma H. Fröde in Braunschweig verdanke, wurde nach 19-stdg. Kochen mit 33-proz. Schwefelsäure in bekannter Weise unter Anwendung von Phosphorwolframsäure, Silbernitrat und Bariumhydroxyd in eine Histidin-, Arginin- und Lysin-Fraktion aufgeteilt. Da erfahrungsgemäß hier die Trennung nicht immer scharf erfolgt, unterzog ich sowohl die Basen der Histidin-, wie der Arginin-Fraktion nochmals der Behandlung mit dem Silber-Baryt-Verfahren, wodurch ich eine gute Trennung erreichte. Durch die neue Farbenreaktion von Sakaguchi⁴⁾ auf Arginin mit α -Naphthol und Hypochlorit, die von keiner anderen Aminosäure des Eiweißes gegeben wird, konnte ich das Freisein der gereinigten Histidin-Fraktion von Arginin erweisen. Den gleichen Dienst leistete mir bei der Reinigung der Arginin-Fraktion die Paulysche⁵⁾ Diazoreaktion auf Histidin.

¹⁾ H. 47, 212 [1911].²⁾ H. 31, 165 [1900/01].³⁾ H. 135, 167 [1924].⁴⁾ C. 1926, I 1419.⁵⁾ H. 42, 518 [1904], 94, 284 [1915].

Histidin-Fraktion: Die endgültige Isolierung des Histidins erfolgte nach Steudel als Pikrolonat.

5.296 mg Sbst.: 1.098 ccm N (16°, 736 mm).

$C_6H_9N_3O_2$, $C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 23.44. Gef. N 23.24.

Arginin-Fraktion: Das Carbonat wurde in das Nitrat und dieses nach E. Schülze und Steiger in das Kupfernitrat-Salz verwandelt. Das krystallwasser-haltige Salz hatte den erwarteten Schmp. 112°.

12.460 mg Sbst.: 1.714 mg CuO. — 13.009 mg Sbst.: 1.781 mg CuO.

$C_6H_{14}N_4O_2$, $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$. Ber. Cu 10.77. Gef. Cu 10.99, 10.94.

Lysin-Fraktion: Um etwa mitgefälltes Prolin zu entfernen, wurde das Carbonat mit heißem Alkohol ausgezogen und der Rückstand nach A. Kossel in das Pikrat verwandelt. Dasselbe zersetzte sich, wie erwartet, lebhaft bei 245° (245—246°).

4.426 mg Sbst.: 0.734 ccm N. — 6.265 mg Sbst.: 1.046 ccm N (15.5°, 736 mm).

$C_6H_{14}N_2O_2$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 18.70. Gef. N 18.61, 18.75.

Hierdurch ist das Vorkommen der drei bekannten Amino-säuren auch in diesem Eiweißkörper bewiesen. Um ein Urteil über die quantitativen Verhältnisse zu gewinnen, wiederholte ich die Hydrolyse (6 Stdn., konz. Salzsäure) mit 100 g Schildpatt und bestimmte sowohl den Diamino-säure-Stickstoff als auch den N-Gehalt der 3 Basen-Fractionen nach Kjeldahl nach Auffüllen der einzelnen Basen-Fractionen auf 100 ccm.

Gesamt-Diamino-säuren: 2.5 ccm brauchten 64.2 und 65.5 ccm $n_{/10}$ -Säure, entspr. 3.6 % Diamino-säure-Stickstoff im Schildpatt.

Histidin-Fraktion (aus 95 g Schildpatt): 10 ccm brauchten 33.7 und 33.3 ccm $n_{/10}$ -Säure. Dies entspricht 0.5 % Histidin-Stickstoff oder 1.83 % Histidin.

Arginin-Fraktion (aus 95 g Schildpatt): 10 ccm brauchten 74 und 75 ccm $n_{/10}$ -Säure. Das entspricht 1.10 % Arginin-Stickstoff oder 3.41 % Arginin.

Lysin-Fraktion (aus 95 g Schildpatt): 10 ccm brauchten 8.5 und 8.6 ccm $n_{/10}$ -Säure. Das entspricht 0.13 % Lysin-Stickstoff oder 0.66 % Lysin.

Wenn die Summe aus den Stickstoff-Werten (1.7) der einzelnen Diamino-säuren nicht unerheblich zurücksteht hinter dem in der Basen-Lösung vor der Aufteilung gefundenen N-Wert (3.6), der von dem entsprechenden Werte von Buchtala (3.1) kaum abweicht, so dürfte dies auf Monoamino-säuren zu beziehen sein, die bei der ersten Phosphorwolfram-Fällung zum Teil mitgefällt wurden, bei der Aufteilung in die einzelnen Fractionen aber beseitigt sind.

Die Nachprüfung der Arginin-Ausbeute unter Anwendung von Dinitro-naphthol-sulfonsäure ergab 10.5 g der Naphtholgelb-Verbindung (bei 110° getrocknet), was einem Arginin-Gehalt von 3.6 % entspricht, der gut mit dem ersten Wert übereinstimmt.

Sonach besteht kein wesentlicher Unterschied in der Diamino-säuren-Verteilung des Schildpatts gegenüber den anderen Hornsubstanzen. Die Abweichung dieses Eiweißkörpers in den physikalischen Eigenschaften von den Keratinen dürfte sich also in erster Linie aus dem zum Teil erheblichen Unterschied in den Mengenverhältnissen der Monoamino-säuren erklären. Dies gedenke ich noch weiter zu verfolgen, ganz besonders auch hinsichtlich des Prolins und Oxy-prolins.