

Über die Einwirkung von Natriumhypobromid auf einige Aminoverbindungen

von

J. Stuhetz.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1906.)

Prof. Skraup hat nach einer Privatmitteilung bei Versuchen mit Dr. Zwinger gefunden, daß manche Proteine mit Natriumhypobromid sehr lebhaft und rasch Stickstoff abspalten, dessen Menge auch bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen ziemlich gleich bleibt und die in vielen Fällen etwa 30% des im Protein enthaltenen Stickstoffs beträgt. Es wurde außerdem festgestellt, daß das Arginin im Hüfner'schen Apparat etwa ein Drittel seines Stickstoffs als Gas abgibt.

Wenn auch die Prozentzahlen, die bisher für das Arginin als Bestandteil in den Proteinen ermittelt worden sind, nur Näherungswerte sein dürften, so ist doch kaum anzunehmen daß sie von der Wirklichkeit so weit abweichen können, daß die bei den Proteinen beobachtete Stickstoffentwicklung ausschließlich auf das Arginin zurückgeführt werden kann, welches als Guanidinabkömmling mit Natriumhypobromid Stickstoff entwickeln muß.

Es war deshalb nicht unmöglich, daß auch andere primäre Spaltungsprodukte der Proteine mit Natriumhypobromid Stickstoff entwickeln, wenn auch für einige dieser, wie das Leucin und Tyrosin, in negativer Beziehung schon Angaben vorliegen.

Um über diese Verhältnisse Aufklärung zu erhalten, habe ich mit den leichter zu Gebote stehenden Aminoverbindungen

Versuche angestellt und zur Orientierung diese mit dem Harnstoff selbst und mit jenen Aminosäuren auch ausgeführt, über die ältere Angaben schon vorliegen. Es hat sich dabei gezeigt, daß keine der Monoaminosäuren von der Bromlauge in nennenswerter Weise angegriffen wird und daß auch von den Hexonbasen nur das Arginin Stickstoff entwickelt.

Es sind im hiesigen Institute Versuche über die Einwirkung von Bromlauge auf Proteine in Gang, die vielleicht weitere Aufklärung bringen.

Die Bestimmung des Harnstoffs mit Bromlauge liefert bekanntlich nur Näherungswerte.¹ Es war deshalb von vornherein anzunehmen, daß auch jene Aminoverbindungen, die mit Natriumhypobromit den Stickstoff als elementares Gas abspalten, nicht ganz glatt reagieren werden. Und deshalb war es wünschenswert, vor der Untersuchung der einzelnen Aminoverbindungen an reinen Harnstofflösungen Erfahrungen zu sammeln.

Das Gefäß des Hüfner'schen Apparates faßte $7 \cdot 4 \text{ cm}^3$. Die Bromlauge, bereitet durch Eintropfen in eine mit Eis gekühlte Lösung von 100 g Ätznatron in 250 g Wasser, wurde als solche und auch in verschiedenem Grade verdünnt genommen.

Auch die Harnstofflösung war von verschiedener Konzentration.

Bei den meisten wurde die Lösung I verwendet, die in 100 cm^3 0·3842 g Harnstoff enthielt, bei einigen die Lösung II, die in 100 cm^3 0·8908 g enthielt.

Bei den Versuchen 1 bis 9 war die Gasentwicklung schon nach 5 Minuten so gut wie beendet, bei Versuch 10 verlief sie langsamer und war fast die ganze beobachtete Zeit die Bildung von Gasblasen wahrnehmbar.

¹ Die Fehler sind auch von der Individualität der Apparate abhängig. Als mit zwei im wesentlichen nicht verschiedenen Hüfner'schen Apparaten gearbeitet wurde, gab der eine nahezu konstant erheblich geringere Werte wie der andere. Der Apparat, der meist größere Gasmengen lieferte, hatte eine nicht abgeschmolzene, scharfe Hahnbohrung, der andere nicht. Es muß dahingestellt bleiben, ob dieses der Grund der merkwürdigen Abweichungen ist.

Versuch	Volum	Temperatur	Druck	Prozente Stickstoff	Dauer der Entwicklung
Harnstofflösung I.					
Konzentrierte Lauge					
1	9·2	10	735·5	35·9	60 ^m
2	7·7	19	746	29·3	»
3	9·2	19	746	35·3	»
4	7·8	17	746	30·4	»
Lauge frisch bereitet					
5	11·6	18	747	44·4	60 ^m
6	11·2	19	747	42·2	»
7	7·8	17	747	30·4	»
8	11·2	17	741·5	42·8	»
Lauge auf das Doppelte verdünnt					
9	9·2	17	741·5	35·1	60 ^m
Lauge auf das Vierfache verdünnt					
10	9·2	17	747	35·4	90 ^m
Harnstofflösung II.					
Bromlauge auf das Doppelte verdünnt					
11	24	18	747	41·2	30 ^m
12	23·8	18	747	40·9	30 ^m

Die Stickstoffentwicklung führte also niemals zu dem berechneten Werte von 46·6% und sank in einzelnen Versuchen sogar auf $\frac{2}{3}$ des Wertes. Wenn die Anwendung der Methode auf andere Aminverbindungen deshalb auch scharfe Messungen nicht erwarten ließ, so konnten doch annähernde Vergleiche möglich sein.

Bei den Aminverbindungen wurden die Lösungen meist derart gewählt, daß sie einer 0·8⁰/₀ Harnstofflösung äquivalent waren; in den anderen Fällen entsprachen sie einer 0·4⁰/₀ Harnstofflösung.

Glycocol.

0·2814 g in 25 *cm*³ Wasser gelöst (äquivalent einer 0·8⁰/₀ Harnstofflösung).

Auf das doppelte Volum verdünnte Bromlauge. Versuchsdauer 30 Minuten.

Es entwickelte sich bloß 0·1 *cm*³ Gas.

0·0891 g in 10 *cm*³ Wasser (äquivalent einer 0·4⁰/₀ Harnstofflösung).

Konzentrierte Bromlauge frisch bereitet. Versuchsdauer 60 Minuten.

Entwickelt 0·3 *cm*³ Gas.

Alanin.

0·2356 g in 25 *cm*³ Wasser.

Bromlauge auf das zweifache Volum. Versuchsdauer 30 Minuten.

Entwickelt 0·2 *cm*³ Gas.

Leucin.

0·5567 g Leucinchlorhydrat in 25 *cm*³ Wasser.

Bromlauge wie bei Alanin. Überhaupt kein Gas.

Konzentrierte Lauge. Ebenfalls.

Glutaminsäure.

0·5049 g in 20 *cm*³ Wasser.

Konzentrierte Bromlauge.

Nach 5 Minuten hat sich 1 *cm*³ Gas angesammelt, das nach 60 Minuten auf 1·6 *cm*³ gestiegen ist.

Bromlauge mit gleichem Volum Wasser verdünnt.

Genau dieselben Erscheinungen, schließlich 1·7 *cm*³ N.

Tyrosin.

0·2671 g mit der nötigen Menge KOH auf 10 cm^3 aufgefüllt.

Lauge einfach verdünnt. Geringe Gasentwicklung, Rotfärbung der Lösung. Diese verschwindet nach kurzer Zeit, gleichzeitig hört die Gasentwicklung auf.

Nach 60 Minuten 0·5 cm^3 Gas.

Lysin.

0·1345 g salzsaures Lysin in 10 cm^3 Wasser.

Lauge einfach verdünnt. Beim Vermischen der Flüssigkeiten Trübung.

Nach 30 Minuten nur 0·5 cm^3 Gas.

Histidin.

0·1197 g Chlorhydrat in 10 cm^3 Wasser.

Lauge einfach verdünnt. Beim Vermischen rotbraune Färbung, die bald verschwindet.

Gasentwicklung eben nur merkbar, nach 30 Minuten etwa 0·1 cm^3 .

Arginin.

0·0910 g Argininchlorhydrat auf 10 cm^3 Wasser.

Lauge einfach verdünnt. Gasentwicklung regelmäßig wie beim Harnstoff.

Nach 60 Minuten 7·7 cm^3 bei 16° und 738·5 mm. N 12·90/0.

Bromlauge konzentriert 0·3188 g auf 25 cm^3 Wasser.

Nach 60 Minuten 9·4 cm^3 bei 21° und 734 mm. N 10·90/0.

Das Arginin ist demnach das einzige der untersuchten Aminoderivate, das mit Bromlauge reagiert, was von einem Guanidinderivat nicht überraschen kann. Es tritt etwa ein Drittel des Stickstoffs als Gas aus.

Ich habe unter Anwendung größerer Mengen von Arginin versucht, die hiebei entstehende Verbindung zu isolieren, bisher aber ohne Erfolg.
