

II. Die Nahrungsstoffe.

Die Nahrungsstoffe zerfallen in organische und anorganische.

Die **organischen** Nahrungsstoffe können sein

a) N-haltige, b) N-freie.

Die N-haltigen sind die Proteinstoffe.

N-freie Nahrungsstoffe sind die Kohlehydrate und die Fette.

Anorganische Nahrungsstoffe sind vor allem das Wasser und gewisse mineralische Salze, besonders die Chloralkalien, die Phosphate, weniger die Karbonate der Alkalien und alkalischen Erden, Eisenverbindungen, Kieselsäure- und Fluorverbindungen.

1. Proteinstoffe.¹

Kollmann, span. Journ. 1. 469, 2. f.

Die Proteinstoffe (Eiweißstoffe im weiteren Sinne) sind kompliziert zusammengesetzte organische Verbindungen, welche bei der vollständigen Spaltung durch Säuren als Endprodukte Ammoniak, stickstoffhaltige organische Basen (Lysin, Hystidin, Arginin u. dergl.) und Amidosäuren (Leucin, Glutaminsäure, Tyrosin u. dergl.) geben (A. Wroblewski²). Sie werden eingeteilt in:

1. echte Eiweißstoffe,
2. Proteide (Verbindungen der Eiweißkörper mit anderen meist kompliziert zusammengesetzten Stoffen),
3. Albuminoide (eiweißähnliche Substanzen).

Die **eigentlichen, echten Eiweißstoffe** nehmen unter den Proteinstoffen den ersten Rang ein; sie machen den Hauptbestandteil des tierischen und pflanzlichen Körpers aus. Gebildet werden dieselben nur im pflanzlichen Organismus und zwar aus einfachen, anorganischen stickstoffhaltigen Verbindungen, selbst aus dem freien Stickstoff der Luft unter Mitwirkung des Lichtes und der Bakterien; der tierische Organismus nimmt die ihm zum Aufbau seiner Organe und Gewebe nötigen Proteinstoffe nur fertig gebildet durch die Nahrung in sich auf. Alle Eiweißstoffe enthalten Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel.³ Die prozentische Menge dieser einzelnen Bestandteile bewegt sich etwa innerhalb folgender Grenzen: 50.0—55.0% C, 19.0—24.0% O, 6.5—7.3% H, 15.0—17.5% N, 0.3—2.4% S. Der Stickstoff wie auch der Schwefel des Eiweißmoleküls sind teils fest, teils locker gebunden. Ein kleiner Teil des Stickstoffs wird beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge als Ammoniak abgespalten; auch bei Einwirkung von salpetriger Säure tritt ein geringer Teil

¹ Siehe besonders: N. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper. — ² Berl. Ber. 1897. 30, 3045. — ³ Das Mykoprotein der Fäulnisbakterien und das Anthraxprotein der Milzbrandbakterien sind schwefelfrei. — M. Nenki und Schaffer, Journ. f. prakt. Chem. 1879. N. F. 20, 443; M. Nenki, Berl. Ber. 1884. 17, 2605.

(1—2%) des Stickstoffs aus. (O. Nasse,¹ C. Paal,² H. Schiff,³ O. Loew.⁴) Der größte Teil des Stickstoffs ist daher nicht als Amidogruppe im Eiweißmolekül enthalten. Beim Erwärmen der Eiweißkörper mit Kalilauge wird auch ein Teil des Schwefels als Schwefelalkali abgespalten, das auf Zusatz von Bleiacetat schwarzes Schwefelblei bildet, wogegen der Rest des Schwefels erst nach völliger Zerstörung des Eiweißes durch Schmelzen mit Kali und Salpeter als Schwefelsäure nachweisbar ist; im Eiweißmolekül müssen somit mindestens zwei Atome Schwefel vorhanden sein.

Die Eiweißstoffe kommen entweder gelöst oder ungelöst vor. Die wäßrigen Lösungen derselben drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links; die verschiedenen Eiweißstoffe besitzen aber verschiedene spezifische Drehungsexponenten. Die Eiweißstoffe sind nicht diffusibel. Sie lassen sich aus neutralen wie aus sauren Lösungen durch Sättigen der Lösung mit Ammonsulfat vollkommen aussalzen (den Peptonen kommt diese Eigenschaft nicht zu). Auch durch Kochsalz oder Magnesiumsulfat werden einzelne Eiweißkörper mehr oder weniger vollständig ausgesalzen.

Die Eiweißstoffe kristallisieren im allgemeinen nicht, doch ist es gelungen, kristallisierte Verbindungen von Eiweiß mit Salzen (Ammonsulfat) herzustellen.

Vergl. Fr. N. Schulz, Die Kristallisation von Eiweißstoffen und ihre Bedeutung für die Eiweißchemie. Jena, bei G. Fischer, 1901. — Über die Bedingungen, welche ein Zustandekommen kristallisierter Eiweißverbindungen ermöglichen, siehe W. Pauli, Pflügers Archiv, 1899. 78, 315.

Die echten Eiweißkörper sind in Alkohol unlöslich, werden daher durch Alkohol aus ihren wäßrigen Lösungen gefällt. Bei kurzer Einwirkung verdünnten Alkohols zeigen die gefällten Eiweißkörper keine Veränderung und sind nach Entfernung des Alkohols in reinem oder salzhaltigem Wasser wieder auflöslich. Bei längerer Einwirkung starken Alkohols jedoch gehen die Eiweißstoffe in den sog. koagulierten Zustand über und sind nunmehr gegen neutrale Lösungsmittel indifferent. Auch beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen scheiden sich die Eiweißstoffe als unlösliche Koagula aus, und zwar vollkommen aus neutralen oder schwach sauren, unvollständig aus alkalischen Lösungen. Ein Gehalt an freiem Alkali, auch die Anwesenheit von viel organischer Säure verhindert die Koagulation vollständig. Die Koagulationstemperaturen der verschiedenen Eiweißkörper sind nicht gleich, zudem auch von der Konzentration der Lösungen wie von der Art und Menge anwesender Salze abhängig. Das koagulierte Eiweiß ist, abgesehen von der Verdauung, nur löslich in verdünnten Laugen und verdünnten Mineralsäuren oder in konz. organischen Säuren; es entstehen dabei alkalische oder saure Eiweißlösungen (Alkalalbuminat oder Acidalbumin [Syntonin]). Die Eiweißkörper haben durch diese Behandlung eine wesentliche Veränderung erfahren, welche Neumeister mit der Bezeichnung „Denaturierung“ belegt; Albuminat

¹ Pflügers Arch. 1872. 6, 589; 1872. 7, 139; 1874. 8, 381. — ² Berl. Ber. 1896. 29, 1084. — ³ Berl. Ber. 1896. 29, 1354. — ⁴ Chem. Ztg. 1896. 20, 1000.

und Syntonin sind in neutralen Flüssigkeiten fast unlöslich, fallen daher beim Neutralisieren durch Säuren bezw. Laugen aus.

Zersetzungsprodukte der Eiweißkörper. Bei der trocknen Destillation liefern die Eiweißkörper unter Zurücklassung einer porösen, N-haltigen Kohle eine alkalisch reagierende, widerlich riechende Flüssigkeit, welche Ammoniumkarbonat, -acetat, -sulfid und -cyanid, Basen der Pyridin- und Anilinreihe, Kohlenwasserstoffe usw. enthält.

Durch Einwirkung hochgespannter Wasserdämpfe, ferner bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfallen die Eiweißkörper unter Wasseraufnahme (hydrolytischer Spaltung); es entstehen unter Entwicklung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff eine Reihe von Amidosäuren, hauptsächlich Tyrosin oder Paraoxyphenyl-

amidopropionsäure = $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, ferner Leucin oder

Amidocaprinsäure = $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$ und Asparagin-

säure oder Amidobernsteinsäure = $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Während die erste Verbindung der aromatischen Reihe angehört, entstammen die beiden anderen der Fettreihe; es müssen sonach auch im Eiweißmolekül Atomgruppen beider Reihen vorhanden sein.

Bei andauernder Einwirkung von Alkalien wie Mineralsäuren werden, zum Teil durch weitere Zersetzung der Amidosäuren, eine Reihe spezifischer Produkte gebildet.

Bei langem Kochen der Eiweißstoffe mit Alkali tritt neben Ammoniak auch Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure auf, und es entweichen Phenol, Indol und Skatol (E. Drechsel).¹ Auch beim Schmelzen von Eiweiß mit Ätzkali entweichen Ammoniak, Kohlensäure und andere flüchtige Produkte und es entstehen Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Indol und Skatol (Geruch nach Kot), Leucin und Tyrosin und deren weitere Zersetzungsprodukte, wie flüchtige Fettsäuren, Phenole usw.

Bei fortgesetzter Einwirkung von gesättigter Barythydratlösung bei 150° erhält man neben Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure Amidosäuren der Fettreihe (der Propionsäure [Alanin], der Buttersäure [Propalanin], der Valeriansäure [Butalanin], der Kapronsäure [Leucin], Asparaginsäure, Glutaminsäure) sowohl wie der aromatischen Reihe (Phenylamidopropionsäure oder Tyro-leucin und Tyrosin) P. Schützenberger.²

Bei Behandlung von Eiweißstoffen mit kochenden Mineralsäuren ist die Zersetzung eine nicht so weitgehende; hier treten nur geringe Mengen von Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure auf. Beim

¹ Ladenburgs Handwörterbuch d. Chem., 3, 548; Indol und Skatol werden besonders reichlich erhalten, wenn Eiweißstoffe in schmelzendes Kalihydrat eingetragen werden. W. Kühne und M. Nenki, Berl. Ber. 1875. 8, 206. 336. —
² Ann. de chim. et de phys. 1875 (5). 16, 289; Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1875. 23, 161.

Kochen jedoch mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Zinnchlorür (nach H. Hlasiwetz und J. Habermann¹) erhielt E. Drechsel² neben den Amidosäuren zwei dem Kreatin und Kreatinin homologe stickstoffhaltige Basen, das Lysatin und Lysatinin, Verbindungen, welche bei ihrer Spaltung durch kochende Barytlauge Harnstoff liefern. S. Hedin³ erklärte später das Lysatinin für ein Gemenge von Lysin und Arginin; er⁴ erhielt beim Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür aus verschiedenen Eiweißkörpern die von E. Schulze und E. Steiger⁵ aus entschälten und entfetteten Lupinen und Kürbiskeimlingen dargestellte Base Arginin und das von A. Kossel⁶ aus Protaminen dargestellte Hystidin.

E. Drechsel⁷ erhielt ferner bei der Spaltung des Kaseins durch siedende Salzsäure die Diamidoessigsäure = $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{COOH}$ und Lysin, wahrscheinlich Diamidocaprinsäure, nach A. Ellinger⁸ die Muttersubstanz des Kadaverins. R. Cohn⁹ glaubte unter den Spaltungsprodukten des Kaseins ein Pyridinderivat gefunden zu haben, stellte aber später¹⁰ fest, daß es sich um ein Derivat des Piperazins handle, um ein Isomeres des nach H. Ritthausen¹¹ bei der Eiweißspaltung sich bildenden Leucinimids.

Der Hauptsache nach entstehen die obengenannten Zersetzungsprodukte auch bei der Fäulnis der Eiweißkörper, sowie bei der Trypsinverdauung.

F. Hofmeister¹² und A. Kossel¹³ führen als teils durch Ferment-spaltung, teils durch Hydrolyse bis jetzt erhaltene Körper bzw. Kerne folgende an:

I. Körper der aliphatischen Reihe:

Guanidinrest $\text{NH}_2-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}$.

Einbasische Monoaminosäuren:

Glykokoll oder Aminoessigsäure = $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$,

Alanin oder Aminopropionsäure = $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$,

Aminobuttersäure = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$,

Aminovaleriansäure = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$,

Leucin oder Aminokapronsäure = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$,

Serin oder Aminomilchsäure = $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CHOHCOOH}$.

Zweibasische Monoaminosäuren:

Asparagin- oder Aminobernsteinsäure = $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$,

Glutamin- oder Aminoglutarsäure = $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$.

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm. 1873. 169, 150. — ² Sitz.-Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wissensch. v. 23./4. 1889; Berl. Ber. 1890. 23, 3096. — ³ Ztschr. physiol. Chem. 1895. 21, 155. 297. — ⁴ Ztschr. physiol. Chem. 1895. 20, 186; 1896. 21, 155. — ⁵ Das. 1887. 11, 43. — ⁶ A. Kossel u. F. Kutscher, Ztschr. physiol. Chem. 1899. 28, 382. — ⁷ Berl. Ber. 1892. 25, 2456 u. 3504. — ⁸ Berl. Ber. 1899. 32, 3542. — ⁹ Ztschr. physiol. Chem. 1896. 22, 153. — ¹⁰ Das. 1900. 29, 283. — ¹¹ Berl. Ber. 1896. 29, 2109. — ¹² Naturw. Rundschau 1902. 17, 529. 545; Chem. Ctrbl. 1902. II, 1263. — ¹³ Berl. Ber. 1901. 34, 3214.

Diaminosäuren:

Ornithin oder Diaminoveriersäure = $C_4H_7(NH_2)_2.COOH$,Lysin od. Diaminokapronsäure = $(CH_2)_2.CH.CH(NH_2).CH.NH_2.COOH$,Histidin = $C_6H_9N_3O_2$,Arginin oder Guanidin-Aminoveriersäure = $C_6H_{14}N_4O_2$.

Thioaminosäuren:

Cystein oder Thioaminomilchsäure = $CH_2.NH_2.CHSH.COOH$,Cystin = $NH_2.CH_2.CH.COOH$  $NH_2.CH_2.CH.COOH$,Glykosamin (stickstoffhaltiges Kohlehydrat) = $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2.NH_2.CO$.

II. Körper der aromatischen Reihe:

Phenol, Kresol, Phenyllessigsäure, Phenylalanin, Tyrosin.

III. Heterocyklische Körper:

Pyrrolreihe: α -Pyrrolidinkarbonsäure.Indolreihe: Indol = C_8H_7 $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ CH,Skatol, Methylindol = C_8H_7 $\begin{array}{c} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ CH,Skatolkarbonsäure = C_8H_7 $\begin{array}{c} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ C.COOH,Skatolessigsäure = C_8H_7 $\begin{array}{c} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ C.CH₂.COOH,Tryptophan = $C_{11}H_{12}N_2O_2$.Pyridinreihe: Pyridin = C_5H_5N .

Die Anzahl der im Eiweißmolekül enthaltenen Kerne ist mit dieser Aufzählung nicht erschöpft; so entstehen z. B. bei der Spaltung der Nucleinsäuren Purinderivate (Adenin, Hypoxanthin usw.) sowie Verbindungen der Pyrimidingruppe; in den Nucleinstoffen finden sich Kohlehydratgruppen usw. Natürlich sind bei dem Aufbau eines Eiweißkörpers nicht alle diese Spaltungsprodukte beteiligt, die Verschiedenheit der Kerne, sowie deren Anordnung und Menge bestimmt die Verschiedenheit der Eiweißkörper. Siehe noch A. Kossel, Berl. Ber. 1901. 34, 3214.

Bei der Oxydation von Eiweißstoffen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht nach R. Maly¹ Oxyprotosulfonsäure, kein Spaltungs-, sondern ein Oxydationsprodukt, in dem der leicht abspaltbare Schwefel in eine HSO₃-Gruppe übergegangen ist; durch weitere Oxy-

¹ Monatsh. f. Chem. 1885. 6, 107; 1888. 9, 255; 1889, 10, 26.

dation geht diese Säure in Peroxyprottsäure über.¹ Die Oxyprottsulfonsäure liefert bei ihrer Zersetzung kein Tyrosin, gibt auch nicht die Millonsche Farbenreaktion.

Auch die Halogeneiweißderivate enthalten zwar noch den ursprünglichen Schwefelgehalt, aber keinen durch Alkali abspaltbaren Schwefel; auch sie liefern bei ihrer Spaltung kein Tyrosin und geben auch nicht die Millonsche Reaktion. Näheres siehe O. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper.

Bei der Destillation mit Schwefelsäure liefern die Eiweißkörper etwas Furfurol, was auf die Anwesenheit einer Kohlehydratgruppe schließen läßt. Die Untersuchungen über diese Frage sind noch nicht abgeschlossen.²

Fällung der Eiweißstoffe: Mäßig konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure fällen die nativen Eiweißkörper durch Koagulation aus. Die Koagula mit Salz- und Schwefelsäure sind im Überschuß des Fällungsmittels schon in der Kälte unter Bildung von Syntonin (Acidalbumin) völlig löslich, während die Fällung mittels Salpetersäure selbst beim Erwärmen und bei großem Säureüberschuß unlöslich ist.

Weiter werden die Eiweißstoffe auch durch die meisten Schwermetallsalze (besonders Kupfersulfat, Eisenchlorid, neutrales und basisches Bleiacetat, Platinchlorid, angesäuertes Quecksilberchlorid) gefällt, indem dieselben, nachdem sie den Charakter schwacher organischer Säuren besitzen, mit den Metalloxyden unter Verdrängung der betreffenden Säure, in Wasser unlösliche, salzartige Verbindungen (Metallalbuminate) eingehen.³ Endlich werden die Eiweißstoffe auch noch durch die sog. Alkaloidreagentien (durch Gerbsäure, Pikrinsäure oder Ferrocyankali in essigsaurer Flüssigkeit; durch Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid oder Kaliumwismutjodid bei Gegenwart einer Mineralsäure) gefällt; in diesen Verbindungen spielt das Eiweiß die Rolle einer Base. Die Fällungen mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, sowie durch Kaliumquecksilberjodid sind vollständige, die übrigen nicht. Manche Eiweißstoffe werden auch durch Trichloressigsäure (2—5proz. Lösung) vollständig gefällt, z. B. die der Milch, nicht aber die des frischen Eiereiweiß (F. Obermayer).⁴

Über die Fällung der Eiweißstoffe durch Aussalzen sowie über Fällung durch Alkohol siehe S. 4.

Farbenreaktionen der Eiweißstoffe. Dieselben sind nicht ausschließlich für Eiweißstoffe charakteristisch, es müssen daher stets mehrere der Proben ausgeführt werden.

¹ Vergl. St. Bondzynski und L. Zoja, Ztschr. physiol. Chem. 1894. 19, 225. — R. Bernert, das. 1898. 26, 272. — O. Cohnheim, Chem. d. Eiweißkörper, 124. — O. v. Fürth, Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1905. 6, 296. — ² Siehe O. Cohnheim, l. c. — ³ Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Eiweiß (Hühnereiweiß, Milch) als Gegengift bei Metallvergiftungen. — ⁴ Wiener med. Jahrb. 1888, 375.

*Millons Reagens: Lösung von Quecksilbernitrat, die salpetrige Säure auffällt.
Zersetzung: Kalilauge + salpetrige Säure-Lösung.*

1. Die Millonsche Probe. Kocht man eine wäßrige Lösung von Eiweiß mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, die etwas salpetrige Säure enthält,¹ so wird das Eiweiß durch das Quecksilbersalz ausgefällt, und Niederschlag wie Flüssigkeit färben sich mehr oder weniger dunkelrot; ungelöstes, in Wasser aufgeschwemmtes Eiweiß verwandelt sich direkt in ein rotes Koagulum.

Diese Reaktion geben alle aromatischen Verbindungen, in denen nur ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt enthalten ist, im Eiweiß jene (Oxyphenyl-)Gruppe, die bei der Zersetzung Tyrosin liefert.

2. Die Xanthoproteinreaktion. Beim Erwärmen einer wäßrigen Eiweißlösung mit konz. Salpetersäure erhält man, infolge der Bildung von Nitroderivaten, gelbe Flocken oder eine gelbgefärbte Lösung; beim Übersättigen der salpetersauren Lösung mit Ammoniak wird die Farbe tieforange gelb.

Auch diese Reaktion ist an das Vorhandensein der Oxyphenylgruppe des Tyrosinkomplexes im Eiweiß gebunden; sie tritt aber auch bei anderen organischen, besonders aromatischen Substanzen auf.

3. Die Biuretreaktion: Violettfärbung der mit Alkali und dann tropfenweis mit einer 2 proz. Kupfersulfatlösung versetzten Eiweißlösung. Diese Reaktion kommt einem Harnstoffderivate, dem Biuret, und den Albumosen und Peptonen ebenfalls zu, doch geben letztere schon in der Kälte eine purpur- bis reinrote Flüssigkeit, während die übrigen Proteinkörper einen blauvioletten Farbenton erscheinen lassen, der erst beim Erwärmen purpurfarben wird.

Die Biuretreaktion ist allen Eiweißkörpern gemeinsam und kommt keinem der nicht mehr eiweißartigen Spaltungsprodukte des Eiweiß zu. (Unterscheidung des Eiweiß von seinen nicht mehr zu den Eiweißkörpern zu rechnenden Spaltungsprodukten.)

Siehe auch: A. Lidof, Die Biuretreaktion. Journ. d. russ. physik. chem. Ges. 31, 571.

4. Die Reaktion von H. Molisch.² Gibt man zu einer Eiweißlösung einige Tropfen einer alkoholischen α -Naphthollösung und versetzt das Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine violette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol, Äther oder Kalilauge gelb wird. Verwendet man Thymol an Stelle von α -Naphthol, so entsteht eine karmine rote Färbung, die beim Verdünnen grün wird.

Diese Reaktion geben nur solche Eiweißkörper, welche eine Kohlehydratgruppe enthalten (Mucine, Mucoide), aus der durch die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure Furfurol gebildet wird, welches letztere dann mit dem α -Naphthol oder Thymol die Färbung (Furfurolreaktion) gibt. Vergl. L. v. Udransky, Ztschr. physiol. Chem. 1888. 12, 395. — Th. B. Osborne und J. F. Harris, Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 474; Z. U. N. 1904. 7, 22.

¹ Millons Reagens: Man löst 1 T. Quecksilber in 2 T. rauchender Salpetersäure (spez. Gew. = 1,42) erst in der Kälte, dann unter Erwärmen; nach Lösung des Hg fügt man das doppelte Volum Wasser hinzu und läßt absitzen; vergl. C. J. Lintner, Ztschr. angew. Chem. 1900, 707. — ² Monatsh. f. Chem. 1888. 7, 198.

*Bildung aus
Tryptophan in
Glyoxalsäure*

5. Die Reaktion von A. Adamkiewicz:¹ Beim Lösen von möglichst entfettetem, trockenem Eiweiß in Eisessig und Zufügen des halben Volums konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Lösung so gleich oder beim Erhitzen violett.

Glyoxalsäure

6. Die Reaktion von L. Liebermann:² Kocht man trocknes, mit Alkohol und Äther möglichst entfettetes Eiweiß mit möglichst konzentrierter Salzsäure, so tritt Violettfärbung der Lösung ein.

Die beiden letzten Reaktionen (sub 5 u. 6) sind bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer Kohlehydratgruppe und der Oxyphenylgruppe (F. Hofmeister).³

Tryptophan

Nach C. Reichl⁴ geben Eiweißstoffe mit 2—3 Tropfen verdünnter alkoholischer Lösung von Benzaldehyd, ziemlich viel Schwefelsäure (1:1) oder konzentrierter Salzsäure und einem Tropfen Ferrisulfat oder Eisenchloridlösung eine dunkelblaue Färbung.

Wie bereits erwähnt, kommen diese Reaktionen nicht dem Eiweiß als solchem zu, sondern gewissen Atomgruppen (Kohlehydrat-, Oxyphenyl-Gruppe), die in reaktionsfähiger Form in demselben enthalten sind. Die Farbenreaktionen sind daher von besonderer Wichtigkeit für das Studium des Aufbaues der Eiweißsubstanzen. Vergl. die Arbeiten von E. Salkowsky, Ztschr. physiol. Chem. 1888. 12, 211; H. Schiff, Berl. Ber. 1896. 29, 298; F. Hofmeister, Ztschr. physiol. Chem. 1897. 24, 159.

Nach F. G. Hopkins und Sydney W. Cole (Journ. of Physiol. 1901. 27, 418) ist die Reaktion nach Adamkiewicz auf eine Einwirkung von Tryptophan und Glyoxalsäure zurückzuführen, welche letztere aus dem Eisessig stammt und beim Stehen von Essigsäure an der Luft oder im Sonnenlichte, auch bei Gegenwart von Ferroverbindungen gebildet wird.

Auch die Liebermannsche Reaktion ist nach S. W. Cole (Journ. of Physiol. 1904. 30, 311) auf eine Zwischenwirkung von Glyoxalsäure, herrührend aus dem zum Auswaschen der Proteide angewandten Äther, und dem aus den Proteiden durch Salzsäure abgespaltenen Tryptophan zurückzuführen. Ebenso sind die Reichlsche und die Furfurol-Reaktion durch die Anwesenheit von Tryptophan bedingt.

Einteilung der Eiweißstoffe. R. Neumeister⁵ unterscheidet

- die eigentlichen Eiweißkörper,
- Proteide (Verbindungen der Eiweißkörper mit anderen, meist kompliziert zusammengesetzten Stoffen),
- Albuminoide (eiweißähnliche Substanzen).

A. Die eigentlichen Eiweißkörper gruppiert R. Neumeister folgendermaßen:

I.

I. Native oder genuine Eiweißkörper, d. h. solche, die in pflanzlichen oder tierischen Säften oder Geweben vorgebildet sind und aus diesen unverändert (mit Kochsalz, Magnesium-, Ammonium-, Zinksulfat) gefällt werden können.

¹ Berl. Ber. 1875. 8, 161; Pflügers Arch. 1874. 9, 157. — ² Chem. Ctrbl. 1887, 600. — ³ Ztschr. physiol. Chem. 1897. 24, 159. — ⁴ Monatsh. f. Chem. 1889. 10, 317; 1890. 11, 155. — ⁵ Lehrb. d. physiol. Chem. 1897, 42; andere Einteilungen siehe: A. Wroblewski, Berl. Ber. 1897. 30, 3045; A. Kossel, Ztschr. physiol. Chem. 1898. 25, 165 u. 26, 110.

1. Albumine: Serumalbumin, Eieralbumin, Laktalbumin, Pflanzenalbumin, *Muskelalbumin*.
2. Globuline: Fibrinogen (Metaglobulin), Serunglobulin (Paraglobulin), Fibringlobulin (durch Verdauung aus Fibrin entstehend), pflanzliche Globuline, Myosin.
3. Vitelline: Phytovitellin, Kristallin.

Die Glieder der einzelnen Gruppen werden durch die Verschiedenheit ihrer Koagulationstemperaturen, ihre spezifischen Drehungsexponenten, sowie durch das Verhalten gegen gewisse Reagentien voneinander unterschieden.

II. Durch fermentative Spaltung eines nativen Eiweißstoffes (des Metaglobulins) entstehend: Fibrin. //

III. Künstlich veränderte (denaturierte) Eiweißkörper: Albuminat, Acidalbumin (Syntonin), koaguliertes Eiweiß, Harnacks aschefreies Albumin. ///

Die Albumine sind in kaltem Wasser — auch in salzfreiem — löslich, werden durch Kochsalz oder Magnesiumsulfat nicht ausgesalzt, vollkommen jedoch durch Ammonsulfat. Aus der wäßrigen, schwach sauren, nicht aus alkalischer, unvollständig aus neutraler Lösung koagulieren die Albumine bei Erwärmen auf 70° C. — Die Albumine enthalten von allen Eiweißkörpern den meisten Schwefel (1.6—2.2 %).

Die Globuline sind in reinem Wasser unlöslich, lösen sich aber in verdünnten, neutralen Salzlösungen, aus denen sie durch Verdünnen mit Wasser, durch Ansäuern, auch schon durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure gefällt werden; sie werden durch Kochsalz unvollständig, durch Magnesiumsulfat bei 30° und durch Ammonsulfat vollständig aus neutralen Flüssigkeiten ausgesalzen. I

Die Vitelline sind durch Kochsalz nicht fällbar, in ihrem übrigen Verhalten aber den Globulinen sehr ähnlich. Die Aleurone in den Pflanzensamen sowie die Dotterplättchen in den Eiern einiger Fische und Amphibien sind Vitellinkristalle (?).

Vergl. L. Radtkofer, Über Kristalle proteinhaltiger Körper pflanzlichen und tierischen Ursprunges. Leipzig 1859. — A. Tschirch und H. Kritzler, Mikrochemische Untersuchungen über die Aleuronkörner. Ber. d. pharm. Ges. 1900. 10, 214. — Siehe auch bei „Kaviar“.

Das Fibrin ist in Wasser und salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich, von warmen Laugen und Säuren wird es unter Denaturierung gelöst. //

B. Zu den Proteiden gehören:

1. Die Nukleoalbumine, Verbindungen der Eiweißstoffe mit Nukleinen: Kasein.
2. Die Glykoproteide, Verbindungen der Eiweißstoffe mit Substanzen der Kohlehydratgruppe: Mucine, Mucoide, Hyalogene.
3. Die Hämoglobine, Verbindungen der Eiweißstoffe mit eisenhaltigen Farbstoffen: Hämoglobin, Oxyhämoglobin, Methämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin.

4. Nukleine,¹ Verbindungen von Eiweiß mit Phosphorsäure oder einer Nukleinsäure.

Die Proteide werden gleich den eigentlichen Eiweißkörpern durch Alkohol gefällt; sie werden auch mit Ausnahme des Pseudomucins bei längerer Einwirkung des Alkohols koaguliert.

a) Die Nukleoalbumine finden sich neben den echten Eiweißstoffen im Protoplasma und in den Kernen aller tierischen und pflanzlichen Zellen. Sie haben den Charakter von Säuren; in reinem, salzhaltigem oder angesäuertem Wasser sind sie unlöslich, werden aber in sehr verdünnter Kalilauge oder Kalkwasser unter Bildung von Salzen gelöst.

*Phosphorhaltig.
Zu Spaltungsgewürken
wie von Kasein
Xanthinlöslich*

Sie sind, wie die echten Eiweißstoffe, in starker Essigsäure löslich; überschüssige Salzsäure löst sie schon in der Kälte unter Denaturierung, wobei dieselben in Acidalbumin bezw. Albuminat und in Nuklein gespalten werden; dieselbe Spaltung wird durch den Magensaft hervorgerufen.

Die Nukleoalbumine geben im übrigen sämtliche Fällungs- und Farbenreaktionen der einfachen Eiweißstoffe. Durch Kochsalz werden sie unvollkommen, durch Magnesiumsulfat vollkommen ausgesalzen.

Das bestbekannte Nukleoalbumin ist das Kasein, ein Hauptbestandteil der Kuhmilch. Siehe unter „Milch“!

b) Die Mucine finden sich in größerer Menge in dem Exkret der Speicheldrüsen und der kleinen Drüsen der Schleimhäute. Sie besitzen sauren Charakter und sind in reinem Wasser unlöslich, lösen sich aber bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Alkali zu neutralen Flüssigkeiten, die eine schleimige Beschaffenheit besitzen und beim Sieden nicht gerinnen. Mucinlösungen werden durch Essigsäure bei Abwesenheit von Salzen vollkommen gefällt, ebenso durch wenig Mineralsäure; bei Anwesenheit von Salzen tritt wenig oder gar keine Fällung ein; überschüssige Essigsäure löst die Fällung nicht auf (Eiweißstoffe werden gelöst). Das Mucin wird aus seinen Lösungen durch sämtliche Fällungsmittel der Eiweißstoffe, außer durch überschüssige Salpetersäure und Essigsäure und Ferrocyankalium niedergeschlagen; die Mucinlösungen zeigen sämtliche Farbenreaktionen der Eiweißstoffe. Kocht man Mucinlösungen mit verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien, so werden dieselben in Syntonin und Körper gespalten, welche den Charakter von Kohlehydraten aufweisen; dieselbe Zersetzung bewirken gespannte Wasserdämpfe.

Siehe: Fr. Müller, Beitr. z. Kenntnis des Mucins und einiger damit verwandter Eiweißstoffe. Ztschr. Biolog. 1901. 24, 468.

c) Die Mucioide oder Mucinoide, von denen das Pseudomucin oder Metalbumin, welches sich stets in Ovariencysten findet, am be-

¹ O. Hammarsten (Lehrb. d. physiol. Chem.) faßt die Nukleoalbumine und die Nukleine (Verbindungen von Eiweiß mit phosphorhaltigen Substanzen) unter dem Namen „Nukleoproteide“ zusammen.

kanntesten ist, erleiden durch Einwirkung verdünnter siedender Mineralsäuren oder gespannter Wasserdämpfe die gleiche Zersetzung wie die Mucine.

Das Pseudomucin ist in Wasser (reinem wie salzhaltigem) löslich; es wird durch Essigsäure nicht gefällt (Unterschied von Mucin); die durch Alkohol bewirkte Fällung geht selbst bei langem Stehen unter absolutem Alkohol nicht in den koagulierten Zustand über, sondern bleibt leicht und vollkommen in Wasser löslich.

d) Die Hyalogene sind als Stütz- und Gerüstsubstanzen, besonders bei den niederen Tieren, sehr verbreitet. Sie sind meist in Wasser unlöslich und zerfallen bei Einwirkung von verdünnter Kalilauge oder gesättigtem Barytwasser schon in der Kälte einerseits in sog. Hyaline (nach ihrem chemischen Verhalten N-haltige, kolloide Kohlehydrate), andererseits in eiweißartige, schwefelhaltige, wenig untersuchte Körper. Sie zeigen die Farbenreaktionen der Eiweißstoffe.

Näheres siehe: Krukenberg, Über die Hyaline, Würzburg 1883; weitere Literatur findet man bei R. Neumeister, Lehrb. d. physiol. Chem. 1897, 48.

e) Über die Hämoglobine siehe unter „Blut“ Kap. V.

f) Die Nukleine sind phosphorsäurehaltige Eiweißkörper; die Phosphorsäure der Nukleine ist aber nicht immer nur an Eiweiß gebunden, sondern sie ist vielfach durch Vermittlung eines nicht näher bekannten Atomkomplexes zugleich mit einer Reihe von Basen verkettet. Weil diese Basen in ihren quantitativen Verhältnissen wechseln, gibt es eine Reihe von substituierten Phosphorsäuren, die man nach R. Altman (Du Bois' Arch. 1889, 524) als „Nukleinsäuren“ bezeichnet; die in den Nukleinsäuren enthaltenen Basen sind das Adenin, Hypoxanthin oder Sarkin, Guanin und Xanthin; sie werden Xanthin- oder Nukleinbasen genannt. A. Kossel und A. Krüger nennen sie wegen ihrer nahen Beziehungen zur Harnsäure Alloxurbasen, E. Fischer, (Berl. Ber. 1897, 30, 549) bezeichnet sie nach dem Grundkörper der Harnsäuregruppe, dem Purin, als Purinbasen.

Die Nukleine besitzen stark sauren Charakter, sind unlöslich in Wasser, in Alkohol und Äther, ebenso in verdünnten Säuren, auch in künstlichem Magensaft. In Laugen sind sie löslich. Sie geben sämtliche Farbenreaktionen der Eiweißstoffe.

Man teilt die Nukleine in zwei Gruppen:

a) Paranukleine oder Pseudonukleine,¹ das sind Verbindungen von Eiweiß mit Phosphorsäure;

b) echte Nukleine oder Kernnukleine, das sind Verbindungen von Eiweiß mit Nukleinsäuren, welche letztere wieder aus Phosphorsäure und den Xanthinbasen zusammengesetzt sind. Dementsprechend liefern die Paranukleine bei ihrer Spaltung durch Mineralsäuren neben Eiweiß nur Phosphorsäure, wogegen die echten Nukleine außer Eiweiß und Phosphorsäure auch noch die Zersetzungsprodukte der in ihnen enthaltenen

¹ Ersterer Bezeichnung stammt von A. Kossel, letztere von O. Hammarsten.

Nukleinsäuren, Phosphorsäure und Xanthinbasen, geben. — Ein Paranuklein ist in dem Kasein enthalten, Kernnukleine finden sich in den Eiterzellen und in der Hefe.

Die Nukleinsäuren scheinen auch als solche, ohne mit Eiweiß zu Nukleinen verbunden zu sein, vorzukommen; Nukleinbasen kommen in freiem Zustande im tierischen und pflanzlichen Gewebe vor und geben mit Säuren gut kristallisierbare Substanzen, welche zum Teil der Harnsäure sehr nahe verwandt sind.

Weiteres siehe: A. Kossel, Untersuchungen über Nukleine. Straßburg 1881; *Ztschr. f. physiol. Chem.* 1879. **3**, 284; 1880. **4**, 290; 1881. **5**, 152 u. 267; 1882. **6**, 422; 1883. **7**, 7; 1886. **10**, 248. — A. Neumann, Zur Kenntnis der Nukleinsubstanzen. *Arch. Physiol.* 1898, 374.

C. Die Albuminoide sind spezielle Bildungen des Tierkörpers und kommen dort nur in ungelöstem Zustande vor; sie bilden die organische Grundlage der Stütz- und Deckgebilde. Im normalen Organismus der höheren Tiere kommen nur drei Albuminoide vor, das Keratin, das Elastin und das Kollagen.

Keratin, Hornstoff, ist der Hauptbestandteil der sog. Horngebilde (Epidermis, Nägel, Hörner, Haare usw.); er hinterbleibt nach der Extraktion dieser Substanzen mit Alkohol, Äther, Säuren und Wasser. Derselbe enthält bis 5% S, teils fest, teils locker gebunden, wie beim Eiweiß.

Das Elastin bildet die das Bindegewebe durchsetzenden elastischen Fasern; dasselbe enthält nur wenig (0.3%) und zwar nur locker gebundenen Schwefel. Es gibt die Millonsche und die Xanthoproteinsäure-Reaktion.

Das Kollagen bildet die leimgebende Substanz des Bindegewebes, ferner der organischen Grundsubstanz der Knochen und Knorpel; es ist das Anhydrid des Glutins (Hofmeister);¹ werden Bindegewebe oder entkalkte Knochen gekocht, so geht das Kollagen unter Wasseraufnahme, als Glutin, Gelatine oder Leim in Lösung. Durch Trocknen und Erhitzen auf 130° wird Glutin wieder in Kollagen zurückverwandelt. Der Gehalt an Schwefel wurde früher zu 0.6, in neuerer Zeit wird er zu 0.2—0.25% angegeben.² Bei der Fäulnis des Leims, auch beim Schmelzen desselben mit Kali sind Tyrosin, sowie Indol und Skatol nicht gefunden worden; trotzdem geben Leimlösungen eine schwache Millonsche und Xanthoproteinsäure-Reaktion, welche beide an das Vorhandensein der Oxyphenylgruppe des Tyrosinkomplexes im Eiweiß gebunden sind (C. T. Mörner).³

Man unterschied früher zwischen Hautleim, Knochenleim oder Glutin und Knorpelleim oder Chondrin und bezeichnete die glutinengebenden Gewebe als Kollagene, die chondringebenden als Chondrogene, da man das Chondrin für einen einheitlichen, besonderen Körper hielt. Durch

¹ *Ztschr. physiol. Chem.* 1879. **2**, 322. — ² Vergl. Cohnheim, *Chem. d. Eiweißkörper* 1900, 278. — ³ *Ztschr. physiol. Chem.* 1899. **28**, 471.

Untersuchungen von O. Schmiedeberg¹ u. a. wurde dasselbe jedoch als ein Gemenge von Kollagen und einem mucinartigen Körper erkannt.

Aus sämtlichen Proteinstoffen, sowohl den eigentlichen, wie den künstlich veränderten, den Proteiden, wie den Albuminoiden, lassen sich durch gemäßigte hydrolytische Einwirkung Spaltungsprodukte erzeugen, welche noch die allgemeinen Charaktere der Proteinstoffe zeigen (Unlöslichkeit in Alkohol, Eintritt der Xanthoprotein- und Biuretreaktion) — die sog. Albumosen und Peptone, welche auch durch die natürliche Verdauung entstehen. Kühne nennt die Peptone der Magenverdauung Amphopeptone.

Synthese der Eiweißstoffe.

Die von Miescher² im Fischsperma entdeckten **Protamine** sind nach A. Kossels³ Untersuchungen Eiweißkörper, deren Molekül aber einfacher zusammengesetzt ist, als das aller bisher bekannten Eiweißstoffe. Es sind stark basische Körper, die mit Säuren gut charakterisierte Salze geben. Bei ihrer Zersetzung durch siedende verdünnte Schwefelsäure oder durch Trypsin (nicht durch Pepsin) liefern sie die von A. Kossel als Hexonbasen bezeichneten Stoffe: Arginin, Hystidin und Lysin, aber nur geringe Mengen von Amidosäuren. Kossel schließt daraus, daß in dem Eiweiß derselbe Atomkomplex enthalten ist, wie in den Protaminen. Beide, Eiweiß wie Protamine, sind durch Ferrocyanalkali, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberjodkali fällbar, jedoch nicht nur aus saurer, sondern auch aus neutraler, z. T. selbst aus schwach alkalischer Lösung; beide zeigen Linksdrehung, beide geben die Biuretreaktion. Millons Reaktion geben die Protamine nicht. Die Protamine sind frei von Schwefel und Phosphor. Sie besitzen deutliche giftige Wirkung (W. H. Thompson).⁴

Nach Kossels Anschauung bildet diese basenbildende Gruppe den eigentlichen Kern des Eiweißmoleküls; die komplizierteren Eiweißstoffe entstehen durch Anlagerung anderer Gruppen an diesen Kern. Von diesem Gedanken ausgehend hat Kossel folgende Einteilung der Eiweißstoffe vorgeschlagen:⁵

1. Gruppe. Protamine, die bei der Zersetzung nur die Basen Arginin, Hystidin und Lysin liefern.
2. Gruppe. Eiweißkörper, die bei der Zersetzung außer den Basen noch Amidosäuren der aliphatischen Reihe, z. B. Glykokoll oder Leucin geben, z. B. Leim.
3. Gruppe. Eiweißstoffe, die außer den Monoamidosäuren der aliphatischen Reihe noch Amidosäuren der aromatischen Reihe, also Tyrosin liefern, z. B. die Peptone und das Fibroin der Seide.
4. Gruppe. Hierher würde die große Zahl der eigentlichen Eiweißstoffe gehören, die außer den vorgenannten Stoffen noch S-haltige Atomkomplexe enthalten und bei denen durch die Verschiedenheit der Mengen der Komponenten große Mannigfaltigkeit der Körper bedingt ist.

Nach A. Kossel⁶ entstehen durch Anlagerung einer Monoaminosäure, der Amidovaleriansäure, und einer noch unbekannt Substanz an die im Protaminkern an Menge vorherrschende (A. Kossel u. F. Kutscher⁷) Arginingruppe zunächst

¹ Schmiedebergs Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmak. 1891. 28, 355. — ² Arch. f. experim. Pathol. u. Pharm. 1896, 37, 100. — ³ Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung der ges. Naturwissenschaften zu Marburg. 1897, 56; Ztschr. f. physiol. Chem. 1896. 22, 176; 1898. 25, 165 u. 26, 588. — ⁴ Ztschr. physiol. Chem. 1900. 29, 1. — ⁵ Sitzungsber. d. Gesellsch. z. Förd. d. ges. Naturw. zu Marburg 1897, 56. — ⁶ Berl. Ber. 1901. 34, 3214. — Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29, Heft 1; Chem. Ctrbl. 1903. II, 672. — ⁷ Ztschr. physiol. Chem. 1900. 31, 165; Z. U. N. 1901. 4, 591.

die Protone, das sind bei der hydrolytischen Zersetzung der Protamine beobachtete, den Peptonen entsprechende Zwischenglieder, welche die Biuretreaktion geben. Aus diesen Protonen entstehen dann die Protamine und durch weitere Anlagerung von Monoaminverbindungen und anderen Kernen die Proteine. Die Verknüpfung der Aminosäuren erfolgt wahrscheinlich durch Iminogruppen.¹

Während demnach A. Kossel basische Komplexe als den Grundstock der Eiweißkörper anspricht, legt Th. Panzer² sowie E. Fischer das Hauptgewicht auf die Aminosäuren. Panzer sagt: Eiweißkörper sind diejenigen Stoffe, welche bei der hydrolytischen Spaltung Amino- oder Diaminosäuren liefern.

Von der Annahme ausgehend, daß die Aminosäuren in den Proteinstoffen höchstwahrscheinlich nach Art der Säureamide miteinander verkuppelt sind, war E. Fischer schon lange bemüht, solche Anhydride synthetisch herzustellen. Nachdem es ihm zunächst gelang, durch Benutzung der Ester (Veresterung der Aminosäuren und fraktionierte Destillation) eine neue Trennungsmethode für die Monoaminosäuren zu finden, welche für die Hydrolyse der Proteine ein wertvolles Hilfsmittel wurde, und nicht nur die Isolierung der bekannten Aminosäuren erleichtert, sondern auch die Auffindung von neuen Gliedern der Klasse ermöglicht hat, glückte es ihm, auch eine ganze Reihe von Methoden ausfindig zu machen, welche eine amidartige Verkettung von Aminosäuren gestatten. Die hierbei gewonnenen Produkte nennt E. Fischer Polypeptide und zwar unterscheidet man nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Aminosäuren Di-, Tri-, Tetra- usw. Peptide. Der einfachste Vertreter der amidartigen Anhydride, das einfachste Dipeptid ist das Glycylglycin, das aus dem Glycinanhydrid durch Aufspaltung mit verdünntem Alkali leicht gewonnen wird. Weitere Synthesen lieferten nur Derivate der Polypeptide, von denen die Karbäthoxyl- und Karboxylverbindungen am ausführlichsten untersucht sind. Da aber die Abspaltung von CO₂ aus diesen Derivaten ohne tiefergehende Zersetzung nicht gelingen wollte, war zum Aufbau der höheren Polypeptide eine neue Methode erforderlich. Wiederum gelang es E. Fischer und E. Otto, eine Methode zu finden, welche die Herstellung sowohl einfacher Tripeptide wie von Kombinationen mannigfacher Art erlaubt. Der Ester eines Dipeptids, z. B. der Glycylglycinester NH₂CH₂CO.NH.CH₂COOR wird mit einem halogenisierten Säurechlorid, z. B. Chloracetylchlorid zusammengebracht; durch vorsichtiges Verseifen des Kondensationsproduktes erhält man die Säure ClCH₂CO.NH.CH₂CONHCH₂COOH, welche beim Erwärmen mit starkem wäßrigen Ammoniak das Diglycylglycin NH₂CH₂CONHCH₂CONHCH₂COOH gibt, das erste Tripeptid.³ — Mit Hilfe dieser Methode ist es nun E. Fischer und seinen Schülern gelungen, nahezu 70 Polypeptide der verschiedensten Zusammensetzung zu bereiten, welche den natürlichen Peptonen schon sehr nahe verwandt sind und zu der Ansicht führen, daß die Peptone im wesentlichen ein bisher untrennbares Gemisch von Polypeptiden sind.

Vergl. E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. (1899—1906) Berlin 1906. — Berl. Ber. 1906. 39, 530.

Fermente. Zu den Eiweißkörpern werden vielfach auch die ungeformten Fermente, die Enzyme gerechnet, obschon es bis jetzt nicht festgestellt ist, ob die Eiweißreaktionen, welche einige Forscher mit den von ihnen isolierten Enzymen erhalten haben, wirklich den Enzymen zu kommen oder von beigemengten Eiweißkörpern herrühren. Die Enzyme sind kompliziert zusammengesetzte chemische Verbindungen, welche innerhalb der tierischen und pflanzlichen Zelle,

¹ Über Protamine siehe noch: M. Goto, Ztschr. physiol. Chem. 1902. 37, 94; Z. U. N. 1903. 6, 733. — A. Kossel, Ztschr. physiol. Chem. 1903. 40, 311; Z. U. N. 1904. 7, 592. — A. Kossel u. H. D. Dakin, Ztschr. physiol. Chem. 1903. 40, 565; 1904. 41, 407; Z. U. N. 1904. 8, 689. — ² Wiener klin. Wochenschrift 1903. 16, 689; Z. U. N. 1904. 8, 688. — ³ Siehe E. Fischer, Berl. Ber. 1903. 36, 2094; E. Fischer u. E. Otto, das. 1903. 36, 2106; E. Fischer, das. 1903. 36, 2982.

auch den Zellen der Fermentorganismen erzeugt und nach außen hin abgeschieden werden. Diese Stoffe haben die Aufgabe, das schwerlösliche Nährmaterial in ein für die Ernährung geeignetes Material umzuwandeln. Sie sind in Wasser löslich, durch längeres Erhitzen auf 100° verliert die wäßrige Lösung ihre wirksame Kraft. Ihre Lösungen in Glycerin sind sehr haltbar, da konzentriertes Glycerin ein Protoplasmagift ist. Die Enzyme sind instande, schon in sehr geringer Menge große Massen von gewissen Substanzen chemisch zu verändern, ohne jedoch selbst verbraucht oder verändert zu werden. Eigentümlich ist, daß die verschiedenen Enzyme ihre Wirksamkeit nur auf ganz bestimmte Stoffgruppen beschränken. Demgemäß unterscheidet man:

1. Proteolytische, eiweißverdauende, peptonisierende Enzyme (Pepsin, Trypsin, das vegetabilische Papayotin von *Carica papaya*);
2. amylolytische, Stärke verzuckernde Enzyme (das Ptyalin des Speichels und des Pankreassaftes, die vegetabilische Diastase);
3. fettsplattende Enzyme (das Steapsin des Pankreassaftes, die Lipase des Blutes);
4. invertierende, Doppelzucker spaltende Enzyme (Invertin, Maltase, Laktase);
5. Harnstoff zersetzende Enzyme (die Urease);
6. Glykoside spaltende Enzyme (Emulsin, Myrosin);
7. Eiweißgerinnungsenzyme (das Labferment des Magens, das Fibrin-ferment).

Von diesen ungeformten Fermenten sind zu unterscheiden die geformten Fermente, die Fermentorganismen, niedere einzellige Pilze und Bakterien, welche die Fähigkeit und die Aufgabe haben, durch ihre Lebenstätigkeit die in der Natur durch das Absterben tierischer und pflanzlicher Substanzen angehäuften organischen Massen in einfache Nährstoffe zurückzuführen. Derartige niedere Organismen sind die Spaltpilze (Schizomyceten), die Hefepilze (Sproßpilze, Blastomyceten) sowie einige Schimmelpilze. Auch sie wirken durch hydrolytische Spaltung.

Die vorstehende Anschauung von dem Unterschiede zwischen Fermenten im engeren Sinne (lebenden Wesen) und Enzymen (Produkten der chemischen Vorgänge in der Zelle, welche die Zelle überleben und von ihr getrennt wirken können) ist in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von E. Buchner¹ erschüttert. Derselbe hat durch Zerreiben und Auspressen von Bierhefe einen eiweißreichen Zellsaft gewonnen, der gürungsfähige Zuckerlösungen zur Gärung bringt. Der von verschiedenen Seiten gemachte Einwurf, daß der Preßsaft noch lebende, gelöste Zellsubstanzen enthalte, wurde entkräftet, indem gezeigt wurde, daß der wirksame Bestandteil des Saftes, die Zymase, weder durch Chloroform, noch durch Natriumarsenit oder große Mengen Glycerin beeinträchtigt wurde. Die Wirkung der Fermente, die Lebenstätigkeit der Zelle kann nämlich durch Zusätze von arseniger Säure, Phenol, Salizylsäure, Borsäure, Fluornatrium, Chloroform, Äther, Glycerin usw. aufgehoben werden; auf die vom Organismus abgetrennten Enzyme haben diese Zusätze keinen Einfluß, wohl aber Blausäure, Arsenwasserstoff, Quecksilberchlorid.

Siehe noch E. O. von Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten 1904, 399.

¹ Berl. Ber. 1897. 30, 117. 1110; vergl. noch Stavenhagen, Berl. Ber. 1897. 30, 2422; Ed. Buchner u. R. Rapp, das. 1897. 30, 2668; 1898. 31, 209. 1084. 1090. 1531; H. Will, Ztschr. f. ges. Brauwesen. 1898. 21, 291; H. Lange, Wochenchr. f. Brauereien. 1898. 15, 377.

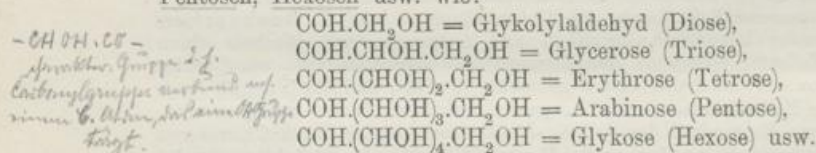
N=für!

2. Kohlenhydrate.

Literatur: E. Fischer, Die Chemie der Kohlehydrate und ihre Bedeutung für die Physiologie. Vortrag 1894. Die Arbeiten von E. Fischer und seinen Schülern finden sich in den Berichten der deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin von 1886. **19** bis 1896. **29**, ferner Ztschr. physiol. Chem. 1898. **29**, 60. — E. O. von Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, Braunschweig 1904. — Rob. Sachsse, Chemie u. Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate usw., Leipzig 1877. — B. Tollens, Handbuch der Kohlehydrate, Breslau 1895 u. 1898.

Die Kohlenhydrate machen den größten Teil der pflanzlichen Nahrungsmittel aus; sie bilden das Hauptmaterial zum Aufbau des Pflanzkörpers. Es sind nach der älteren Auffassung eine Reihe von neutral reagierenden, untereinander nahe verwandten stickstofffreien organischen Verbindungen mit 6 oder einem Vielfachen von 6 Atomen Kohlenstoff, welche außerdem Wasserstoff und Sauerstoff in dem gleichen Verhältnisse enthalten wie das Wasser, insbesondere drei Gruppen: die des Traubenzuckers, des Rohrzuckers und der Cellulose. Nach den neueren Forschungen sind jedoch auch noch solche Verbindungen hierher zu ziehen, welche weniger oder mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten und sich bezüglich ihrer Konstitution, ihrer chemischen und optischen Eigenschaften, sowie ihres Verhaltens zu Enzymen als wahre Zuckerarten, als mehrwertige Alkohole bzw. Abkömmlinge mehrwertiger Alkohole erweisen.

Alle Kohlenhydrate sind in chemischer Beziehung als Aldehyde oder Ketone mehrwertiger Alkohole bzw. als Derivate derselben aufzufassen; je nach der Menge der im Moleküle dieser Aldehydalkohole enthaltenen C. (bzw. O-) Atome spricht man von Diosen, Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen usw. wie:



Von diesen Verbindungen haben nur die Pentosen und Hexosen größere Bedeutung für die Nahrungsmittelchemie.

I. Monosaccharide.

A. Pentosen.

In vielen Früchten und Pflanzen kommen außer den gewöhnlichen Zuckern mit 6 Kohlenstoffatomen auch Muttersubstanzen von Zuckern mit 5 Kohlenstoffatomen vor, welche letztere man als Pentaglykosen oder Pentosen zusammenfaßt; die Muttersubstanzen selbst nennt man Pentosane.

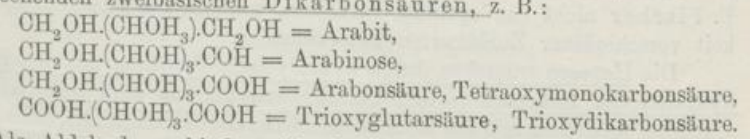
Furfural: C₅H₄O · C₅H₄O *Abkürzung des Furfurals C₅H₄O (Pyridinabkürzung!)*
Spektrum im sichtbaren Bereich

Die Pentosen entstehen aus den Pentosanen durch hydrolytische Spaltung, besonders beim Kochen mit verdünnten Säuren. Sie reduzieren Fehlingsche Lösung und drehen die Polarisationsebene des Lichtes. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure liefern sie Furfurol, nicht Lävulinsäure wie die Hexosen. Das bei der Destillation mit Salzsäure übergehende Furfurol kann zum Nachweise und zur quantitativen Bestimmung der Pentosen bzw. Pentosane dienen. Anilinacetatpapier¹ wird durch Furfurol rot gefärbt; beim Erwärmen mit Phloroglucin und salpetersäurefreier starker Salzsäure geben pentosanhaltige Stoffe, z. B. Papier mit Holzstoff, eine kirschrote Färbung, die Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen rechts von der Na-Linie (H. J. Wheeler und B. Tollens);² mit salzsaurem Orcin³ gekocht geben sie eine Blaufärbung. Furfurol gibt mit Phenylhydrazin und mit Phloroglucin in Wasser, auch in säurehaltigem, fast unlösliche Verbindungen, das Furfurolphenylhydrazon C₄H₃O.CHN.NH.C₆H₅ und das Furfurolphloroglucin C₆H₃(O.C₅H₃O)₂; diese Körper ermöglichen eine gewichtsanalytische Bestimmung der Pentosane.

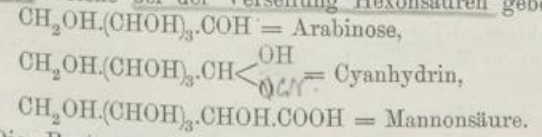
*Pentosen
H₂C=O
Furfurol*

Siehe: A. Günther, G. de Chalmot u. B. Tollens, Üb. d. Best. d. Furfurals u. der in Vegetabilien enthaltenen Pentaglykosen und Pentosane. Berl. Ber. 1891. **24**, 3577. — B. Tollens, Üb. d. Nachw. d. Pentosane mittels der Phloroglucin-Salzsäure-Absatz-Methode. Berl. Ber. 1896. **29**, 1202. — F. Mann, M. Krüger u. B. Tollens, Üb. d. Best. der Pentosen u. Pentosane durch Furfuroldestillation. Ztschr. angew. Chem. 1896. **33**, 149. — J. König, Die Notwendigkeit der Umgestaltung der jetzigen Futter- u. Nahrungsm.-Analyse. Landw. Versuchst. 1897. **48**, 81.

Durch Reduktion der Pentosen mit Natriumamalgam gewinnt man die zugehörigen Alkohole (Pentite), durch schwache Oxydation die entsprechenden einbasischen Pentonsäuren, durch stärkere Oxydation die entsprechenden zweibasischen Dikarbonsäuren, z. B.:



Als Aldehyde verbinden sich die Pentosen mit Blausäure zu Cyanhydrinen, welche bei der Verseifung Hexonsäuren geben, also:



Die Pentosen sind mit Hefe nicht vergärbar. Die wichtigsten Pentosen sind die Arabinose und die Xylose.

¹ Mit essigsäurem Anilinöl befeuchtetes und dann getrocknetes Papier. — ² Berl. Ber. 1889. **22**, 1046; 1896. **29**, 1202. — ³ 0.5 g Orcin in 30 ccm HCl (1.19) und dazu 30 ccm Wasser.

1. l-Arabinose wird gewonnen durch Kochen von arabischem Gummi, Kirschgummi oder Rübenschnitzeln mit verdünnter Schwefelsäure; dieselbe ist stark rechtsdrehend;¹ ($\alpha_D = +104-105$).²

2. Xylose, Holzzucker; wird aus Holzgummi, Stroh, Jute durch Kochen mit verdünnter Säure gewonnen; dieselbe ist schwach rechtsdrehend ($\alpha_D = +18$).

3. Rhamnose, Isodulcit, eine Methylpentose $\text{CH}_3(\text{CHOH})_4\text{COH}$, welche aus verschiedenen Glykosiden (Quercitrin, Xanthorhamnin usw.) durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird.

4. Ribose, synthetisch aus Arabinose durch Umlagerung hergestellt.

Von den zugehörigen fünfwertigen Alkoholen, Pentiten, ist nur Adonit fertig gebildet in Pflanzen (Adonisröschen) aufgefunden worden. Der Adonit geht durch schwache Oxydation in Ribose über. Die Pentite Arabit und Xylit sind bis jetzt nur künstlich dargestellt.

Glucose, Mannose, Galactose, Fructose, Lypose

B. Hexosen.

Gruppe des Traubenzuckers $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Die Kohlenhydrate dieser Gruppe unterscheiden sich von den sechswertigen Alkoholen, Hexiten, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, durch einen Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen. Es sind süßschmeckende, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, in Äther unlösliche Körper, welche kristallisationsfähig sind und diffundieren. Die Hexosen sind in optisch isomeren Modifikationen vorhanden; es gibt rechtsdrehende und linksdrehende, aber auch optisch inaktive Modifikationen; letztere sind Gemische optisch entgegengesetzter Komponenten.

Die Vorzeichen *d*, *l* und *i* (dextrogyr, lävogyr, inaktiv), welche ursprünglich das optische Verhalten anzeigen sollten und zum Teil auch jetzt noch anzeigen, z. B. bei Glykose, bezeichnen in den Arbeiten von E. Fischer nicht das optische Verhalten, sondern die Zusammengehörigkeit verschiedener Zuckerarten untereinander.

Die Hexosen entstehen durch hydrolytische Spaltung aus den Kohlenhydraten der Rohrzucker- und Cellulosegruppe; sie sind teils Aldehydalkohole, Aldosen mit der Konstitution $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COH}$, teils Ketonalkohole, Ketosen mit der Formel $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CO}\text{CH}_2\text{OH}$.

Zu den Aldosen gehören die d-Glykose (Traubenzucker, Dextrose), d-Mannose, d-Galaktose, d-Talose;

zu den Ketosen die d-Fruktose (Fruchtzucker, Lävulose) und die d-Sorbose.

Verhalten der Hexosen: 1. Die meisten natürlichen Hexosen sind in verdünnter wäßriger Lösung unter der Einwirkung von Hefe

¹ Die Arabinose ist trotz ihrer Rechtsdrehung als *l*-Modifikation bezeichnet wegen ihrer genetischen Beziehungen zur *l*-Glykose. — ² Unter spezifischem Drehungsvermögen = α_D versteht man den Winkel, um den die Polarisationsebene abgelenkt wird durch eine Flüssigkeit, welche 1 g Substanz in 1 ccm enthält bei einer Länge der Beobachtungsröhre von 100 mm.

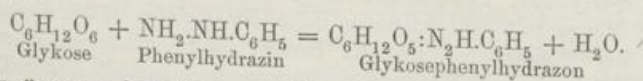
(Zymase) oder Bakterien direkt garungsfahig; bei der Gärung werden neben Kohlensäure bald Alkohol, bald Säuren gebildet. Durch Hefe bzw. deren Enzym (Zymase) vergärbar sind die d-Glykose, d-Mannose, d-Galaktose, sowie die d-Fruktose, nicht aber die d-Sorbose.

2. Die Hexosen reduzieren beim Erwärmen in alkalischen Lösungen Metalloxyde (ammoniakalische Silberlösung, alkalische Kupferoxydlosung — Trommersche Probe, Fehlingsche Probe —); hierbei werden sie selbst zu Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure usw. oxydiert. Durch Reduktion der Hexosen (mit Natriumamalgam) erhält man die zugehörigen Alkohole, die Hexite (Sorbit aus Glykose, Dulcitol aus Galaktose, Mannit aus Mannose); durch schwache Oxydation (mit Chlor, Brom, Salpetersäure) entstehen die einbasischen Hexonsäuren (Glykon-, Mannon-, Galakton-säure), durch stärkere Oxydation die entsprechenden zweibasischen Säuren (Zuckersäure aus Sorbit und Glykose, Mannozyklohexonsaure aus Mannit und Mannose, Schleimsäure aus Dulcitol und Galaktose). Die Lävulose zerfällt, wie alle Ketone, unter Bildung kohlenstoffarmerer Produkte (Erythron-säure, Glykolsäure).

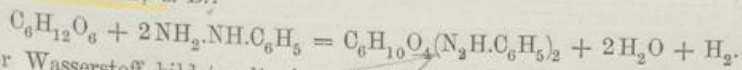
3. Mit Basen, besonders Kalk, bilden die Hexosen Saccharate, die durch Kohlensäure zerlegt werden. Die Bleisaccharate sind in ammoniakalischer Flüssigkeit fast unlöslich.

4. Mit Laugen oder wäßriger Schwefelsäure gekocht, werden sie unter Braunfärbung (Bildung von Huminsubstanzen) zersetzt (Moore'sche Probe); für sich über 200° erhitzt, liefern sie Karamel, eine eigentümlich riechende, nicht mehr kristallisationsfahige Masse.

5. In essigsaurer Lösung verbinden sie sich bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu Hydrazonen, z. B.:



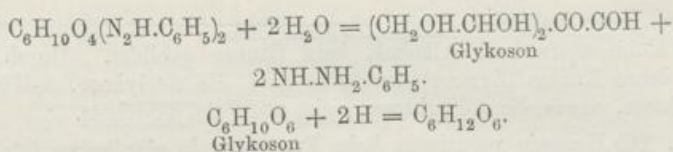
Beim Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin verbinden sie sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin unter nochmaligem Wasseraustritt und Abgabe von Wasserstoff zu gelbgefärbten, in Wasser unlöslichen Verbindungen, den Osazonen, z. B.:



Der Wasserstoff bildet mit einem Teile des Phenylhydrazins Anilin und Ammoniak.

Durch Behandlung mit rauchender Salzsäure werden die Osazone in Phenylhydrazin und die sog. Ozone gespalten (E. Fischer),¹ welche mit Zinkstaub und Essigsäure erwärmt unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff wieder in Zucker übergehen.

¹ Berl. Ber. 1888. 21, 2631; 1889. 22, 87.



Zur Ausführung der Osazonreaktion erwärmt man 1 T. des betreffenden Zuckers mit einer Lösung von 2 T. Phenylhydrazin in 2 T. Essigsäure von 50% und 20 T. Wasser — oder von 2 T. salzsaurem Phenylhydrazin und 3 T. Natriumacetat in 20 T. Wasser so lange auf dem Wasserbade, bis sich das Osazon abgeschieden hat. Letzteres wird nach dem Erkalten gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus heißem verdünnten Alkohol umkristallisiert; bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der Osazone ist rasches Erhitzen erforderlich.

6. Mit fuchsinschwefliger Säure geben die Aldosen — nicht die Ketosen — die Aldehydreaktion.

7. Mit Blausäure verbinden sich die Hexosen zu Cyanhydrinen $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}]$; durch Verseifung dieser gewinnt man Heptonsäuren $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHOH.COOH}]$, welche bei der Reduktion mit Natriumamalgam Heptosen liefern (Synthese höherer Zucker nach E. Fischer).

8. Wird trocknes Salzsäuregas in Lösungen von Zuckerarten in Methyl-, Äthyl- oder Benzyl-Alkohol geleitet, so entstehen nach E. Fischer ätherartige Verbindungen, die Glykoside.

Als „Glykoside“ bezeichnet man eine Reihe von im Pflanzenreiche fertig gebildet vorkommenden Stoffen, welche durch Enzyme, verdünnte Säuren oder Alkalien unter Wasseraufnahme in eine Glykose und in ein oder mehrere andere, einfacher oder komplizierter zusammengesetzte Produkte zerfallen, also esterartige Verbindungen der Glykosen mit Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Phenolen usw.

Vergl. J. J. L. van Rijn: Die Glykoside. Berlin 1900.

1. **d-Glykose**, Traubenzucker, Dextrose, findet sich meist in gleicher Menge mit d-Fruktose im Saft der meisten süßen Früchte, besonders der Weintrauben und im Honig, pathologisch im Harn. Der aus der Stärke gewonnene Zucker (Stärkezucker) enthält außer Traubenzucker noch Dextrin und unvergärbare Substanzen.

Traubenzuckerlösungen sind rechtsdrehend und zeigen Biorotation, d. h. frisch bereitete Lösungen drehen fast doppelt so stark als eine etwa 24 Stunden alte oder zum Kochen erhitzte oder mit 0.1% Ammoniak versetzte. α_D^{20} wasserfrei = +52.5° nach 24 Stunden; frisch bereitete Lösungen drehen bis +100°.

Über d. Synthese des Traubenzuckers siehe E. Fischer, Berl. Ber. 1890. 23, 2114. — Über d. Ursache der Biorotation des Traubenzuckers siehe E. Fischer, Berl. Ber. 1890. 23, 2626; B. Tollens, das. 1893. 26, 1799; C. A. Lobry de Bruyn u. W. Alberda van Ekenstein, das. 1895. 28, 3081; R. Behrend u. P. Roth, Ann. Chem. 1904. 331, 359.

2. **d-Mannose**, stereoisomer mit d-Glykose, entsteht durch Kochen von Reservecellulose der Samen, besonders der Steinnuß mit verdünnter Schwefelsäure, auch durch vorsichtige Oxydation des Mannits. $\alpha_D^{20} = +12.9°$.

abgibt Fehlsche
ungelöste
Osazonbildung,

7°

//

Witten = Hydrolyse? Rohrzucker (Saccharose) in Alkohollösung (mittler) spaltet sich in Fruktose und Dextrose

3. **d-Galaktose** entsteht neben Glykose bei der Hydrolyse von Milchzucker. $\alpha_D^{20} = +83.8$ nach längerem Stehen der Lösung, in frisch bereiteter Lösung = $+130-140^\circ$.

f. d. Dextrose

4. **d-Fruktose**, Fruchtzucker, Lävulose, findet sich in den Säften der süßen Früchte und im Honig neben d-Glykose, entsteht ebenfalls neben Glykose, bei der Inversion des Rohrzuckers. Fruchtzuckerlösungen zeigen Birotation. $\alpha_D^{20} = -90.2-93.0^\circ$. Die Lävulose vergärt anfangs langsamer wie die Dextrose, daher z. B. bei reinen Süßweinen, deren Gärung etwa durch Alkoholzusatz unterbrochen wurde, stets die Lävulose vorherrscht.

f. d. Dextrose

f. d. Dextrose

5. **Sorbose**, Sorbinose, findet sich im Saft der Vogelbeeren. $\alpha_D^{20} = -43.4^\circ$.

l.

Von den zu den Hexosen gehörigen sechswertigen Alkoholen kommen in der Natur vor: der Sorbit im Saft der Vogelbeere, Sorbus aucuparia; Mannit in der Manna, dem eingetrockneten Saft der Mannesche, Fraxinus ornus; Dulcit in zahlreichen Pflanzensäften von Melampyrum, Evonymus-Arten, besonders der Dulcitemanna von Madagaskar.

Über C-reichere Zucker (Heptosen, Oktosen usw.) vergl. E. O. von Lippmann, Chem. d. Zuckerarten 1904, 988.

II. Disaccharide. *Rohrzucker, Milchzucker, Malzzucker, Hydrox., Melibiose.*

Gruppe des Rohrzuckers, Saccharobiosen $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Glieder dieser Gruppe sind Anhydridverbindungen zweier Moleküle der einfachen Zucker, Derivate der Hexosen. Der Rohrzucker besteht aus 1 Mol. Dextrose und 1 Mol. Lävulose, der Milchzucker aus 1 Mol. Dextrose und 1 Mol. Galaktose, der Malzzucker aus 2 Mol. Dextrose. Die Disaccharide schmecken im allgemeinen süßer als die einfachen Zucker; sie sind optisch aktiv, kristallisationsfähig und diffusibel.

Rohrzucker f. Inversion: Dextrose u. Fruktose.

Verhalten der Disaccharide. 1. Die Disaccharide sind nicht direkt durch Hefe vergärbar, sondern erst nach ihrer Invertierung d. h. Spaltung in die einfachen Zucker unter Aufnahme von Wasser (Hydrolyse).¹ Diese Spaltung kann durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, durch Einwirkung gespannter Wasserdämpfe und durch gewisse Fermente bewirkt werden. Die Untersuchungen von E. Fischer² haben gezeigt, daß jeder Doppelzucker nur von spezifischen invertierenden Enzymen gespalten wird. Das invertierende Enzym des Rohrzuckers ist das Invertin, die Hefeninvertase, das der Maltose die ebenfalls in der Hefe vorhandene Maltase oder Hefenglukase. Milchzucker wird nicht (wie Rohr- und Malzzucker) durch die gewöhnliche Wein- und Bierhefe

¹ Der Ausdruck „Inversion, Umkehrung“ ist nur für den Rohrzucker bezeichnend, welcher bei der Invertierung in gleiche Teile Dextrose und Lävulose zerfällt; da nun die letztere stärker nach links dreht als die Dextrose nach rechts, so ist der Invertzucker, das entstandene Gemisch, linksdrehend. — ² Berl. Ber. 1894. 27, 3479; 1895. 28, 1431.

III. Trisaccharide.

Saccharotriosen $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Die Kohlenhydrate dieser Gruppe sind ebenfalls Anhydride von Monosacchariden, welche aus der Vereinigung dreier Moleküle Hexosen unter Austritt von $2H_2O$ entstehen; bei der Hydrolyse zerfallen sie unter Wasseraufnahme wieder in drei Moleküle einfacher Zucker.

Hierher gehört die Raffinose, Melitriose oder Melitose, die in der Eukalyptusmanna, in den Baumwollsamensamen und in der Gerste gefunden wurde, außerdem ein konstanter Bestandteil des Rübensaftes ist. Da dieselbe bei Gegenwart von Rohrzucker leichter löslich ist, als der Rohrzucker selbst, so häuft sie sich bei dem Entzuckerungsvorgange in der Melasse, in den Nachprodukten an und bewirkt hier infolge ihrer starken Rechtsdrehung (α_D in 10proz. Lösung = $+104.5^\circ$) eine höhere Polarisation als die Saccharose, daher sie früher auch Pluszucker genannt wurde. Sie gärt mit Hefe sehr leicht, reduziert Fehlingsche Lösung nicht direkt, sondern erst nach ihrer hydrolytischen Spaltung, wobei sie zunächst in d-Fruktose und Melibiose, letztere dann in d-Glykose und d-Galaktose zerfällt.

IV. Polysaccharide.

Cellulosegruppe $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Die Polysaccharide, ebenfalls Anhydride der Monosaccharide, entstehen aus der Vereinigung vieler Moleküle der einfachen Zucker. Sie sind meist amorphe und geschmacklose Körper, die in Alkohol und Äther unlöslich, in Wasser jedoch (die Cellulose ausgenommen) mehr oder weniger leicht löslich sind. Stärke und Pflanzenschleime quellen in heißem Wasser nur auf, die wäßrigen Lösungen sind meist optisch aktiv; sie diffundieren nicht.

Die Polysaccharide sind durch Hefe nicht direkt vergärbar, durch Kochen mit verdünnten Säuren, Behandlung mit hochgespannten Wasserdämpfen oder Einwirkung von Enzymen werden sie aber in Hexosen gespalten, die alsdann vergären und Fehlingsche Lösung reduzieren. Bei der hydrolytischen Spaltung der Stärke, des Glykogens und der Cellulose wird Dextrose gewonnen, bei der Zersetzung des Inulins Lävulose und bei der Spaltung vieler Gummiarten Galaktose. Durch Sättigung der wäßrigen Lösungen mit Salzen, besonders Ammonsulfat, werden die Polysaccharide ausgeschieden. Mit Basen, auch mit Phenylhydrazin, gehen sie keine Verbindungen ein; Metalloxyde in alkalischer Lösung werden durch sie nicht reduziert.

Hierher gehören die Cellulose, die Stärke und die stärkeähnlichen Stoffe (Glykogen, Inulin, Lichenin), die Dextrine und die Pflanzengummiarten.

Cellulose. Die Cellulose bildet den Hauptbestandteil der Zellwände aller Pflanzen; ziemlich rein findet sie sich in jungen Pflanzenteilen,

besonders in der Baumwolle, im Holundermarke. (Holz und Kork sind Umwandlungsprodukte der Cellulose.) Reine Cellulose ist unlöslich in Wasser, in Alkohol, Äther, Diastaselösung, kalter verdünnter Lauge und in verdünnter Säure; sie löst sich in Kupferoxydammoniak (Schweitzers Reagens¹) und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Jod allein färbt Cellulose gelb, Chlorzinkjodlösung,² Jod + Schwefelsäure oder Phosphorsäure färben sie blau.

Cellulose quillt in kalter konz. Schwefelsäure zu einer kleisterartigen Masse auf; gießt man diese Masse in Wasser, so scheiden sich farblose Flocken aus, welche durch Jod blau gefärbt und als Amyloid bezeichnet werden.³ Bei längerer Einwirkung von konz. Schwefelsäure löst sich die Cellulose auf unter Bildung von Dextrin, das beim Verdünnen der Lösung mit Wasser und Kochen in Glykose übergeht. Rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von konz. Salpetersäure und Schwefelsäure bilden aus Cellulose je nach der Konzentration der Säure oder der Dauer der Einwirkung Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexanitrate.

Die in Ätheralkohol unlösliche Schießbaumwolle ist vorwiegend Hexa-, Kollodium (in Alkohol-Äther löslich) Tetranitrat; Celluloid ist ein Gemenge von Kampfer und nitrirter Cellulose. Cellulosetetraacetat dient als Grundmasse für die Herstellung von Kunstseide.

Der Bacillus amylobacter vergärt die Cellulose bei Gegenwart von Stickstoffsubstanz zu Kohlensäure und Methan, unter Umständen sogar zu Wasserstoff (Sumpfgas in Teichen und Sümpfen, Darmgase).

Stärke, Amylum, findet sich in allen assimilierenden Pflanzen und zwar als erstes erkennbares Assimilationsprodukt des Chlorophylls in den Blättern, ferner als Reservestoff in den Samen, Knollen, Wurzeln und schließlich in löslicher Form auf der Wanderung von der Bildungsstätte nach den Reservestoffbehältern.

Man nimmt an, daß durch die Tätigkeit des Chlorophylls unter Mitwirkung des Sonnenlichtes aus Kohlensäure und Wasser Formaldehyd entstehe, aus welchem dann unter dem Einflusse der Zelltätigkeit des Protoplasmas durch Kondensation Glykose [$6 \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$] oder Stärke [$6 \text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$] gebildet wird. Die Stärke findet sich in den Pflanzenzellen in einer für die betreffende Pflanze charakteristischen Form runder oder elliptischer, selten polyedrischer Körner, welche unter dem Mikroskope meist eine deutliche um einen zentralen Kern gelagerte Schichtung erkennen lassen; letztere beruht auf dem ungleichen Wasser-

¹ Herstellung von Schweitzers Reagens: Man fällt Kupfersulfat mit Natronlauge bei Gegenwart von Salmiak, reinigt den Niederschlag zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter und trägt von dem Kupferoxydhydrat so lange in 20 proz. Ammoniak, als davon noch gelöst wird. — ² Chlorzinkjodlösung nach Radkofer: Eine Auflösung von Zn in Salzsäure wird bis zum Sirup von etwa 2.00 spez. Gew. eingedampft, der Sirup bis zu 1.8 spez. Gew. mit Wasser verdünnt. In 100 T. der letzteren Flüssigkeit löst man 6 T. Jodkali und soviel Jod, als die Flüssigkeit aufzunehmen vermag. — ³ Pergament ist ungeleimtes Papier, das durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 oberflächlich in Amyloid verwandelt ist.

Stärke wird durch Jodlösung bläulich gefärbt, durch Jodlösung der Mineralsäuren.

gehalte der einzelnen Regionen, wodurch ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen bedingt ist. Nach C. Nägeli bestehen die Stärkekörner aus Granulose und Stärkecellulose; nur die Granulose wird beim Kochen mit viel Wasser, sowie durch Einwirkung diastatischer Enzyme gelöst; es entsteht das erste Spaltungsprodukt der Stärke, die lösliche Stärke, das Amidulin, das Amylodextrin von C. Lintner u. G. Düll.

Stärke gibt mit Jodlösung (Jod in Jodkali) die bekannte Blaufärbung, welche beim Erhitzen verschwindet, beim Abkühlen aber wieder erscheint. Mit einer hinreichenden Menge Wasser von 70–80° behandelt quellen die Stärkekörner auf und bilden den Stärkekleister, eine gelatinöse durchscheinende Masse, in welcher die ursprüngliche Form der Stärkekörner nicht mehr zu erkennen ist; der Stärkekleister bildet aber keine eigentliche Lösung der Stärke in Wasser; die Stärke diffundiert nicht. Erhitzt man aber die Stärke längere Zeit mit Wasser unter starkem Druck, so erhält man eine wirkliche Stärkelösung; auch bei Gegenwart verschiedener Salze (Chlornatrium, Chlorzink usw.) findet eine Lösung der Stärke statt.

Lösliche Stärke erhält man auch beim Erhitzen von Stärke mit Glycerin auf 190° (C. Zulkowsky, Berl. Ber. 1880. 13, 1395), durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd (V. Syniewski, Berl. Ber. 1897. 30, 2415; 1898. 31, 1792), durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge (A. Wroblewsky, Berl. Ber. 1897. 30, 2108; Chem. Ztg. 1898. 22, 375).

Über Verbindungen der Stärke mit alkalischen Erden siehe C. J. Lintner, Ztschr. angew. Chem. 1888, 232.

Glykogen, tierische Stärke, Leberstärke, kommt im tierischen Organismus hauptsächlich in der Leber vor, findet sich aber auch in kleiner Menge in fast allen Geweben des tierischen Körpers; es repräsentiert wie die pflanzliche Stärke einen Überfluß an Zucker, der als Reservematerial in den Organen abgelagert wird. Glykogen wird durch Jodlösung weinrot gefärbt; es geht durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glykose über.

Das **Inulin** findet sich in den Wurzeln vieler Kompositen (Inula Helenium, Georgina variabilis usw.), in denen es die Stärke vertritt; es wird durch Jod gelb gefärbt; durch Kochen mit Wasser geht es in Fruktose über. Wenn man inulinhaltiges Gewebe in starken Alkohol legt, so setzen sich sog. Sphärökrystalle von Inulin an den Zellwandungen an.

Lichenin, Moosstärke, ist in vielen Flechten, besonders im isländischen Moos, Cetraria islandica, enthalten. In kaltem Wasser quillt es gallertartig auf, durch Hydrolyse wird es in Glykose umgewandelt.

Dextrine nennt man die in Wasser löslichen rechtsdrehenden Substanzen, welche als Zwischenprodukte bei der Umwandlung von Stärke in Maltose bzw. Glykose sich bilden. So entsteht, nach bisheriger Auffassung, wenn man Stärkelösung mit verdünnter Schwefelsäure kocht, zunächst Amidulin, dann Erythro-dextrin (Rotfärbung mit Jodlösung).

nun Achroodextrin (wird durch Jod nicht mehr gefärbt), weiter Isomaltose, Maltose, endlich Traubenzucker.

Nach E. Külz und J. Vogel¹ entstehen bei vorsichtiger Hydratation von Glykogen die gleichen Produkte.

Über die Vorgänge bei der Verzuckerung der Stärke vergl.: F. Musculus u. D. Gruber, *Ztschr. physiol. Chem.* 1878. **2**, 177. — F. Musculus u. J. von Mering, *das.* 1879. **2**, 111. — H. T. Brown u. J. Heron, *Journ. Chem. Soc.* 1879; *Ztschr. ges. Brauwesen* 1880, 31. — H. T. Brown u. G. H. Morris, *das.*; *Ztschr. ges. Brauw.* 1885, 527 u. 1889, 422 u. 453. — C. Lintner u. G. Düll, *Berl. Ber.* 1893. **26**, 2547 u. 1895. **28**, 1530. — C. Scheibler u. H. Mittelmeier, *das.* 1893. **26**, 2930. — K. Bülow, *Pflügers Arch.* 1895. **62**, 153. — H. T. Brown u. G. H. Morris, *Journ. Chem. Soc.* 1896. **67**, 709; *Berl. Ber.* 1896. **29**, Ref. 1135. — A. R. Ling u. J. A. Baker, *das.* 1896. **67**, 702, 739; *Berl. Ber.*, *das.* 1134. — H. Ost, *Chem. Ztg.* 1896, 761. — Vikt. Syniewski, *Ann. Chim.* 1899. **309**, 282; *Jahresb. f. Agrikulturchem.* 1899. **42**, 227; *Ann. Chem.* 1902. **324**, 212. — H. Dierssen, *Ztschr. angew. Chem.* 1903. **16**, 122. — F. Grüters, *das.* 1904. **17**, 1169. — H. Ost, *das.* 1904. **17**, 1663. — A. Rössing, *Chem. Ztg.* 1905. **29**, 867. — Ferner siehe H. T. Brown u. G. H. Morris, *Handb. d. Brauwissenschaft*, Berlin. — E. Prior, *Chemie u. Physiologie des Malzes u. des Bieres*, Leipzig.

Nach H. Ost tritt die „Isomaltose Lintner“ bei der Säurehydrolyse ebensowenig auf wie bei der Hydrolyse der Stärke durch Diastase. Was Lintner u. Düll, Syniewski, Dierssen u. a. für Isomaltose halten, nämlich die Produkte von $\alpha_D = +140^\circ$ und Reduktionsvermögen = 80–84%, besteht nach Ost aus Maltose mit beigemengten leicht löslichen Dextrinen (Grüters Maltodextrin γ) und Nichtzuckerstoffen.

Das käufliche Dextrin (Stärkegummi) besteht der Hauptsache nach aus Achroodextrin mit wechselnden Beimengungen von Erythro-dextrin und Traubenzucker.

Das Dextrin des Handels wird gewonnen:

durch Erhitzen fein gepulverter trockner Stärke auf 230–260° C. in einer mit Rührwerk versehenen eisernen Trommel über direktem Feuer oder im Ölbad — Röstgummi, Leiogomme:

oder durch Erhitzen der mit wenig Säure gemischten Stärke (1000 T. Stärke, 300 T. H₂O, 2 T. NO₃H vom spez. Gew. 1.36); die in Tafeln geformte Masse wird anfangs bei 60–80° getrocknet, dann einige Stunden auf 100° C. erhitzt — Dextringummi, Gommeline:

oder durch Einwirkenlassen von Diastase auf Stärkekleister bei 65–70°; die verflüssigte Stärke wird aufgeköcht, filtriert und mit Alkohol gefällt.

Das offizielle Dextrin wird gewonnen durch Erhitzen von 150 T. Kartoffelstärke mit 4 T. krist. Oxalsäure in 750 T. H₂O im Dampfbade unter Umrühren, bis eine Probe nach dem Erkalten keine Jodreaktion mehr gibt; dann wird die Oxalsäure mit CaCO₃ neutralisiert und die filtrierte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Zur Reinigung des Dextrins von beigemengter Maltose und Dextrose kocht man öfter mit Alkohol aus, löst wiederholt in wenig Wasser, fällt mit Alkohol aus und trocknet schließlich bei möglichst niedriger Temperatur (sonst Neubildung von Dextrose).

Wäßrige Dextrinlösung dreht das polarisierte Licht nach rechts; reines Dextrin wirkt in der Kälte auf Fehlingsche Lösung nicht ein, beim Erwärmen findet Reduktion statt infolge Bildung von Glykose.

¹ *Ztschr. f. Biol.* 1894. N. F. **13**, 108.

Barfoeds Reagens — ein mit 1 % freier Essigsäure versetzte Lösung von Kupferacetat 1:5 — wird auch in der Wärme durch reines Dextrin nicht reduziert; Glykose scheidet Kupferoxydul ab. — Dextrin ist nicht direkt, wohl aber nach längerer Diastasewirkung (Bildung von Maltose) durch Hefe vergärbar. Bleiessig fällt Dextrin nicht (Unterschied von Pflanzengummi); von Baryhydrat sowie Kalkwasser in Alkohol werden Dextrinlösungen gefällt.

Pflanzengummi und Pflanzenschleime sind im Pflanzenreiche fertig gebildet vorkommende Produkte, die entweder als amorphe, durchsichtige Massen ausgeschieden werden (Ausschwitzungen) oder gewissen Pflanzenteilen (Samen, Knollen usw.) durch geeignete Lösungsmittel entzogen werden können. Die natürlichen Gummiarten sind Verbindungen der Arabinsäure, oder des Arabins, Cerasins, Bassorins oder anderer Kohlenhydrate mit Kali, Kalk, Magnesia usw., welche durch Behandlung mit Säuren getrennt werden. Die eigentlichen Gummiarten sind in Wasser leicht löslich, die Pflanzenschleime quellen in Wasser nur auf. Die Pflanzengummiarten drehen das polarisierte Licht nach links (Unterschied von Stärkegummi, Dextrin); basisches Bleiacetat fällt Gummiösungen, ebenso Eisenchlorid. Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefern die Pflanzengummi und Pflanzenschleime gärungsfähigen Zucker (Hexosen), häufig außerdem nach Pentosen. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern die Pflanzengummi und Pflanzenschleime Schleimsäure und Oxalsäure neben Zuckersäure und Oxalsäure; Stärkegummi oder Dextrin liefert hauptsächlich Oxalsäure neben Zuckersäure und Weinsäure.

Zu den pflanzlichen Gummi gehören:

- das arabische Gummi, eine Ausschwitzung tropischer Akazien und Mimosen,
- das Kirschgummi, eine Ausscheidung der Kirsch- und Pflaumbäume usw.,
- das Traganthgummi, Ausschwitzungen verschiedener Astragalusarten.

Von Pflanzenschleimen seien erwähnt:

- der Leinsamenschleim in den jungen Samen von *Linum usitatissimum*,
- der Salepschleim aus den Knollen verschiedener Orchisarten,
- der Quittenschleim aus den Samen von *Cidonia vulgaris*,
- der Althäaschleim aus der Wurzel von *Althaea officinalis*.

Pektinstoffe.

Pektinstoffe nennt man eine Reihe stickstofffreier im Pflanzenreiche, besonders in fleischigen Früchten und Rüben vorkommender Substanzen, die mit dem Gummi und den Pflanzenschleimen viel Ähnlichkeit haben, jedoch nicht die Zusammensetzung der Kohlenhydrate besitzen. Durch

Cholestearine finden sich im Tierkörper sehr verbreitet, besonders in der Galle, im Blut, den Nerven, dem Gehirn und im Eigelb.

A. Bömer (Z. U. N. 1898. 1, 81) fand im Eieröl 4,49%.

*Spezialgenuss
138-141°
Körnung
138-143°
Körnung in Nahrung*

Das **Phytosterin**, das Cholesterin der Pflanzen, ist in allen vegetabilischen Ölen enthalten. Cholesterin schmilzt bei 146—148°, Phytosterin bei 135,5—141°.

III. Die Verdauung, die Verdauungssäfte und ihre Einwirkung auf die Nährstoffe.

Die im vorigen Kapitel besprochenen Nährstoffe gehen, in den Organismus aufgenommen, nicht direkt in die Säfte über; sie müssen noch gewisse (mechanische und chemische) Prozesse durchmachen, um assimilationsfähig zu werden. Die Gesamtheit aller derjenigen Prozesse nun, welche dazu dienen, den rohen Nährstoff in das für die Ernährung geeignete Material überzuführen, heißt die Verdauung. Die Veränderung der Nahrungsstoffe im Verdauungsapparat, der vom Mund bis zum After reicht, sind mechanischer und chemischer Natur. Der mechanische Prozeß umfaßt die Zerkleinerung und innige Mischung derselben mit den sie chemisch vorbereitenden Flüssigkeiten (die Arbeit des Kauens und der Darmbewegung); der chemische Prozeß besteht in der Löslichmachung (hydrolytischen Spaltung) und Lösung der Stoffe durch die sog. Verdauungssäfte: den Mundspeichel, den Magensaft, den Darmsaft, die Galle und den Pankreassaft (Bauchspeichel).

1. **Mundspeichel.** Derselbe ist ein gemischtes Sekret der großen Speicheldrüsen, welche sich in den Mund ergießen (glandula parotis, submaxillaris und sublingualis), außerdem noch mehrerer kleinerer Drüsen der Mundhöhle (glandulae buccales und labiales). Der Speichel reagiert schwach alkalisch; zuweilen, nach Mahlzeiten, im Fieber, bei Diabetes wird auch eine neutrale oder saure Reaktion beobachtet. Die Menge desselben ist schwankend, da jeder Reiz der Mundschleimhaut eine erhöhte Absonderung bewirkt; im Mittel sollen in 24 Stunden ca. 1500 g Speichel abgesondert werden (F. Bidder und C. Schmidt,¹ Fr. Tuzcek²).

Auch die Zusammensetzung des Speichels ist verschieden, je nachdem die einen oder die anderen Drüsen sich mehr oder weniger an der Absonderung beteiligen. Nach Fr. Hammerbacher³ enthielt menschlicher Speichel 0,5797% feste Bestandteile, nach Bidder und Schmidt (l. c.) 0,484%. Als chemische Bestandteile des Mundspeichels sind aufzuführen: 1. Wasser, 2. anorganische Salze (besonders Calciumbicarbonat,

¹ Die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel. Mitau und Leipzig, 1852. — ² Ztschr. f. Biologie. 1876. 12, 534. — ³ Ztschr. physiol. Chem. 1881. 5, 302.