

 Open access • Journal Article • DOI:10.1002/CBER.187400701119

Das Protamin, eine neue organische Base aus den Samenfäden des Rheinlachs

— [Source link](#) 

F. Miescher

Published on: 01 Jan 1874 - European Journal of Inorganic Chemistry (John Wiley & Sons, Ltd)

Related papers:

- [Vertebrate protamine genes and the histone-to-protamine replacement reaction.](#)
- [The protamine family of sperm nuclear proteins](#)
- [A catalog of sperm histones](#)
- [Protamines and male infertility.](#)
- [Complete selective absence of protamine P2 in humans.](#)

Share this paper:    

View more about this paper here: <https://typeset.io/papers/das-protamin-eine-neue-organische-base-aus-den-samenfaden-30tnrkyv1s>

gonalen Systeme angehören. Durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Salzsäure und Krystallisiren können diese Krystalle vollkommen rein erhalten werden. Die quantitative Analyse derselben ergab im Mittel von 5 beinahe übereinstimmenden Versuchen: Chlor = 33.419 pCt., Antimon 30.531 pCt., wonach sich die Formel $\text{Sb Cl}_3 \text{ Cs Cl}$ berechnet.

Dieses Antimonchlorid-Chlorcäsium wird beim Erhitzen zersetzt, ebenso beim Behandeln mit Wasser. In verdünnten Säuren jedoch ist dasselbe vollständig löslich.

Eine ähnliche Reaction haben J. P. Charples und F. Stolba in Cäsiumsalzlösungen mit Zinnchlorid beobachtet; nur ist dabei zu berücksichtigen, dass die Rubidiumsalze mit Zinnchlorid einen in Salzsäure, wenn auch nicht ganz unlöslichen, so doch schwer löslichen Niederschlag erzeugen und ferner, dass die Anwesenheit von Ammoniak in der Flüssigkeit eine Verunreinigung des Cäsiumzinnchlorides mit Ammoniumzinnchlorid bedingt.

Bei der Reaction mit Antimonchlorid jedoch hindert weder die Anwesenheit von Ammoniak, noch die von Rubidiumsalzen, da beide ein in concentrirter Salzsäure leicht lösliches Doppelsalz geben; man hat nur darauf zu sehen, dass die Flüssigkeit stark sauer sei, damit nicht Antimonoxychlorid herausfalle, welches aber nach Zusatz von Salzsäure sofort verschwinden würde. — In wie weit sich diese Reaction auch auf die Gewinnung der Cäsiumsalze aus Salzgemengen ausdehnen liesse, müssen erst die von mir eingeleiteten Untersuchungen ergeben.

Wien, am 15. März 1874.

111. F. Miescher¹⁾: Das Protamin, eine neue organische Base aus den Samenfäden des Rheinlachs.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Samenfäden des Rheinlachs, welche sich zur Zeit der Reife, im November, aus dem Sekret, sowie aus der zerriebenen Drüsen-substanz, in grossen Mengen sehr rein isoliren lassen, besitzen eine höchst eigenthümliche, quantitativ sehr constante Zusammensetzung. Als Bestandtheile sind zu nennen: Lecithin (7.5 pCt.), Cholesterin (2.2 pCt.), Fett (4.5 pCt.), Eiweissstoffe (10.3 pCt.), sowie als Hauptbestandtheil (48.7 pCt.) Nuclein, eine sehr phosphorreiche (9.6 pCt. P), schwefelfreie albuminoïde Substanz von sauren Eigenschaften, für

¹⁾ Ausführlicheres über die Chemie des Samens verschiedener Thiere findet sich mitgetheilt in den eben erscheinenden Verhandlungen der Basler naturf. Gesellschaft VI, Heft I 1874.

welche, nachdem schon mehrfach ähnliche Körper (aus den Kernen der Eiterzellen, aus Eidotter, aus Milch u. a. a. O.) im unreinen Zustande bekannt geworden, hier zum ersten Male die Möglichkeit einer Reindarstellung geboten wurde. Ueber diesen letztgenannten Körper gedenke ich später genauere Mittheilungen zu machen.

Das Nuclein ist nun aber im Samen nicht frei enthalten, sondern in einer unlöslichen, salzartigen Verbindung mit einer organischen Base, dem Protamin. Zur Darstellung derselben erschöpft man die Masse der isolirten Samenfäden zur Entfernung des Fettes, Lecithins u. s. w. mit heissem Alkohol. Alsdann extrahirt man den Rückstand rasch mit sehr verdünnter Salzsäure, stumpft den Säureüberschuss grösstentheils ab und versetzt mit Platinchlorid. Sämmtliches Protamin wird als Platinsalmiak gefällt. Man lässt ein paar Wochen stehen; der schön gelbe, anfangs harzige Niederschlag wird körnig krystallinisch und setzt sich vollständig ab, in Form von Aggregaten mikroskopischer Kugel und Knollen. Er ist nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in überschüssiger Salzsäure. Nach vollständiger Ausfällung mit Platinchlorid gibt das von Platin befreite Filtrat keine Trübung mehr mit Jodquecksilberkalium und mit Phosphormolybdänsäure; es ist also keine andre Base zugegen. Zuweilen enthält der Platinchloridniederschlag etwas Phosphor, von Zersetzungsprodukten des Nucleins herrührend. Alsdann zersetzt man mit SH_2 und fällt zum zweiten Mal. Der als gelbes Pulver schliesslich erhaltene Platinsalmiak gibt im trockenen Luftstrom bei 100° keine Salzsäure ab, lässt sich bei 105° ohne Verwitterung oder Zersetzung trocknen. Bei circa 120° schmilzt er unter beginnender Zersetzung.

Ein zweites Verfahren besteht darin, dass man mit verdünnter Salpetersäure extrahirt, bis zur schwach sauren Reaction abstumpft und mit Quecksilbernitrat fällt: man erhält einen voluminösen weissen Niederschlag, aus welchem man nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff das salpetersaure Protamin darstellen kann. Ebenso erhält man das salzsaure Salz durch Zersetzung des Platinsalmiaks. Beide Salze krystallisiren nur schwierig bei sehr langsamem Verdunsten in Prismen und Säulen, die sehr wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehören; bei rascherem Eindampfen erhält man sie als gummiartige Massen. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sie haben einen sehr eigenthümlichen Geschmack, vorzugsweise adstringirend, daneben schwach süss und bitter zugleich.

Ausser den eben beschriebenen zeigen die Lösungen der Protaminsalze folgende Reactionen: Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberkalium: Weisse, milchige Trübung durch mikroskopische, halbflüssige Tröpfchen, in grossem Säureüberschuss löslich. Diese

Reaction ist für den Nachweis des Protamins auch bei grosser Verdünnung anwendbar. Ebenso Ferridcyankalium und Platincyankalium; auch Quecksilberchlorid gibt milchige Trübung. Silbernitrat: flockigen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung dagegen gibt keine Trübung.

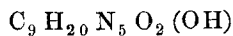
Dampft man eine kleine Probe eines Protaminsalzes vorsichtig mit Salpetersäure ab, so entsteht ein citrongelber Fleck. Mit Natron übergossen, wird derselbe schön roth, welche Färbung beim Erwärmen vorübergehend in's Violette übergeht. Diese Reaction ist bemerkenswerth; sie stimmt genau überein mit dem Verhalten des Xanthins.

Im freien Zustande erhält man das Protamin durch Zersetzung des Phosphormolybdänsäureniederschlags mit Baryt aus dem Filtrat nach Ausfällung des Barytüberschusses mit Kohlensäure als eine gummiartige Masse, die nicht unzersetzt flüchtig ist und sich mit alkalischer Reaction in Wasser löst, dagegen nicht in Alkohol und Aether.

Analysen wurden vom Platinsalmiak ausgeführt; die erhaltenen Zahlen waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	—	24.01	—	23.16	23.21	23.11
H	—	—	—	4.35	4.29	4.26
N	15.43	15.87	15.10	15.00	—	—
Pt	23.76	23.13	23.66	24.64	24.53	—
Cl	—	—	25.05	—	—	—

Die Zahlen sprechen dafür, dass auf fünf Stickstoffatome ein basischer Ammoniakrest kommt. Mit Ausnahme von II sind aber alle Platingehalte etwas höher, als dem fünften Theile des Stickstoffs entspricht; auch stimmen sie unter sich nicht genau. Da durch sehr sorgfältiges Auswaschen mit Wasser blosse mechanische Verunreinigung mit Platinchlorid ausgeschlossen war, so beruht dies ohne Zweifel auf einer geringen Neigung des Protamins, saure Salze zu bilden. Denn berechnet man aus obigen Analysen nach Abzug des Platinchlorids die Zusammensetzung der freien Base, so stimmen die Analysen wenigstens so weit überein, dass ein Gemenge mehrerer Basen wohl kaum anzunehmen ist, wofür auch im sonstigen Verhalten des Körpers keine Anhaltspunkte sich gefunden haben. Die Zahlen stimmen bei der eben genannten Berechnungsweise am besten mit der Formel:



	Berechnet.	Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₉	43.72	—	43.00	—	44.14	43.92
H ₂₁	8.50	—	—	—	8.68	8.52
N ₅	28.34	28.33	28.16	27.72	28.48	—
O ₃	19.44	—	—	—	—	—
	100.00.					

Die Menge des Protamins wurde durch Fällung mit Platinchlorid im Mittel zu 26.8 pCt. der trocknen Samenfäden bestimmt. Man kann also aus den Testikeln eines einzigen grösseren Rheinlaches circa 20—30 Grm. dieses Körpers erhalten. Derselbe tritt aber erst unmittelbar vor der Geschlechtsreife in der Drüse auf, sodass man bis in den October hinein vergeblich nach demselben suchen würde.

Basel, den 19. März 1874.

112. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die vor Kurzem von Hrn. Berthelot in den *Compt. rendus Vol. 78 p. 99, 162 u. 205* veröffentlichte Untersuchung über die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs hat Resultate geliefert, die so vollständig mit denjenigen übereinstimmen, welche ich vor 2 Jahren in diesen Berichten V, 172 als Resultate meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand mitgetheilt habe, dass sie fast identisch sind. Ich begrüsse dieses Ereigniss mit Freude, denn es zeigt, dass auch auf dem schwierigen Gebiete der Thermochemie von verschiedenen Forschern gleiche Resultate erreicht werden können, wenn mit Genauigkeit gearbeitet wird; es mögen die benutzten Methoden gar sehr verschieden sein.

In der folgenden Tafel werde ich die in meiner citirten Abhandlung mitgetheilten Resultate mit denjenigen von Hrn. Berthelot jetzt veröffentlichten zusammenstellen.

No.	Reaction	Berthelot 1874	Thomsen 1872	
1	(NO, O)	19400 ^c	19568 ^c	Gasförmiges Produkt
2	(N ² O ⁴ , Aq) . . .	15600	15505	N ² O ⁴ ist gasförmig
3	(N ² O ⁴ Aq, Cl ²) .	28660	28554	} Wässrige Lösungen } von N ² O ⁴ u. N ² O ³
4	(N ² O ⁴ Aq, O) .	18260	18300	
5	(N ² O ³ Aq, O ²) .	36400	36600	} Gasförmige Bestand- } theile u. Wasser.
6	(N ² O ² , O, Aq) .	36260	36340	
7	(N ² O ² , O ² , Aq) .	54400	54640	
8	(N ² O ² , O ³ , Aq) .	72660	72940	

Ausser diesen Bestimmungen befindet sich in meiner Abhandlung der Werth (N², O) = — 18316, den Hr. Berthelot adoptirt. Diese grosse Uebereinstimmung scheint ganz dem Verfasser entgangen zu sein, denn nur an einer Stelle (pag. 163) deutet er auf eine einzelne