

Über die Konstitution der Eiweißverbindungen.

Von N. TROENSEGAARD, Kopenhagen.

(Eingeg. 25./4. 1925.)

Durch die Arbeiten von Schützenberger, Curtius und ganz besonders von E. Fischer und seinen Schülern bürgerte sich die bisher geltende Anschauung ein, daß die Proteinstoffe aus α -Aminosäuren aufgebaut, die, ähnlich wie die von E. Fischer synthetisch dargestellten Polypeptide, in langen Ketten angeordnet seien.

Diese Anschauung ist ausschließlich durch die Untersuchung der hydrolytischen Spaltprodukte der Proteine begründet worden. Man hat sich besonders an die Tatsache gehalten, daß man die Aminosäuren, die man bei der Säurehydrolyse erhält, auch durch fermentative Spaltung der Proteine gewinnen kann, sowie daß eine Anzahl der synthetisch dargestellten Polypeptide sich durch die gleichen Fermente spalten läßt, die auch Proteine aufspalten können.

Der Vergleich der bei der Säurehydrolyse erhaltenen Menge an Aminosäuren mit der bei der Fermenthydrolyse erhaltenen ergibt jedoch keine gute Übereinstimmung zwischen diesen beiden, und es gibt verschiedene Proteinstoffe, die gegen Fermente sehr widerstandsfähig sind, wie z. B. das Serum-Albumin. Verschiedene Säurehydrolysen eines und desselben Proteins, die auf ganz gleiche Weise ausgeführt werden, können zu so stark wechselnden Resultaten führen, daß diese einen Konstitutionschemiker nicht befriedigen können. Und wenn man trotz großer Anstrengungen nicht mehr als 28–30 % des Stickstoffs der bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe des Blutserums entstehenden Hydrolyseprodukte¹⁾ in Gestalt von wohldefinierten Aminosäuren fassen konnte, so ist dies auch keine genügende Basis für die Behauptung, daß diese Proteine aus α -Aminosäuren aufgebaut seien. Bei der Gelatine wechseln die Befunde an bestimmten Aminosäuren zwischen 43 und 78 % vom Gesamtstickstoff²⁾. Weiterhin ist aus der Alkaloidchemie bekannt, daß heterocyclische Ringe durch die Hydrolyse zu Aminosäuren aufgespalten werden können.

Es ist nicht genügend untersucht, ob die Fermente, die die durch Synthese dargestellten aliphatischen „Peptidbindungen“ spalten können, nur diese und keine anderen NH-CO-Konstellationen heterocyclischer Art zu spalten vermögen.

In den Hydrolyseprodukten der Proteine findet man gegen 25 Aminosäuren in wechselnder Menge, jedoch in so ungleicher Weise, daß man die vielen verschiedenen Proteine nicht nach chemischen Konstitutionsmerkmalen in Gruppen einteilen kann. Die Einteilung erfolgt in der Hauptsache nach Löslichkeitsunterschieden in Salzlösungen u. ä., was zu einer sehr mangelhaften Systematik führt.

Die verschiedenen Aminosäuren, die man aus den Proteinen erhält, zeigen eine sehr große Ungleichartigkeit in ihrer chemischen und in ihrer elementaren Zusammensetzung, was zu der recht gleichartigen elementaren Zusammensetzung aller Proteinstoffe schlecht paßt.

Man muß sich darüber wundern, daß die Konstitutionsuntersuchungen der Proteine, die nun bald 50 Jahre lang in ungeheurem Umfang getrieben wurden, stets in so einseitiger Weise über die hydrolytische Spaltung führten. Alle anderen Naturstoffe wurden immer so untersucht, daß die chemische Struktur des Stoffes durch Abbau

nach verschiedenen Verfahren untersucht wurde, und daß erst die übereinstimmenden Resultate verschiedener Untersuchungsmethoden den Ausschlag für die Konstitutionsformel gaben.

Beleuchtet man das Proteinmolekül auf diese Weise von verschiedenen Seiten, so kann seine angenommene Polypeptidstruktur nicht aufrecht erhalten werden.

Im Jahre 1920³⁾ habe ich die Hypothese aufgestellt, daß die Proteinstoffe hauptsächlich aus heterocyclischen Ringen aufgebaut seien, die durch Säuren, Alkalien und Enzyme leicht aufgespalten werden können, wobei ich annahm, daß ein größerer Teil des Sauerstoffes der Proteine in den heterocyclischen Ringen als Hydroxyl vorhanden sei. Solches Hydroxyl veranlaßt erfahrungsgemäß eine äußerst leichte Aufspaltung der heterocyclischen Ringe. Es ist anzunehmen, daß diese Ringspaltung sowohl bei Säure- wie bei Enzymwirkung auf gleiche Weise geschieht, wobei sich Aminosäuren bilden.

Ich dachte hauptsächlich an das Vorhandensein von Glyoxalin-, Pyridin- und Pyrrolverbindungen. Welche Erwägungen und chemische Befunde zu dieser Annahme führten ist aus den betreffenden Abhandlungen zu ersehen.

Es ist bekannt, daß unter den hydrolytischen Spaltprodukten der Proteine schon früher Verbindungen mit heterocyclischen Ringen nachgewiesen wurden, jedoch nur in untergeordneter Menge. Kossel hat den Glyoxalinring in Gestalt der Aminosäure Histidin, E. Fischer die Pyrrolidinkarbonsäure (Prolin) und die Oxy-Pyrrolidinkarbonsäure, Hopkins die Indolaminosäure Tryptophan nachgewiesen, und endlich wurde die Anwesenheit von Diketopiperazinringen in Proteinen von verschiedenen Seiten festgestellt und besonders von Abderhalden zum Gegenstand seiner Forschungen gemacht.

Die Hauptmenge der hydrolytischen Spaltprodukte stellen jedoch die aliphatischen Aminosäuren, die auch die Grundlage für die synthetische Darstellung von Polypeptiden bilden.

Wenn wir von der Annahme ausgehen, daß das Proteinmolekül mehr oder weniger stark hydrierte sauerstoffhaltige Pyrrolkerne enthält, so besteht die Möglichkeit der Bildung von anderen cyclischen und heterocyclischen Ringen zwischen den Pyrrolringen. Als Beispiel wurde in der ersten Abhandlung ein provisorisches Modell eines solchen Ringsystemes von 3 Oxy-pyrrolgruppen (Formel I) aufgestellt, wobei sich in der Mitte ein beständiger Benzolring bildet. Von diesem Molekül kann man sich Alanin, wie angedeutet, abgespalten denken. Ist der Komplex an der hervorgehobenen Methylgruppe durch eine aliphatische Kette mit einem anderen Komplex verbunden, so kann man sich hieraus die Bildung anderer homologer Aminosäuren denken. Ebenso kann man sich die Bildung von Tryptophan und der Aminosäuren Phenyl- und Oxyphenylalanin durch die Annahme ähnlicher hypothetischer Formeln erklären.

Dakin hat aus den Hydrolyseprodukten der Gelatine ein γ -Oxyprolylprolinanhydrid isoliert (Formel II). Hier ist zwischen die beiden Pyrrolidinkerne ein Diketopiperazinring eingebaut.

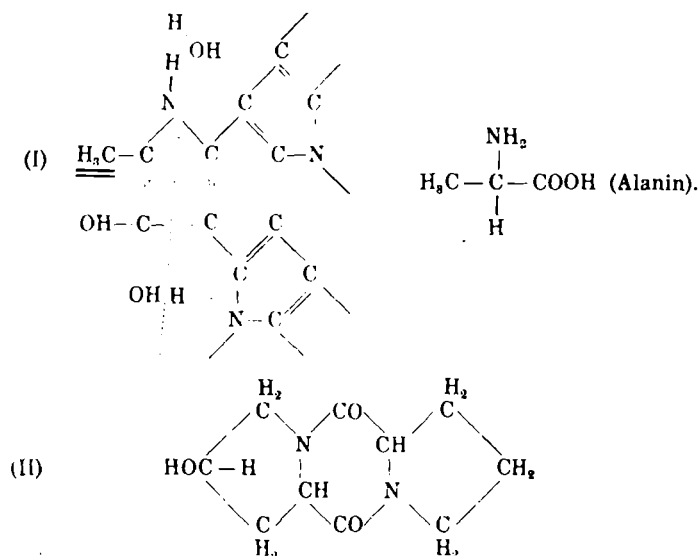
Neuere Spaltungsmethoden.

Zu den Versuchen kam besonders das im Weizen vorkommende Protein Gliadin, das in 60 %igem Alkohol löslich ist und rein erhalten werden kann, zur Verwendung.

¹⁾ Berechnet nach der Zusammenstellung in Plimmer: Chemical Constitution of Proteins.

²⁾ Nach Plimmer und H. D. Dakin: Journal of Biol. Chem. 44, 499.

³⁾ N. Troensegaard: Z. phys. Ch. 112, 87 [1920.] 127, 137 [1923], 142, 35 [1925].



In zweiter Linie wurden Gelatine und Casein untersucht, und in letzter Zeit wurden auch die Proteine des Blutes zur Untersuchung herangezogen.

Da sauerstoffhaltige heterocyclische Ringe in wässrigen, besonders in alkalischen Lösungen sehr oft leicht aufgespalten werden, so habe ich bei der Ausarbeitung neuer Spaltmethoden der Proteine versucht, bei den primären Spaltungen Wasser zu vermeiden.

Den wasserfreien Lösungsmitteln für Proteine hat man seither sehr wenig Beachtung geschenkt. Von solchen sind z. B. Phenole, Kresole, Formamid, wasserfreies methylalkoholisches Kali, Ameisen- und Essigsäure (letztere jedoch nicht für alle Proteine) verwendbar. Brigl benutzte auch Phthalsäureanhydrid.

Oxydative Spaltungsmethoden haben vorläufig keine guten Resultate geliefert; dagegen scheint der reduktive Abbau von acetylierten Proteinen zu Konstitutionsuntersuchungen geeignet zu sein.

Mein Arbeitsplan zum Nachweis des heterocyclischen Charakters der Proteine ging darauf aus, Spaltungsmethoden zu finden, die so wenig wie möglich freien Aminostickstoff ergaben, wogegen die Menge der freien Iminogruppen so groß wie möglich sein sollte. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß man diesem Ziel am nächsten kommt, wenn man Spaltungen in wässrigen Lösungsmitteln möglichst vermeidet und in geeigneten organischen Lösungsmitteln arbeitet.

Um zu bestimmen, ob freie Amino- oder Iminogruppen vorlagen, wurde teils nach der Methode von van Slyke, bei der der freie Aminostickstoff durch Umsetzung mit salpetriger Säure bestimmt wird, teils nach Sørensen's Formoltitrationsmethode, durch die der Amino- sowie der stark basische Iminostickstoff gefunden wird, gearbeitet. Der Unterschied zwischen diesen beiden Bestimmungen gibt ein Maß für den freien Iminostickstoff, den man heterocyclischen Ringen zugehörig betrachten muß.

Die Acetylierung von Proteinstoffen ist früher nicht versucht worden, obgleich die Untersuchung von vielen acetylierten Naturstoffen zur Aufklärung der Konstitution solcher Verbindungen geführt hat, wobei ich an die Untersuchungen über die Acetylverbindungen der Kohlehydrate erinnern möchte.

Nimmt man an, daß die Proteine Pyrrolkomplexe enthalten, so kann die Acetylierung nur günstig sein, da saure Radikale solche Verbindungen stabilisieren.

Die Acetylierung der Proteine habe ich auf verschiedene Weise ausgeführt: durch Erwärmung des Proteins

mit Acetylchlorid und Essigsäure oder durch Lösung des getrockneten Proteins in wasserfreiem methylalkoholischem Kali, Neutralisation mit Essigester und nachfolgender Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium.

Beim Lösen von Gliadin und Gelatine in methylalkoholischem Kali bilden sich nur ganz unwesentliche Mengen freier aliphatischer Aminogruppen, sofern man die Anwesenheit von Wasser völlig vermeidet. Aber selbst eine geringe Menge Wasser gibt eine ganz wesentliche Vermehrung der freien Aminogruppen. Daß sich bei diesem Kochen mit einem Überschuß von Kalihydrat weder freie Aminogruppen noch Ammoniak bilden, zeigt uns gleich, daß hier keine aliphatischen Polypeptide nach F i s c h e r's Hypothese vorliegen können. Diese müßten von kochendem methylalkoholischem Kali mehr oder weniger aufgespalten werden, wenn sie sich darin lösen. Während z. B. Gliadin schon beim kurzen Kochen mit wässrigem Kali leicht etwas mehr als 25 % seines gesamten Stickstoffgehaltes als Ammoniak abspaltet, und außerdem freie aliphatische Aminogruppen gebildet werden, so bilden sich beim Kochen mit wasserfreiem methylalkoholischem Kali nur ganz unwesentliche Mengen Ammoniak und freie Aminogruppen. Vielleicht geschieht hier eine Enolisierung unter intermolekularer Atomverschiebung.

Die acetylierten Proteine sind in Chloroform, Pyridin, Alkoholen und Hexahydrophenol löslich.

Die für den reduktiven Abbau benutzten Acetylprodukte der Proteine wurden dargestellt durch Behandlung der Proteine mit Acetylchlorid und Essigsäure, worauf sie zur leichteren Löslichkeit in Amylalkohol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kurz erwärmt wurden. Bei diesen Acetylierungen erfolgt eine Aufspaltung des Moleküls, wobei bedeutende Mengen destillierbarer Basen, „Acetylbasen“, abgesprengt werden. Es können dies keine acetylierten Aminosäuren oder acetylierte Anhydride von solchen sein, da diese nicht destillierbar sind. Die verschiedenen Proteine geben eine verschiedene Ausbeute an diesen „Acetylbasen“, und zwar von 8–50 % der Stickstoffmenge. Die große Ausbeute geben Serumalbumin und besonders Serumglobulin *).

Die Anwendung von Essigsäureanhydrid ist ein bekanntes Mittel zur Aufspaltung von Molekülen mit stark kondensierten Ringsystemen und ist bei Alkaloiduntersuchungen zur Verwendung gekommen, z. B. beim Morphin.

Die „Acetylbasen“ lassen sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol sowie durch Vacuumdestillation fraktionieren. Bei den Acetylbasen des Gliadins ist es charakteristisch, daß sie nahezu alle zwei Acetylgruppen und ein Sauerstoffatom (abgesehen vom Sauerstoff, der sich in den Acetylgruppen befindet) auf jedes Stickstoffatom enthalten. Einige der Basenfraktionen geben bei der Destillation mit 50 %iger Kalilauge im Ätherdampf in guter Ausbeute Pyrrole. Es geht hieraus hervor, daß einige dieser destillierbaren Acetylbasen acetylierte Oxy-Pyrroline sein können. Die Oxy-pyrroline selbst lassen sich nicht isolieren, da sie so unbeständig sind, daß sie rasch zerfallen. Dagegen dürften acetylierte Oxy-pyrroline beständige Verbindungen sein. Die übrigen Acetylbasen tragen auch einen ausgeprägt heterocyclischen Charakter. Die Untersuchung dieser Basen wird zur Zeit fortgesetzt.

Der reduktive Abbau der Acetylproteine wurde auf verschiedene Weise versucht. Zink oder Magnesium in Eisessig und auch Zink in konzentrierter

*) Die Versuche über die Acetylierung der Proteinstoffe des Blutes sind noch nicht veröffentlicht.

Jodwasserstoffsäure wirken ziemlich kräftig. Da sich jedoch keine recht brauchbare Fraktionierungsmethode der Reaktionsprodukte finden ließ, wurden diese Versuche eingestellt. Es wurde auch versucht, die getrockneten genuinen Proteine durch Erwärmen mit Natriumphenolat in Phenol reduktiv abzubauen. Diese Methode sollte vielleicht näher geprüft werden, da das Protein in eine alkohollösliche Form übergeht, und die Reduktion ohne nennenswerte Dunkelfärbung vor sich geht.

Bei der Reduktion von Acetylgladin mit wasserfreier Jodwasserstoffsäure in Eisessig wurden ungesättigte, mit Wasserdampf flüchtige Pyrrolverbindungen in einer Ausbeute von 4 % erhalten.

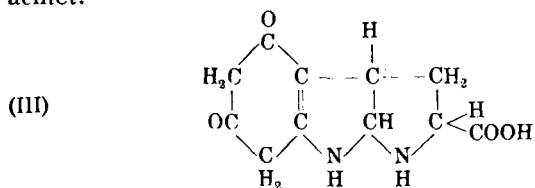
Auch bei der Reduktion von Acetylproteinen oder methylierten Proteinen mit Natrium in Amylalkohol erhält man geringe Mengen ungesättigter Pyrrole. Durch diese Befunde ist der Zusammenhang der Pyrrolverbindungen in dem Chlorophyll der Pflanzen und im Hämin des Blutes, dem Nencki und andere vergeblich nachgeforscht haben, nachgewiesen; wie bekannt besteht das Hämin des Blutes und das Chlorophyll der Pflanzen im wesentlichen aus ungesättigten Pyrrolverbindungen.

Die zuletzt angeführte Reduktionsmethode der Acetylproteine — mit Natrium in Amylalkohol — liegt ausgearbeitet vor. Nach dieser Methode kann das reduzierte Protein in verschiedene basische und saure Fraktionen geschieden werden, die mit Ausnahme einer Ammoniakfraktion alle einen ausgeprägt heterocyclischen Charakter haben.

Die Trennung in basische und in saure Fraktionen erfolgt durch eine kurze kalte alkalische Hydrolyse, die weit verschieden ist von der sonst üblichen Spaltungsweise, bei der das Protein 12 Stunden mit starker Salzsäure gekocht wird. Dieses Beispiel zeigt klar, wie vorsichtig gearbeitet werden muß, und wie grob die alten Methoden sind.

Die basischen Fraktionen werden mit primärem Phosphat und vermittels ihrer verschiedenartigen Löslichkeit in Äther, Aceton und Alkohol weiter geschieden. Mehrere dieser Basenfraktionen enthalten Pyrrolidine und vermutlich auch Oxypyrrolin- und Pyrrolidonringe. Die Fraktionen geben Reaktionen, die auf Pyrrolverbindungen hinweisen. Bei der Reduktion bilden sich weder aliphatische Amine noch aliphatische Aminoalkohole, was geschehen müßte, wenn die Proteine aus Polypeptidketten mit aliphatischer Struktur aufgebaut wären. Die größte Fraktion, die man bei dieser reduktiven Spaltung erhält, ist eine alkohollösliche Säure, deren meiste Metallsalze in Alkohol löslich sind. Die Säure enthält recht wenig Wasserstoff, obgleich sie einer Hydrierung ausgesetzt war. Sie muß den zentralen Teil des Proteinmoleküls darstellen. Die äußeren Teile des Moleküls müssen bedeutend reicher an Wasserstoff sein, und dies zeigt sich auch in den Elementaranalysen mehrerer der obengenannten Acetylbasen, die ja nicht hydriert sind, sowie in der Zusammensetzung der basischen Fraktionen der Amylalkoholreduktion.

Die oben erwähnte saure Fraktion wurde einer näheren Untersuchung unterzogen, und unter allem Vorbehalt folgende Zusammensetzung für wahrscheinlich erachtet:



Die Säure enthält keine aliphatische Aminogruppe. Läßt man sie jedoch kürzere Zeit bei gewöhnlicher Tem-

peratur mit Alkalien stehen, so wird sie leicht aufgespalten. Gegen Säuren ist sie recht beständig.

Besonders charakteristisch für diese Säure ist ihr Verhalten gegenüber Jodmethyl. Dieses reagiert mit einer stark basischen Iminogruppe; zugleich geht aber auch Methyl an einem Sauerstoff ein, und ich vermute, daß diese Methoxylbildung durch Bindungsverschiebungen im Molekül, wie sie Knorr beim Antipyrin studiert hat, bedingt ist.

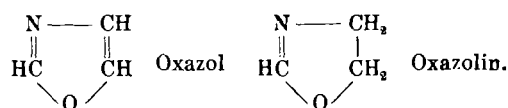
Von großem Interesse ist das Verhalten der verschiedenen reduktiven Spaltprodukte bei der Methylierung mit Jodmethyl. Bei allen Fraktionen traten gerade so viele Methylgruppen in das Molekül ein, als dieses Stickstoffatome enthielt; diese Methylgruppen sitzen jedoch nicht alle an den entsprechenden Stickstoffatomen, sondern einige sind mit Sauerstoffatomen in Reaktion getreten, die in der eben angeführten Weise mit einem Stickstoffatom korrespondieren. Da in den aliphatischen Polypeptiden weder die Imino- noch die Carbonylgruppe mit Jodmethyl reagiert, und da der Sauerstoff des Proteins bei der Hydrierung nicht abgesprengt wurde, so ist dieser Befund ein weiterer Beweis gegen die Existenz der offenen Polypeptidketten.

Die Analysen von etwa 25 nach der angegebenen Spaltungsmethode gewonnenen Spaltstücken zeigen in ihrer elementaren Zusammensetzung eine große Übereinstimmung. Es kommen durchgängig auf jedes Stickstoffatom ein Sauerstoff- und 5–6 Kohlenstoffatome; dagegen wechselt der Wasserstoffgehalt etwas. Diese Verhältnisse weichen weit von der Zusammensetzung der durch die Hydrolyse gewonnenen Aminosäuren ab, welche eine sehr wechselnde Zusammensetzung haben, die wenig zu der sehr gleichartigen Zusammensetzung der genuinen Proteine passen will.

Die angestellten Untersuchungen bekräftigen mich in meiner Ansicht, daß die Proteine aus kondensierten heterocyclischen Ringsystemen von pyrrol- bzw. indolartigem Charakter bestehen.

Die Behandlung des Problems ist sehr schwierig, besonders da wir hier auf ganz neuen Wegen gehen, und die Arbeitskraft eines einzelnen Chemikers ist bei der Größe der Aufgabe nicht ausreichend. Man denke nur daran, welch ungeheure Arbeit zur Erforschung der Konstitution der Alkaloide geleistet wurde, und doch ist diese Aufgabe noch lange nicht völlig gelöst.

Max Bergmann und P. Karrer⁵⁾ haben unabhängig von einander Arbeiten ausgeführt, um möglicherweise in den Proteinen vorkommende Oxazol- oder Oxazolinringe nachzuweisen:



Diese Versuche stützen sich jedoch nur in geringem Grad auf Spaltungsversuche an den Proteinen selbst, und die Möglichkeit des Vorkommens von solchen Ringen im Proteinmolekül wird durch die Tatsache abgeschwächt, daß diese Ringe gegen Alkalien sehr beständig sind, während sie von Säuren äußerst leicht aufgespalten werden. Dagegen werden die genuinen Proteine in den ersten Stadien der Hydrolyse etwa fünfmal rascher von Alkali als von Säure derselben Normalität aufgespalten, und auch die sauren Fraktionen der reduktiv abgebauten Proteine sind beständig gegen Säuren, während Alkalien sie aufspalten.

⁵⁾ P. Karrer und C. Grünacker: *Helv. chim. acta*, 7, 763 [1924], M. Bergmann, E. Brand und F. Weinmann: *Z. phys. Ch.* 131, 1 [1923].

Da Sauerstoff in Ringsystemen in Naturstoffen, besonders in Alkaloiden, oft als Heteroatom vorkommt, so ist die Anwesenheit solcher Ringe in den Proteinstoffen nicht ausgeschlossen. Aber die Konstitutionsuntersuchungen werden sicher recht beschwerlich, wenn man als Grundlage für die Untersuchungen nicht von solchen aus Spaltungsversuchen der Proteine stammenden Präparaten ausgeht, die die hypothetischen Atomkomplexe vermutlich schon enthalten.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Proteine in wässrigen Lösungen wurden in den letzten Jahren von S. P. L. Sorensen, W. Pauli, Jacques Loeb u. a. wesentlich unter der Voraussetzung der E. Fischerschen Polypeptidstruktur eingehend studiert.

Es lag außerhalb meines Arbeitsplanes, mich mit dieser Seite des Problems zu beschäftigen. Ich habe jedoch in Gemeinschaft mit J. Schmidt*) kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen der Proteine Gelatine und Gliadin teils in Eisessig, teils in Phenol ausgeführt. Diese geben ganz abnorm niedrige Resultate, und zwar ganz besonders niedere in Eisessig. In Phenol findet man für Gelatine ein Molekulargewicht von 350 und für Gliadin ein solches von 440. Es wurde nachgewiesen, daß sich das Gliadin aus der phenolischen Lösung wieder in unverändertem Zustand gewinnen läßt.

R. O. Herzog⁷⁾ hat ungefähr gleichzeitig gezeigt, daß man bei der Molekulargewichtsbestimmung von Seidenfibroin in Resorcin noch niedrigere Werte erhält, und Brill⁸⁾ erhält bei seinen röntgenspektographischen Messungen von Fibron ebenfalls niedrige Molekulargewichte.

Bei den Eiweißchemikern tritt zurzeit die Anschauung in den Vordergrund, daß sich das Proteinmolekül aus mehr gleichartigen „Elementarkomplexen“ (nach der Bezeichnung A. B. E. Haldens) zusammensetzt, die auf eine mehr oder weniger lose Art und Weise zu einem Zentralkomplex verknüpft sind, der möglicherweise auch die geringen Mengen von Schwefel, bzw. Phosphor der Proteine enthält.

Die niederen Molekülzahlen, die man in Phenol, Resorcin und bei den Röntgenmessungen erhält, können hierauf hindeuten.

Die Aufgabe ist nun dahin gestellt, die Zusammensetzung dieser Elementarkomplexe ausfindig zu machen.

Physiologische Wirkung.

Trotz mühseliger Forschungsarbeit wissen wir heute noch sehr wenig darüber, auf welche Weise die Proteine in unserem Organismus wirken, und welche Radikale des Proteinmoleküls dessen physiologische Wirkung ausüben. Es ist sicher, daß die stark wirkenden Hormone und ähnliche alkaloidartige Substanzen in unserem Organismus aus den Proteinen als ihrer Muttersubstanz, hervorgehen. Die durch die Hydrolyse gewonnenen Aminosäuren zeigen keine weiteren physiologischen Wirkungen.

Ich habe mit mehreren der reduktiven Spaltprodukte Tierversuche anstellen lassen, wobei sich zeigte, daß die Säurefraktionen nicht giftig waren, während die Basen giftige Eigenschaften besitzen, womit in Übereinstimmung steht, daß Alkaloide, die Pyrrolidinringe enthalten, wie z. B. Nicotin, Atropin und Cocain, zu den am stärksten wir-

kenden Vertretern dieser Klasse zählen. Die methylierten Basen sind sehr starke Giftstoffe.

Es muß hervorgehoben werden, daß eine allseitigere chemische Untersuchung der Zusammensetzung der Proteine unbedingt notwendig ist, damit die physiologische Wissenschaft zur Klärung der vielen physiologischen Probleme von Seiten der Chemiker einen erfolgreicherer Beistand finden kann. Aber es müssen durchsichtiger und vorsichtiger Spaltmethoden als das Kochen mit konzentrierter Salzsäure zur Anwendung gelangen.

Die bisher angenommene Konstitution der Proteine, dieser bedeutende Grundpfeiler der physiologischen Chemie, muß verkehrt aufgebaut sein. Manches Unverständliche wird leichter erklärt werden können, wenn erst einmal das Fundamentale in Ordnung ist.

Führende Eiweißchemiker sind augenblicklich der Meinung, daß die Proteinchemie an einem Wendepunkt in ihrer Entwicklung angekommen ist. [A. 64.]

Über neue Wege der Gaswaschung. III¹⁾.

Versuche mit kombinierten Absorptionsmitteln.

Von G. WEISSENBERGER und F. SCHUSTER.

Aus dem zweiten chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingeg. 1./4. 1925.)

Bei Gaswaschungen kommt man häufig in die Lage, an Stelle reiner Absorptionsmittel künstliche oder natürliche Gemische anzuwenden, sei es, daß solche Gemische von vornherein vorliegen, sei es, daß sie absichtlich zur Erreichung bestimmter Zwecke hergestellt wurden, oder sei es, daß sie sich durch Zufall gebildet haben.

In D. R. P. 388 351 ist ein Verfahren angegeben, das die Verwendung von Substanzen mit phenolischem Charakter als Waschmittel für Gase betrifft. Von diesen Stoffen haben unter bestimmten Verhältnissen die Naphthole ein besonderes Interesse, und die Verfasser konnten zeigen²⁾, daß die Naphthole mit einigen Gruppen von organischen Substanzen relativ beständige Molekülverbindungen eingehen. Es sollte nun untersucht werden, wie sich Lösungen der Naphthole verhalten.

Die Naphthole sind im allgemeinen in organischen Flüssigkeiten von höherem Siedepunkt, soweit dieselben technisch zugänglich sind, recht wenig löslich. Hingegen zeigen hydrierte Phenole ein günstiges Aufnahmevermögen. Bei 20° lösen je 100 g

| | α -Naphthol | β -Naphthol |
|--------------------------------|--------------------|-------------------|
| Cyclohexanol | 77,6 g | 46,3 g |
| o-Methylcyclohexanol | 69,7 „ | 53,7 „ |
| m-Methylcyclohexanol | 84,1 „ | 49,8 „ |
| p-Methylcyclohexanol | 75,7 „ | 48,3 „ |

Man erkennt, daß die Löslichkeit des α -Naphthols größer ist als die des β -Naphthols, der erstgenannte Körper hat aber ein geringeres technisches Interesse, und praktisch kommt nur der zweite in Betracht. Die Löslichkeit des β -Naphthols beträgt demnach bei Zimmertemperatur ungefähr 33,3% des Gemisches.

Von den angeführten Lösungsmitteln für β -Naphthol ist das technische Methylcyclohexanol am leichtesten zugänglich. Seine Dichte ist 0,921 und es besteht zu etwa 80 % aus m-Methylcyclohexanol. Infolge seines Gehaltes an der o-Verbindung beträgt die Löslichkeit von β -Naphthol in ihm ziemlich genau 50 g auf 100 g Methylcyclohexanol.

*) N. Troensegaard und J. Schmidt: Z. phys. Ch. 133, 116 [1924].

7) R. O. Herzog, E. Krahn u. M. Kobel: Z. phys. Ch. 134, 290 u. 296 [1924].

8) R. Brill: Liebigs Ann. 434, S. 204 [1923].

1) Erste Veröffentl.: Z. ang. Ch. 38, 359 [1925]; zweite Veröffentl.: Glückauf Nr. 15 [1925].

2) Sitzungsber. d. W. Akad. [2] 133, 449 [1924].