

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 46.

Notiz über die Zersetzung von Eiweissstoffen durch Säuren.

Von
Dr. Th. Bokorny.

In den letzten Jahrzehnten sind mehrfach Versuche über die Einwirkung von Mineralsäuren auf Proteinstoffe gemacht worden (Schützenberger, Hlasiwetz und Habermann, Ritthausen, E. Schulze, Kühne, C. Paal u. A.).

Darnach zerfallen die complicirten Moleküle der Proteinstoffe bei stärkerer Einwirkung von Säuren in eine Anzahl einfach constituirter Körper; durch weniger energische Säurebehandlung gelingt es, Zwischenprodukte zu erhalten, die identisch sind mit den durch Enzyme (Pepsin, Trypsin) darstellbaren.

Pepsin bewirkt bekanntlich bei Gegenwart von Salzsäure eine rasche Lösung von Eiweissstoff; 0,1 g Pepsin, in 150 g Wasser und 2,5 Salzsäure gelöst, muss 10 g gekochten und in linsengroße Stücke geschnittenen Eiweisses bei oft wiederholtem kräftigen Schütteln innerhalb 4 bis 6 Stunden bei 40° zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit lösen.

In dieser Lösung sind Peptone und daneben Albumosen als Vorstufen der Peptone vorhanden.

Im Eiweissmolekül sind nach Kühne zwei Substanzen präformirt: das Antialbumin und das Hemialbumin. Magensaft führt sie in Antialbumose und Hemialbumose über, dann beide weiter in Antipepton und Hämipepton; nur das letztere wird durch Trypsin (in alkalischer Lösung) in Leucin und Tyrosin gespalten. Je reichlicher der Pepsin gehalt, um so schneller erfolgt bis zu einem gewissen Grade die Auflösung (v. Wittich).

Wie verhalten sich nun die Eiweissstoffe gegen Säuren (ohne Ferment)?

Auch durch Säuren allein kann man die Bildung von Albumosen und Peptonen herbeiführen, freilich viel langsamer; zunächst entstehen die Albumosen, nachher Peptone; bei sehr vorsichtigem Verfahren wird sehr viel Albumose, wenig Pepton gebildet.

Sehr heftige Säureeinwirkung führt zur Bildung von einfachen Amidokörpern.

Nach P. Schützenberger (C. r. 80, 81;

Ch. 99.

J. B. Chemie 1875) spaltet sich coagulirtes feuchtes Albumin, in verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, in zwei dem Gewichte nach annähernd gleiche Theile; der eine ist unlöslich und amorph („Hemiprotein“) und gibt bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefelsäure neben Leucin und Tyrosin sowie deren Homologen eine neue Substanz, das „Hemiproteidin“; der andere ist in der verdünnten Schwefelsäure gelöst und besteht der Hauptmasse nach aus einem amorphen schwach sauren Körper, dem „Hemialbumin“.

A. Clermont (C. r. 105, Ber. chem. Ges. 21, c) hat 20 g klein gehacktes Fleisch mit 30 g Wasser und 0,5 g Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 180° erhitzt, die schwach braune Flüssigkeit filtrirt, eingedampft, den dabei verbliebenen Rückstand mit Wasser gelöst und filtrirt. Diese Lösung gab nicht mit Salz-, Salpeter- oder Essigsäure, wohl aber mit Alkohol, Tannin, Quecksilber und Platinchlorid reichliche Fällung. Die Ausbeute an Pepton betrug 4 g. Ohne Schwefelsäurezusatz erhielt er nur Syntonin.

H. Hlasiwetz und J. Habermann haben verschiedene Eiweisskörper (Casein, Albumin, Legumin und Pflanzeneiweiss) durch Lösen in Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür und darauffolgendes 3tägiges Kochen im Rückflusskühler zersetzt. Es bildeten sich als Endprodukte Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin und Ammoniak¹⁾ (Ann. Chem. 169; J. B. Chem. 1873, 835). Von Ritthausen (Journ. pr. Chem. 99) ist die Glutaminsäure schon früher unter den Zersetzungspprodukten des Conglutins (Globulinsubstanz aus Lupinensamen) gefunden worden. Nach E. Schulze und E. Bosshard (Ber. chem. Ges. 17) sind die Amidosäuren, welche man aus Conglutin mit Salzsäure erhält, optisch wirksam; das bei der Spaltung mit Barytwasser erhaltene Tyrosin, Leucin und die Glutaminsäure dagegen inaktiv. Sowohl bei Anwendung von Salzsäure als auch von Baryhydrat bilden sich neben Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin auch geringe Mengen

¹⁾ Aus den unkristallisirbaren Rückständen hat E. Fischer zwei neue Basen, Lysin und Lysatinin, isolirt.

von Phenylamidopropionsäure (E. Schulze und J. Barbieri, Ber. chem. Ges. 14).

Dem Verfasser war es darum zu thun, eine möglichst geringe chemische Umwandlung der Proteinstoffe mit Säuren hervorzurufen und insbesondere das erste Auftreten der Peptone nach vorausgegangener Albumosensbildung zu studiren. Die Peptonbildung wird bekanntlich in der Praxis öfters thunlichst zu vermeiden gesucht, da viele Peptone (z. B. die aus Fleisch mit Pepsin erhältlichen) einen intensiv bitteren Geschmack besitzen.

Es wurde Hühnereiweiss gereinigt durch Auflösen in Wasser und Kochen dieser Lösung unter Zusatz von zwei Tropfen Schwefelsäure. Das Coagulum wurde gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Je 2 g davon wurden nun mit verdünnter (4 proc.) Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Oxalsäure, Essigsäure zwei Stunden lang gekocht.

Der chemische Angriff schien mir zuerst bei Salzsäure, dann Bromwasserstoffsäure, hierauf bei Schwefelsäure, dann bei Oxalsäure einzutreten. Essigsäure schien sich ganz inaktiv zu verhalten, trotzdem löste sich etwas auf (siehe unten). In ersteren 4 Fällen trat theilweise Lösung der Substanz und feine Vertheilung des Ugelösten ein; ein Theil des Albumins leistete der 4 proc. Säure Widerstand, löste sich nicht.

Die Lösung in Salzsäure war etwas bräunlich gefärbt und filtrirte rasch, die in Bromwasserstoffsäure zeigte ganz schwache Färbung und filtrirte ebenfalls gut. Die Lösung in Schwefelsäure filtrirte weniger gut, sehr langsam die oxalsäure Lösung; bei letzterer blieb ein sehr starker Rückstand auf dem Filter, bei Schwefelsäure auch ein ziemlich starker, bei Bromwasserstoff und Salzsäure ein viel schwächerer Rückstand. Von allen Lösungen war nur die in Oxalsäure etwas opalescirend.

Die sauren Lösungen wurden nun mit Natron nahezu ganz neutral gemacht, wobei überall eine schwache weisse Fällung (von Albumin, das zuvor als Acidalbumin gelöst war) eintrat. In den Filtraten wurden die Albumosens durch Zinksulfat (dessen Krystalle im Überschuss zugesetzt wurden) unter 24 stündigem Stehen völlig ausgefällt²⁾;

2) Nach Bömer (Zinksulfat, ein Fällungsmittel für Albumosens, Z. anal. Chem. 34, 562), ferner K. Baumann und Bömer (Z. f. Nahr.- und Genussm. I) fällt gesättigte Zinksulfatlösung die Albumosens ebenso gut wie schwefelsaures Ammon. Zur vollständigen Ausfällung werden 100 cc Albumosenslösung mit 2 cc einer verdünnten Schwefelsäure (1 Vol. Säure zu 4 Vol. Wasser) versetzt; dann wird die Lösung in der Kälte mit fein gepulvertem Zink-

bei allen 5 Filtraten setzte sich das überschüssige Zinksulfat zu Boden und über demselben war der Albumosenniederschlag, der sich meist an der Oberfläche ansammelte, sichtbar.

Dieser Albumosenniederschlag, der bei den ersten 4 Flüssigkeiten ziemlich beträchtlich war, wurde auf einem Filter gesammelt, im Filtrat wurden die Peptone durch Phosphorwolframsäure ausgefällt (nach Ansäuern mit Schwefelsäure). Die ersten 3 Flüssigkeiten (mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure) ergaben starken Niederschlag; die Probe mit Oxalsäure keinen, mit Essigsäure sehr geringen.

Hieraus ergibt sich das bemerkenswerthe Resultat, dass schon durch 2 stündiges Kochen mit 4 proc. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure ziemlich beträchtliche Mengen von Pepton gebildet werden, mit Oxalsäure aber gar kein Pepton, mit Essigsäure nur eine Spur.

Es scheint also, dass diese organischen Säuren eine langsamere chemische Wirkung auf Eiweiss ausüben als die vorhin genannten unorganischen Säuren; vielleicht hängt dies mit der Stärke der Säuren zusammen (der Vergleich zwischen Essigsäure und Oxalsäure scheint freilich nicht dafür zu sprechen). Bei der Pepsinverdauung in saurer Lösung hat man eine Abhängigkeit der Wirkung von der Stärke der Säure nicht finden können.

Die Pepsinverdauung wird nach Aug. Wroblewski (Z. physiol. Chem. 21) am meisten durch Oxalsäure befördert, dann kommt erst Salzsäure; ferner wurden wirksam gefunden Phosphorsäure, Weinsäure, Milchsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure; die Säuren wirken aber nicht gemäss ihrer Stärke.

Der internationale Congress für angewandte Chemie in Wien.

Wie S. 1114 berichtet, liegt nunmehr der officielle Bericht über den Congress vor, in vortrefflicher Weise bearbeitet von F. Strohmer. Der Bericht umfasst 1500 Seiten — eine anerkennenswerthe Arbeit.

In Ergänzung des vorläufigen Berichtes (d. Zft. 1898, 773) sind im Hinblick auf den nächstjährigen Congress in Paris

sulfat gesättigt, so dass sich nach 24 stündigem Stehen Krystalle wieder ausscheiden. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und mit einer schwach angesäuerten, kalt gesättigten Zinksulfatlösung ausgewaschen. Das Filtrat enthält keine Spur von Albumosens; die Peptone können daraus direct durch Phosphorwolframsäure gefällt werden.