



Fr. Kutscher

Zur Kenntniss der Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$

In:

Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. –
Berlin: Verlag der Königlichen Akademie der Wissenschaften (in Commission bei Georg
Reimer)

Jahrgang 1902 : Erster Halbband (Januar bis Juni)

S. 588-592

Persistent Identifier: [urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-41789](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-41789)



Zur Kenntniss der Amidosäuren der Reihe

$$C_n H_{2n+1} NO_2.$$

VON DR. FR. KUTSCHER
in Marburg.

(Mittheilung aus dem physiologischen Institut in Marburg. Vorgelegt von
Hrn. ENGELMANN.)

Seit lange sind die schwer löslichen Silberverbindungen der Asparaginsäure und Glutaminsäure also von Amidosäuren der Reihe $C_n H_{2n-1} NO_4$ bekannt und benutzt worden, um mit ihrer Hülfe die Asparaginsäure und Glutaminsäure aus complicirten Gemengen, wie sie bei der Spaltung der Eiweisskörper durch siedende Säuren entstehen, auszufällen. So haben zuerst meines Wissens HLASIWETZ und HABERMANN¹, in ihrer bekannten Arbeit über die Spaltungsproducte des Caseins, die Reste der Glutaminsäure sowie die Asparaginsäure als Silberverbindungen zur Abscheidung gebracht. Weiter hat SUGERLEB² asparaginsaures Silber aus den verschiedensten zersetzten Eiweisskörpern gewinnen können. Ich³ selbst habe Methoden ausgearbeitet, die gestatten, annähernd quantitativ die Glutaminsäure und Asparaginsäure, die bei der Spaltung der Eiweisskörper durch Säure oder Trypsin aus den Proteinstoffen hervorgehen, mit Hülfe ihrer Silberverbindungen zu isoliren.

Im Gegensatz hierzu sind die Silberverbindungen der Amidosäuren der Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$ niemals für die Gewinnung der physiologisch so wichtigen Substanzen, wie es das Glykokoll, das Alanin, das Leucin u. s. w. sind, benutzt worden, obgleich einige derselben in Folge ihrer geringen Löslichkeit sehr gut dazu geeignet sind. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dass uns bisher eine bequeme Methode gefehlt hat, die Silberverbindungen der genannten Amidosäuren darzustellen. Im Laufe meiner Versuche, die ich anstellte, um eine quantitative Methode für die Isolirung der Asparaginsäure und Glutaminsäure auszu-

¹ LIEBIG's Annalen. Bd. 169.

² Ber. d. D. chem. Ges. Bd. 24.

³ Sitzungsberichte der Ges. z. Beförd. der ges. Natur. zu Marburg, November 1900. Zeitschrift f. physiol. Chemie. Bd. 32.

arbeiten, stiess ich auf eine Reaction, welche gestattet, auch die Silberverbindungen des Glykokolls u. s. w. sehr leicht darzustellen. Die Reaction scheint für alle Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$ anwendbar, gleichgültig ob sie schwer oder leicht lösliche Silberverbindungen liefern. Sie wird wie folgt angestellt.

Man versetzt die wässrige Lösung der Amidosäure mit concentrirter Silbernitratlösung und zwar in einer Menge, dass auf ein Molekül Amidosäure etwas mehr wie ein Molekül Silbernitrat kommt. Darauf fügt man klares, kaltgesättigtes Barytwasser dem Gemenge unter Umrühren zu. Das dabei zunächst ausfallende Silberoxyd löst sich sofort wieder auf: und ist die Silberverbindung der Amidosäure schwer löslich sowie ihre Lösung einigermaassen concentrirt, dann beginnt sich sogleich die Silberverbindung der Amidosäure krystallinisch abzusecheiden. Man fährt mit dem Zusatz der Barytlösung fort, bis die Flüssigkeit einen gelblichen Farbenton annimmt, als Zeichen, dass nunmehr ein wenig Silberoxyd in der Flüssigkeit aufgeschwemmt ist. Auch diejenigen Amidosäuren, die wie das α -Alanin nur leicht lösliche Silberverbindungen bilden, besitzen das Vermögen, das durch Baryt abgetrennte Silberoxyd leicht und schnell in Lösung zu bringen, nur kommt es bei Ihnen nicht zur Auskrystallisation einer schwer löslichen Substanz. Die chemische Umsetzung, die sich beim Zusammenbringen von Amidosäure, Silbernitrat und Baryt vollzieht, lässt sich durch folgende Formelgleichung ausdrücken:



Meine Versuche, die den Ablauf der im Vorstehenden geschilderten Reaction illustriren sollen, beziehen sich hauptsächlich auf das Glykokoll, das Sarkosin, die α -Amidopropionsäure und ein Leucin.

Versuch I. 0^g.5 Glykokoll wurden in 10^{ccm} Wasser gelöst, es wurden dazu gegeben 6^{ccm} einer 20procentigen Silbernitratlösung. Nunmehr wurde aus einer Bürette langsam Barytwasser zugefügt. Das anfänglich abgeschiedene Silberoxyd löste sich sofort wieder auf und es begann sich dafür das Glykokollsilber als schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag abzusecheiden. Mit dem Zusatz von Barytwasser wurde fortgefahren, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt erschien. Da Vorversuche gezeigt hatten, dass die letzten Reste des Glykokollsilbers nur allmählich auskrystallisiren, blieb die Flüssigkeit 24 Stunden stehen. Danach wurde das Glykokollsilber abgesaugt, mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen. Es wurden gewonnen 1^g.150 Glykokollsilber, d. i. 93.28 Procent der berechneten Menge. Die Analyse ergab folgende Werthe: 0^g.230 Substanz lieferte 0^g.1385 Silber.

Für $C_2H_4AgNO_2$

Berechnet

Gefunden

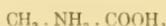
Ag = 60.0 Procent

Ag = 60.22 Procent.

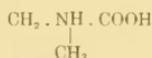
Versuch II. 0^{gr}5 α -Alanin wurden in 5^{cem} Wasser gelöst, mit 6^{cem} 20procentiger Silbernitratlösung versetzt und darauf vorsichtig Barytwasser zugefügt. Das zunächst ausgeschiedene Silberoxyd löste sich schnell wieder. Es wurde mit der Zugabe des Barytwassers fortgeführt, bis der Farbenton der Flüssigkeit in einen gelben umschlug. Zur Ausscheidung eines krystallinischen Umsetzungsproductes kam es nicht. Die Flüssigkeit wurde 24 Stunden sich selbst überlassen. Auch nach dieser Zeit hatte sich nichts abgeschieden.

Versuch III. 0^{gr}5 Glykokoll und 0^{gr}5 α -Alanin werden gemengt, in 10^{cem} Wasser aufgelöst und mit 12^{cem} 20procentiger Silbernitratlösung versetzt. Es wird vorsichtig Barytwasser zugegeben. Das anfänglich ausgeschiedene Silberoxyd löst sich sofort wieder und es beginnt schnell ein weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag von dem Aussehen des Glykokollsilbers auszufallen. Der Flüssigkeit wird Barytwasser zugegeben, bis sie sich gelb zu verfärben beginnt. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag abgesaugt. Es wurden gewonnen 1^{gr}185 reines Glykokollsilber, d. i. 94.0 Procent der verlangten Menge. Es lassen sich demnach durch ihre Silberverbindungen das Glykokoll und das α -Alanin, die im übrigen recht ähnliche Lösungsverhältnisse besitzen, ohne Schwierigkeit trennen.

Versuch IV. Von vorn herein hatte ich angenommen, dass das Sarkosin, welches, wie die Constitutionsformel zeigt [dem Glykokoll kommt die Formel



dem Sarkosin die Formel



zu], dem Glykokoll sehr nahesteht, sich verhalten würde wie das Glykokoll. Die Silberverbindung des Sarkosins ist meines Wissens bisher nicht dargestellt worden. Es lieferte jedoch, entgegen meiner Annahme, keine schwer lösliche Silberverbindung. Als ich 0^{gr}5 Sarkosin in 5^{cem} Wasser löste, 6^{cem} 20procentige Silbernitratlösung und weiter Barytwasser dazufügte, wurde das abgeschiedene Silberoxyd allerdings sofort gelöst. Zur Ausscheidung eines schwer löslichen Umsetzungsproductes kam es aber nicht. Das Sarkosin verhält sich also wider Erwarten wie das Alanin.

Versuch V. Amidobuttersäuren standen mir nicht zu Gebote. Dagegen fand sich in der Präparatensammlung des Institutes ein Präparat, das als Amidovaleriansäure bezeichnet war. Welche Amido-

valeriansäure vorlag, war nicht vermerkt. Von dem Präparat wurden 0^{gr}25 in 20^{cem} Wasser gelöst und 3^{cem} 5 20 procentige Silbernitratlösung dazugegeben. Es fiel zunächst reichlich Chlorsilber aus, das abfiltrirt wurde. Im Filtrat schied sich auf vorsichtigen Zusatz von Barytwasser sofort eine krystallinische Silberverbindung ab. Dieselbe wurde nach einigen Stunden abgesaugt. Die Ausbeute betrug 0^{gr}170. Die Analyse erwies sie jedoch als Leucinsilber, denn 0^{gr}159 gaben 0^{gr}0725 Silber.

Für $C_5H_{10}AgNO_2$	Für $C_6H_{12}AgNO_2$	
Berechnet	Berechnet	Gefunden
Ag = 48.10 Procent	Ag = 45.38 Procent	Ag = 45.60 Procent.

Versuch VI. In Versuch VI stellte ich die schwer lösliche Silberverbindung des Leucins dar, die bisher meines Wissens nicht bekannt gegeben ist. Ich verwandte ein Leucin, das von einem Cursisten aus zersetztem Casein gewonnen war. Es war einmal aus Wasser umkrystallisirt worden und noch nicht rein. Es sublimirte nur sehr unvollkommen. 0^{gr}25 dieses Leucins wurden in 20^{cem} Wasser gelöst, mit 3^{cem} 20 procentiger Silbernitratlösung versetzt. Zufügtes Barytwasser schied sofort die krystallinische Silberverbindung des Leucins ab. Dieselbe krystallisirte in feinen, mikroskopischen zu Drusen vereinigten Nadelchen. Sie war gegen Licht wenig empfindlich. Die Ausbeute betrug 0^{gr}2546, d. i. 56.03 Procent der berechneten. Die Analyse und mikroskopische Untersuchung erwies das Präparat als völlig rein. Es gaben 0^{gr}1005 Substanz 0^{gr}0455 Silber.

	Für $C_6H_{12}AgNO_2$	
Berechnet		Gefunden
Ag = 45.38 Procent		Ag = 45.28 Procent.

Die geringe Ausbeute, die ich trotz der geringen Löslichkeit der Silberverbindung erhielt, erklärt sich einerseits daraus, dass ich kein ganz reines Präparat verwandte, andererseits haben in demselben möglicherweise mehrere isomere Leucine gesteckt, die sich bezüglich ihrer Silberverbindungen verschieden verhalten. Die Beantwortung der letzteren Frage muss ich mir noch vorbehalten.

Da man die Silberverbindungen der Amidosäuren so ausserordentlich leicht darstellen kann, sind sie im hohen Grade geeignet, zur Identificirung der Amidosäuren zu dienen. Sie sind dabei den übrigen Metallverbindungen, namentlich den Kupferverbindungen, weit vorzuziehen, weil sie ausser anderen die gute Eigenschaft haben, selbst dann auszufallen, wenn die Amidosäuren vorher nicht sorgfältig gereinigt waren.

Die Möglichkeit, sie mit Hülfe ihrer Silberverbindungen von einander zu trennen, habe ich experimentell am Glykokoll und Alanin nachgewiesen.

Wie weit sich die Silberverbindungen der Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_2$ benutzen lassen werden, um sie auch aus so complicirten Gemischen abzuschneiden, wie sie bei der Spaltung des Eiweisses durch Säuren oder Enzyme entstehen, kann ich noch nicht bestimmt entscheiden. Jedenfalls ist es aber möglich, das Leucin nach Entfernung von Tyrosin, Ammoniak, der Hexonbasen und der Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_2$ als Silberverbindung aus derartigen Gemengen durch Silbernitrat und Baryt auszufüllen. Hierfür verfüge ich über gelungene Versuche.