

Über eine durch Kaliumhyperpermanganat aus Hühner- eiweiss erhaltene stickstoff- und schwefelhaltige un- krystallisirbare Säure.

Von **E. Brücke**,

wirklichem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1881.)

Man versetzt Hühnerweiße, so wie es aus den Eiern genommen ist, mit Kaliumhyperpermanganat in concentrirter Lösung; dann fügt man von Zeit zu Zeit noch Kaliumhyperpermanganat hinzu, das mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser benetzt ist; man wiederholt dies, so oft die Farbe bald und vollständig verschwindet. Die Masse erwärmt sich dabei nicht unbeträchtlich, verdickt sich und wird später wieder flüssiger. Jetzt kommt ein Zeitpunkt, wo die Farbe des Kaliumhyperpermanganats sehr langsam verschwindet. Noch nach Stunden zeigt die braune Masse, auf der Wand der Porzellanschale verschmiert, einen Stich ins Röthliche. Man fügt jetzt kein Hyperpermanganat mehr hinzu, lässt bis zum anderen Tage stehen, verdünnt mit heissem Wasser, filtrirt, zieht den Rückstand noch mehrmals mit Wasser aus und vereinigt die Filtrate.

Wenn die Reaction ihr normales Ende erreicht hat, so kann man durch Zusatz von Essigsäure das alkalische Filtrat auf schwach saure Reaction bringen, ohne dass irgend ein Niederschlag entsteht; auch dann verträgt die Flüssigkeit noch ein Mehr von Essigsäure, wenn man aber ein gewisses Quantum überschreitet, so entsteht ein Niederschlag, der sich bei weiterem Säurezusätze noch vermehrt. Dieser im Verhältniss zu der angewendeten Eiweissmenge reichliche Niederschlag besteht der Hauptmasse nach aus der Substanz, von der ich im Folgenden sprechen will.

Um sie in reinem Zustande zu erhalten, wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht, etwas mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen, dann mit solchem verrieben, in einem Becherglase erwärmt, nach dem Erkalten decantirt und so mehrmals hintereinander; dann wurde er wiederum auf ein Filtrum gebracht, nach dem Abtropfen in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Essigsäure wieder gefällt

Schon jetzt konnte ich feststellen, dass die Substanz sich weder mit Salpetersäure und Kali gelb färbte, noch mit dem Millon'schen Reagens roth, dass sie also die beiden Reactionen nicht gab, welche wir nach Otto Nasse's Erfahrungen von einem die Muttersubstanz des Tyrosins bildenden aromatischen Atom-complex im Eiweiss herleiten. Auch die Eiweissprobe mit Zucker und Schwefelsäure gelang nicht und ebenso wenig die von Adamkiewitsch angegebene mit Eisessig und Schwefelsäure. Mittelst Salzsäure konnte ferner nicht wie beim Eiweiss eine violette Färbung erhalten werden. Endlich enthielt auch die Substanz keinen durch Bleiverbindungen direct nachweisbaren Schwefel; sie konnte mit Bleiglätte und Kali gekocht, mit Kali gekocht und mit Bleizuckerlösung geprüft werden; es trat nicht die geringste Bräunung ein.

Indessen war die Substanz noch nicht aschenfrei. Durch mehrmals wiederholtes Auflösen mittelst Ammoniak und Fällen mittelst Essigsäure wurde sie es insoweit, dass sie beim Glühen nur noch einen geringen, und zwar einen dunkel rothbraunen Rückstand liess. Derselbe rührte von Eisen her, welches der Substanz beharrlich anhaftete. Doch gehörte es ihr nicht an, denn es erwies sich als den gewöhnlichen Reagentien direct zugänglich. Die Substanz gab, in wenig Schwefelammonium gelöst, eine grüne Lösung und mit Ferrocyankalium und etwas Chlorwasserstoffsäure färbte sie sich blau.

Um das Eisen wegzubringen, löste ich eine Portion von Neuem in ammoniakhaltigem Wasser auf und filtrirte sie in verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinein unter Umrühren der letzteren. Der Eisengehalt war verringert, aber immer noch nachweisbar. Später gelang es mir, eisenfreie Substanz zu erhalten, indem ich die mittelst Essigsäure auf schwach saure Reaction

gebrachte ammoniakalische Lösung mit essigsauerm Kupferoxyd fällte, den Niederschlag auswusch, ihn wieder löste und in verdünnte Chlorwasserstoffsäure hineinfltrirte, während die letztere dabei fortwährend ungerührt wurde. Der Niederschlag wurde noch einmal wieder gelöst und noch einmal durch Hineinfltriren der Lösung in verdünnte Chlorwasserstoffsäure wieder erzeugt, dann auf einem vorher mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschenen Filtrum gesammelt und ausgewaschen.

Man wird sich vielleicht bei der Wiederdarstellung der Substanz von vorne herein der Chlorwasserstoffsäure mit mehr Vortheil bedienen als der Essigsäure. Ich hatte nur die letztere vorgezogen, weil sie weniger dem Verdachte ausgesetzt war, dass sie das darzustellende Product noch weiter verändern könnte.

Ich kann über die Substanz noch Folgendes aussagen. Mit Kali erhitzt, gibt sie reichlich Ammoniak. Wird sie mit Salpeter und Kali geschmolzen, so lässt sich in der Schmelze Schwefelsäure nachweisen. Sie hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Ein getrocknetes Stück legte ich wieder befeuchtet auf blaues Lakmuspapier. Es brachte einen rothen Fleck hervor, während ein anderes, ebenso behandeltes Stück, am Boden eines engen Reagirglases in einer blassen Lösung von Eisenchlorid liegend, in seiner Umgebung keine tiefere Färbung hervorbrachte, also keine auf diesem Wege nachweisbare Essigsäure enthielt. Mir schien indessen diese Gegenprobe nicht genügend. Derselbe Gegenversuch wurde angestellt, als ich etwas mit Wasser und darauf mit Weingeist gewaschener und dann getrockneter Substanz in ein Reagirglas mit sehr verdünnter und mit sehr wenig Alkali angefärbter Lösung von käuflicher Rosolsäure geworfen hatte. Vom Boden her entfärbte sich die Rosolsäure. An den ersten zwei Tagen verbreitete sich die Entfärbung nach und nach über die ganze Flüssigkeit und dieselbe wurde gewechselt. Später trat zwar die Entfärbung an der Substanz ein, aber sie verbreitete sich äusserst langsam nach aufwärts. Dieselbe Erscheinung zeigte sich wieder beim Wechsel der Rosolsäurelösung. Ich erklärte mir dies folgendermassen: Die Rosolsäure war empfindlicher als die Eisenchloridlösung. Es waren wahrscheinlich noch sehr kleine Mengen von Essigsäure vorhanden gewesen und

diese hatten bei der leichten Diffundirbarkeit der letzteren das rasche Fortschreiten der Entfärbung bedingt. Später, als die schwer diffundirbare Substanz allein in Wirkung trat, schritt dem entsprechend auch die Entfärbung langsamer fort.

Die Substanz, welche hier unter mehrmaligem Wechseln der schwach alkalisirten Rosolsäurelösung mehr als eine Woche lang gelegen hatte, wurde nach Abgiessen der Flüssigkeit auf blaues Lakmuspapier geworfen und röthete dasselbe. Sie neutralisirte also das Alkali desselben, wie zu erwarten war, nachdem sie das Alkali an sich gerissen hatte, an das die Rosolsäure gebunden war. Da sie in verdünnten Säuren schwer löslich, aber an Alkalien gebunden leicht löslich und dabei voraussichtlich nur eine schwache Säure war, so liess sich erwarten, dass auch schwächere Säuren sie aus ihren Lösungen ausfällen.

Beim Durchleiten von Kohlensäure erhielt ich keine Fällung, wohl aber durch eine heiss concentrirte Borsäurelösung. Andererseits löst sich die gewaschene, aber noch feuchte Säure in Boraxlösung auf. Eine Lösung von Salycylsäure bringt flockige Fällung hervor, wenn sie in hinreichender Menge hinzugefügt wird. Auch Tannin muss man in einiger Menge zusetzen, um einen Niederschlag zu erzielen.

Von der Fällung durch Essigsäure haben wir bereits gesprochen. Auch hier tritt der Niederschlag erst ein, wenn die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Durch Ferrocyankalium wird eine solche saure Lösung nicht gefällt. Die frisch vom Filtrum genommene wasserfeuchte Substanz löst sich, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, schnell und unter Gasentwicklung auf. Beim sofortigen Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt ein Niederschlag auf.

In durch ihre Concentration schon trügflüssiger Phosphorsäure löst sich unsere Säure schon in der Kälte und zwar ohne Gasentwicklung. Wird mit Wasser verdünnt, so erfolgt ein flockiger Niederschlag. Dieser flockige Niederschlag gibt noch die früher erwähnte violette Färbung, wenn er mit Kali und einer sehr geringen Menge eines Kupferoxydsalzes versetzt wird.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst sie gleichfalls ohne Gasentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein Niederschlag. Auch dieser

gab mit Kupfervitriollösung und Kali noch violette Färbung. Auch solche Chlorwasserstoffsäure von 1·14 spec. Gewichtes löst sie ziemlich schnell, wenn man erwärmt. Ich erhitzte die Lösung bis zum Sieden, dann liess ich abkühlen, fügte Kali bis zum Entstehen eines Niederschlages hinzu und filtrirte von diesem ab. Das noch saure Filtrat prüfte ich mit Chlorbarium, erhielt aber keinen Niederschlag.

Concentrirte Salpetersäure löste sie bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls ohne Gasentwicklung auf. Beim Verdünnen mit Wasser entstand ein Niederschlag. Er war weniger flockig und spärlicher, liess aber auch noch die erwähnte Reaction deutlich erkennbar eintreten. Auch Eisessig löst unsere Säure auf. Man kann eine solche Lösung mit Wasser verdünnen, ohne dass ein Niederschlag entsteht; wenn man aber die Säure mit einem Alkali allmählig abstumpft, so entsteht ein solcher, und zwar begreiflicherweise zu einer Zeit, wo die Flüssigkeit noch sehr stark sauer ist.

Die Salze der schweren Metalle bringen in den neutralen oder schwach sauren Lösungen mehr oder weniger prompt Fällungen hervor. Die Kupferverbindung löst sich, wie ich schon mehrmals erwähnt habe, mit violetter Farbe in wässrigem Kali oder Natron. Dieselbe Reaction kommt bekanntlich dem Eiweiss zu, aber auch dem Leim, wie dies Humbert, der die Reaction auch am Eiweiss zuerst beschrieben zu haben scheint, schon im Jahre 1855 bemerkte.

Humbert fand die Farbe beim Leim etwas mehr bläulich als beim Eiweiss; aber ich werde an einem anderen Orte Gelegenheit haben, zu zeigen, wie sehr die Tinte, ob etwas mehr röthlich, oder etwas mehr bläulich, bei dieser Reaction von Nebenumständen abhängt.

Alaunlösung bringt einen flockigen Niederschlag hervor, Magnesiumsulfat aber keinen.

Die beschriebene Säure scheint mir dadurch ein besonderes Interesse zu haben, dass sie in verhältnissmässig grosser Menge aus dem Eiweiss gewonnen wird und dabei demselben in ihren physikalischen Eigenschaften noch einigermaßen ähnlich ist. Weder sie, noch ihre Verbindungen zeigen die geringste Neigung zu krystallisiren, ihre Lösungen diffundiren langsam und

halten den Schaum ähnlich wie Eiweisslösungen, wenn auch in geringerem Grade; wird sie aus denselben für sich oder als Metallverbindung gefällt, so erscheint der Niederschlag flockig wie ein Eiweissniederschlag. Endlich dreht sie die Polarisations-ebene nach links.

Wenn ich trotz dieses Interesses darauf verzichte, sie weiter chemisch zu untersuchen, so geschieht es nur deshalb, weil ich glaube, hoffen zu dürfen, dass sich ein Chemiker von Fach dieser Arbeit unterziehen werde, die er sicher viel umsichtiger und vollständiger durchführen wird, als ich es thun könnte.

Berichtigung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1881.)

Beim Aufarbeiten eines Restes der Substanz bin ich zu der Überzeugung gekommen, dass dieselbe noch ein Gemenge war. Ich bin augenblicklich nicht in der Lage, die Eigenschaften des einen und des andern Bestandtheils zu erörtern. Es handelt sich hier nur darum, dass ich einen Irrthum, sobald ich zur Kenntniss desselben gekommen bin, berichtige.
