

Erster Theil.

Die chemischen Verbindungen der Nahrungs- und Genussmittel.

Der Mensch gehört zu den Omnivoren; er nimmt seine Nahrung sowohl aus dem Thier- wie aus dem Pflanzenreiche.

Um die Bedeutung der verschiedenartigen Nahrungs- und Genussmittel besser würdigen zu können, andererseits auch um Wiederholungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, vorweg eine allgemeine Uebersicht über die in den thierischen wie pflanzlichen Nahrungs- und Genussmitteln vorkommenden chemischen Bestandtheile und deren Konstitution zu geben, darauf die Art der Veränderungen derselben im menschlichen Körper bezw. die Ernährungslehre zu entwickeln und erst daran die Besprechung der einzelnen Nahrungs- und Genussmittel anzuschliessen.

Die Nährstoffe der verschiedenen Nahrungsmittel sowohl der thierischen wie pflanzlichen lassen sich in folgende 6 Gruppen zerlegen:

1. Wasser.
2. Stickstoffhaltige Stoffe.
3. Fette.
4. Sog. stickstofffreie Extraktstoffe oder Kohlenhydrate.
5. Cellulose oder Rohfaser.
6. Mineralstoffe.

Die thierischen Nahrungsmittel wie Fleisch, Eier enthalten ausser Wasser, Proteïn, Fett und Salzen keine oder nur geringe Mengen sog. stickstofffreier Extraktstoffe; nur in der Milch und den Molkereierzeugnissen ist diese Gruppe in Form von Milchzucker in erheblicher Menge vertreten.

In den pflanzlichen Nahrungsmitteln dagegen ist diese Gruppe durchweg vorwaltend; hier bilden die sogen. stickstofffreien Extraktstoffe oder die Kohlenhydrate den vorwiegendsten Bestandtheil und bestehen bald aus Zucker, Gummi, Dextrin, bald aus Stärke und verwandten Verbindungen. Dazu gesellt sich die diese Stoffe umhüllende Zellwandung oder Cellulose, welche, von derselben Elementarzusammensetzung wie die Stärke, ebenfalls von dem Menschen zum Theil verdaut und aufgenommen wird, im allgemeinen aber für die Ernährung des Menschen von untergeordneter Bedeutung ist.

Die Aufgabe dieser einzelnen Nährstoffe für die Ernährung des Menschen ist eine sehr verschiedene.

Das Wasser.

Das Wasser wird von uns in der Nahrung am wenigsten geschätzt, weil es uns die Natur umsonst zu bieten pflegt. Aber ganz abgesehen davon, dass dasselbe als Trinkwasser im verunreinigten Zustande die Gesundheit zu schädigen im Stande ist (vergl. unter „Trinkwasser“), hat dasselbe eine grundlegende Bedeutung für den thierischen Körper, insofern als es nicht nur den wesentlichsten Bestandtheil der Organe desselben, sondern auch das allgemeine Lösungs- und Umsetzungsmittel für die zuzuführenden Nährstoffe bildet. Der jüngere thierische und menschliche Körper enthält ungefähr 87 $\%$, der ältere etwa 70 $\%$ Wasser.

Diese grosse, über $\frac{2}{3}$ des Körpergewichts ausmachende Wassermenge ist zum grössten Theile im freien Zustande vorhanden und bildet die Hauptmasse der thierischen Flüssigkeiten, so des Blutes, welches etwa 80 $\%$, des Chylus und der Lymphe, welche 93 $\%$ Wasser enthalten, ferner des Magen-Inhaltes, des Harnes. Das Wasser ist hier der Träger der in diesen Flüssigkeiten gelösten Stoffe; es übernimmt die Ueberführung derselben vom Magen durch den ganzen Körper und vermittelt die chemischen Umsetzungen der Stoffe in den einzelnen Körpertheilen.

Ein anderer Theil des thierischen Wassers ist physikalisch und chemisch mit Körperbestandtheilen verbunden. So enthält das Muskelgewebe etwa 75 $\%$ Wasser, ohne welche es nicht die ihm eigene, saftweiche Beschaffenheit, die Elasticität etc. besitzen würde. Von dem Körper-Wasser wird fortwährend im Athem, oder durch Verdunstung von der Haut, oder im Harn und Koth eine erhebliche Menge abgegeben; die Menge des Verlustes kann bei einem erwachsenen Menschen auf durchschnittlich 2—3 l für den Tag veranschlagt werden; die Verdunstung von der Haut wächst mit der Grösse der verrichteten Arbeit, der Stärke der Luftbewegung und weiter im allgemeinen mit der Höhe der den Körper umgebenden Lufttemperatur. Dazu, dass das flüssige Wasser in den Hautgeweben gasförmig austritt, ist Wärme erforderlich, oder wird, wie wir sagen, Wärme gebunden. Diese Wärme wird dem Körper entzogen; es wirkt daher die Verdunstung des Wassers durch die Haut, auf welcher sich der gasförmig ausgetretene Wasserdampf bei einer sehr gesteigerten Absonderung durch dieselbe als flüssiges Wasser niederschlägt, abkühlend. Da die Grösse der Wasserverdunstung von der Haut im allgemeinen mit der Höhe der Temperatur und der Grösse der geleisteten Arbeit steigt und fällt, so wird dieselbe zum Wärme-Regeler des thierischen Körpers.

Mit der allmählichen Abnahme des Wassers in den Geweben stellt sich bei uns das Gefühl des Durstes, das Bedürfniss nach Aufnahme von Wasser ein.

Letztere erfolgt entweder in Form von Trinkwasser für sich allein oder unter Zusatz zu anderen Nahrungs- und Genussmitteln bei deren Zubereitung, oder in Form von alkoholischen Getränken. Denn alle unsere Nahrungs- und Genussmittel enthalten Wasser; so enthält: Fleisch 70—80 $\%$, Milch 87—90 $\%$, Brot 30—40 $\%$, Wurzelgewächse, Gemüse und Obst 75—90 $\%$, die alkoholischen Getränke (Bier und Wein) endlich 86—90 $\%$ Wasser u. s. w.

Die Stickstoff-Verbindungen.

Die Gruppe der Stickstoffsubstanzen umfasst sehr verschiedenartige chemische Verbindungen: die eigentlichen Proteinstoffe mit mehreren Unterarten, die den

Proteinstoffen nahestehenden Albuminoide, Nukleine und Protamine, Amidverbindungen, basische stickstoffhaltige Körper bis hinab zu Ammoniak und in den pflanzlichen Nahrungsmitteln auch etwas Salpetersäure.

Für das pflanzliche wie thierische Leben sind diese Bestandtheile ohne Zweifel die wichtigsten. Denn vom Protaplasma der Pflanzenzellen bis hinauf zu den hochorganisirten Muskeln und dem Gehirn ist die Lebensthätigkeit wesentlich an diese stickstoffhaltigen Verbindungen oder deren Spaltungserzeugnisse und Abkömmlinge gebunden.

Während aber die Pflanze die höchsten Stickstoff-Verbindungen, die Proteinstoffe aus den niederen unorganischen Stickstoff-Verbindungen, ja sogar aus dem freien Stickstoff der Luft aufzubauen vermag, kann der thierische Körper seine Organe und Gewebstheile nur aus den eigentlichen Proteinstoffen bilden, und andere Stickstoffverbindungen nur insofern verwerthen, als sie die für ihn wichtigeren Proteinstoffe vor Zerfall schützen.

Die Proteinstoffe und die sonstigen Stickstoffverbindungen zerfallen im thierischen Körper im wesentlichen zu Harnstoff; die neben diesem beim Fleischfresser ausgeschiedene Menge Harnsäure — beim Pflanzenfresser Hippursäure — und einiger sonstiger Stickstoffverbindungen ist nur gering.

Die Grösse des täglichen Proteinverbrauches für den erwachsenen Menschen schwankt im allgemeinen zwischen 100–150 g (= 16–24 g Stickstoff) und müssen diese in der täglichen Nahrung wieder zugeführt werden, wenn der Körper auf seinem Bestande verbleiben soll. Wird unter Beigabe von Fett und Kohlenhydraten mehr zugeführt, als dem Umsatz entspricht, so erfolgt Stoffansatz oder Wachstum der Organe und Gewebe.

Der Ersatz an Proteinstoffen kann durch Aufnahme sowohl von thierischen als auch pflanzlichen Nahrungsmitteln geleistet werden; denn auch die letzteren enthalten mehr oder weniger Proteinstoffe, die für den Körper des Herbivoren (Pflanzenfressers) und Omnivoren dieselben oder doch ähnliche Dienste leisten, wie die Proteinstoffe in den thierischen Nahrungsmitteln. Der Pflanzenfresser nicht nur baut aus pflanzlichen Proteinstoffen thierische Organe und Gewebe auf, auch der Mensch als Omnivore vermag sein Leben durch fast ausschliesslichen Genuss von pflanzlichen Nahrungsmitteln zu fristen.

Der Gehalt der Nahrungsmittel an Proteinstoffen ist sehr verschieden; das Fleisch der verschiedenen Thiere enthält 15–23 %, Milch 3–4 %, Käse 27–32 %; unter den pflanzlichen Nahrungsmitteln sind die Hülsenfrüchte (Bohnen, Erbsen, Linsen) am proteinreichsten, sie enthalten 23–27 % Proteinstoffe, die Mehlsorten 8–11 %, Brot 6–9 %, Wurzelgewächse und Gemüse 1–4 % u. s. w.

A. Die Proteinstoffe und deren Abkömmlinge.

Unter „Proteinstoffe“ versteht man sehr verwickelt zusammengesetzte organische Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und durchweg auch Schwefel — einige enthalten auch Phosphor, Eisen, Kupfer, Chlor und Brom — bestehen und welche¹⁾ bei der Spaltung durch Säuren (Alkali oder Fermente) als Enderzeugnisse Ammoniak, stickstoffhaltige orga-

¹⁾ Vergl. A. Wróblewski: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1897, 30, 3045.

nische Basen (Lysin, Histidin, Arginin etc.) und Amide (wie Leucin, Glutaminsäure, Tyrosin etc.) liefern.

Die meisten Proteinstoffe sind amorph und trocknen zu hornartigen Massen ein. In den Pflanzen bilden sie vielfach rundliche, der Stärke ähnliche Körner (Aleuronkörner); in einigen Pflanzensamen (Paranuss, Hanf, Kürbissamen etc.) haben diese Körner krystallinische Form (Krystalloide). Die Albumine lassen sich in hexagonalen Krystallen darstellen¹⁾.

Sie heissen Proteinstoffe (von *πρωτεῖον*, ich nehme den erste Platz ein) wegen ihrer hohen Bedeutung für die Ernährung; sie werden auch wohl Eiweissstoffe genannt, weil das Weisse der Vogeleier neben Wasser fast einzig aus Proteinstoffen besteht.

Weil aber das Eiweiss oder Albumin eine besondere Art unter diesen Verbindungen bildet, so erscheint die allgemeinere Bezeichnung Proteinstoffe für die ganze Gruppe zweckmässiger und wird diese daher fortan an Stelle von „Eiweissstoffen“ oder „Eiweiss“ angewendet werden.

Die Konstitution der Proteinstoffe ist noch nicht völlig aufgeklärt, man weiss nur, dass sie verschiedene andere Verbindungen, die stets bei den verschiedenartigsten Umsetzungen derselben auftreten, vorgebildet einschliessen.

Sie besitzen daher ein hohes Molekulargewicht und glaubte F. Stohmann ihnen sogar die Formel $C_{720}H_{1161}N_{187}S_5O_{220}$ zuertheilen zu müssen; nach anderen Forschern beträgt die allgemeine Formel $C_{204}H_{322}N_{52}S_2O_{66}$, während G. Lieberkühn folgende geringste Formel: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ vorschlägt.

Da ein Theil des Schwefels sich durch Alkali leicht abspalten und mit Bleiacetat nachweisen lässt, der andere Theil aber erst durch Zusammenschmelzen mit Soda und Salpeter nachgewiesen werden kann, so enthält das Proteïn moleköl mehrere, mindestens aber zwei Atome Schwefel.

Zur Bestimmung der Molekulargrösse der Proteinstoffe hat man verschiedene Wege eingeschlagen: das Gefrier- und Siedepunktverfahren, Bestimmung der Molekulargewichte aus salzartigen, besonders Metallverbindungen, Bestimmung des Schwefelgehaltes, Bestimmung der in dieselben eingeführten Substituenten (Halogene) und Bestimmung der Menge der Spaltungserzeugnisse.

W. Vaubel²⁾ giebt einen Ueberblick über diese Forschungen und findet auf Grund eigener Untersuchungen nach den einzelnen Verfahren folgende Molekulargrössen:

	Molekulargrösse		Molekulargrösse
Oxyhämoglobin	15 000—16 730	Kaseïn	6 500—6 542
Globin	15 000—16 086	Konglutin	5 050—6 690
Krystall. Serumalbumin	4 572—5 135	Krystalloide der Paranuss	5 634
Muskeleiweiss	4 572—5 135	Proteid aus Kürbissamen	5 257—8 848
Eiereiweiss	4 618—6 542		

Die Schwierigkeiten, genauen Aufschluss über die Zusammensetzung und Konstitution der Proteinstoffe zu erlangen, liegen darin, dass sie sich äusserst leicht zersetzen und nur schwierig oder gar nicht rein, d. h. dem ursprünglichen Zustande entsprechend, zu gewinnen sind.

¹⁾ Vergl. A. Wichmann: Zeitschr. f. physiol. Chemie 1899, 27, 575.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1899, [N. F.] 60, 55; vergl. auch Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 1900, 3, 327.

Diejenigen Proteinstoffe, welche in den pflanzlichen und thierischen Säften bezw. Geweben vorgebildet sind, und aus ihnen mit ihren ursprünglichen Eigenschaften durch einfache Mittel (wie Fällen mit Kochsalz, andere mit Magnesiumsulfat, allgemein durch Ammoniumsulfat oder Zinksulfat) rein dargestellt werden können, nennt man native oder genuine Protein- (oder Eiweiss-)stoffe, und diejenigen, welche aus den nativen Proteinstoffen durch Erhitzen, Reagenzien (Säuren und Alkalien) oder durch proteolytische Fermente hervorgehen d. h. als Modifikation mit anderen Eigenschaften entstehen, nennt man denaturirte Proteinstoffe.

Allgemeine Eigenschaften. Die Proteinstoffe haben, wengleich sie sehr verschiedenartig sind, manche Eigenschaften gemeinsam.

Die meisten Proteinstoffe sind löslich in verdünntem Alkali und konc. Säure, (dagegen unlöslich in verdünnten Säuren), einige sind löslich in Wasser (Albumin) oder in Glycerin, andere in Alkohol (Kleberproteinstoffe), ferner einige in verdünnten Salzlösungen (Globuline). In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sind die Proteinstoffe unlöslich.

Die Proteinstoffe reagieren nach Th. B. Osborne dem Phenolphthalein gegenüber sauer, wenig sauer oder neutral gegenüber Lackmus und deutlich alkalisch gegenüber Lackmoß.

Die Lösungen sind nicht diffusionsfähig und drehen sämmtlich das polarisirte Licht nach links.

Allgemeine Fällungsmittel für die Proteinstoffe sind: 1. Kupfersulfat (das Kupfer bildet mit den Proteinstoffen eine unlösliche Verbindung); hierauf beruht die Trennung der Proteinstoffe von anderen Stickstoffverbindungen (wie den Amidn), die Bestimmung des Reinproteins (oder Reineiweisses) nach Stutzer; der Niederschlag löst sich in überschüssiger Kalilauge mit lasurblauer Farbe. 2. Neutrales und basisches Bleiacetat (in nicht zu grosser Menge), Quecksilberchlorid etc. (hierauf beruht die Anwendung des Eiweisses als Gegengift bei Vergiftungen mit Metallsalzen). 3. Ferro- oder Ferricyankalium in essigsaurer Lösung. 4. Alkaloid-Fällungsmittel wie Gerbsäure in essigsaurer Lösung (unter Anwesenheit eines Neutralsalzes), Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid oder Kaliumwismuthjodid, sämmtlich bei Gegenwart freier Mineralsäuren. 5. Neutralsalze (Na_2SO_4 oder NaCl) bis zur Sättigung in die mit Essigsäure oder etwas Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit eingetragen. 6. Trichloressigsäure (in 2—5%iger Lösung). 7. Alkohol in neutralen oder schwach sauren Lösungen bei Gegenwart einer genügenden Menge von Neutralsalzen.

Färbungsreaktionen: 1. Die Millon'sche Reaktion: Lösungen der Proteinstoffe wie auch feste Proteinstoffe geben mit Quecksilbernitrat, welches etwas salpetrige Säure enthält¹⁾, einen Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erwärmen dagegen rasch roth gefärbt wird; Tyrosin und Benzolalkoholmingle mit 1 oder 2 Hydroxylgruppen am Kern geben diese Reaktion auch; die Reaktion lässt daher auf die Anwesenheit dieser Stoffe in den Proteinstoffen schliessen. 2. Die Biuret-Reaktion: Die mit Kali- oder Natronlauge versetzten, sehr verdünnten Lösungen der Proteinstoffe tropfenweise mit einer verdünnten Lösung von Kupfersulfat versetzt, geben eine röthliche, rothviolette bis violettblaue Farbe; Leimlösungen geben nur blauviolette Färbung; die Biuret-Reaktion geben ausser Proteinstoffen und Biuret auch Protamine und manche Diamine. 3. Xanthoproteinsäure-Reaktion; mit konc. Salpetersäure geben die Proteinstoffe entweder gelbe Niederschläge (Flocken) oder gelbe Lösungen; nach Uebersättigen mit Ammoniak oder Alkalien geht die gelbe Farbe in orange-gelb über. 4. Liebermann'sche Reaktion: Conc. Salzsäure löst Proteinstoffe

¹⁾ 1 Thl. Quecksilber wird in 2 Thln. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. anfänglich in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen gelöst und zu 1 Raumtheil der erkalteten Lösung werden 2 Raumtheile Wasser gesetzt.

beim Erhitzen mit violetter, oder nach vorheriger Auskochung derselben mit Alkohol unter Nachwaschen mit Aether, mit blauer Farbe; 5. Adamkiewicz'sche Reaktion: Ein Gemisch von 1 Raumtheil konc. Schwefelsäure und 2 Raumtheilen Eisessig färbt sich mit einer geringen Menge Proteinstoffe bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erwärmen rascher schön rothviolett; 6. Dieselbe Färbung tritt auf, wenn man zu einer erkalteten Lösung von Proteinstoffen in konc. Schwefelsäure ein Stückchen Zucker setzt.

Die Reaktionen No. 4, 5 und 6 werden als Furfurol-Reaktionen angesehen, die durch die Anwesenheit einer aromatischen und einer Kohlenhydratgruppe in den Proteinstoffen bedingt werden.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern nach Maly die Proteinstoffe Oxyprotosulfonsäure (mit 51,21 % C, 6,89 % H, 14,59 % N, 1,77 % S), worin die Gruppe SH in SO₂-OH übergeführt ist. Mit Königswasser erhält man Fumarsäure, Oxalsäure, Chlorazol u. a. Aehnliche Oxydationsverbindungen wie Kaliumpermanganat erzeugt Wasserstoffsuperoxyd¹⁾.

Die Proteinstoffe können nach Th. B. Osborne²⁾ bedeutende Mengen Salzsäure und andere Säuren aufnehmen und binden, d. h. ohne dass in der entstehenden Verbindung mit Kaliumnitrit, Kaliumjodid und Stärkekleister oder mit Tropäolin freie Salzsäure nachgewiesen werden kann.

Chlor, Brom und Jod treten bei der Einwirkung auf Proteinstoffe in mehr oder weniger fester Bindung in dieselben ein und liefern je nach der Art der Einwirkung Abkömmlinge von verschiedenem aber beständigem Halogengehalt³⁾.

Bei der trocknen Destillation erhält man ein alkalisch reagirendes, widerlich riechendes Destillat, welches Ammoniumkarbonat und -acetat, Ammoniumsulfid und -cyanid, Basen der Anilin- und Pyridin-Reihe, Kohlenwasserstoffe und andere unbekannte Stoffe enthält.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd tritt der Geruch nach Koth auf und entstehen neben Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Leucin, Tyrosin, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure, auch Indol und Skatol.

Mehr oder weniger dieselben Umsetzungsstoffe bilden sich auch beim Kochen mit Alkalilauge. Beim Erhitzen mit Barythydrat hat Schützenberger vorwiegend Säuren von den Reihen C_nH_{2n+1}NO₂ (Leucine) und C_nH_{2n-2}NO₂ (Leuceine) nachgewiesen, die ihrerseits aus Stoffen von der allgemeinen Formel C_mH_{2m}N₂O₄ — wegen ihres süßen Geschmackes Glukoproteine genannt — gebildet werden sollen.

Aehnliche Verbindungen werden beim Kochen mit Mineralsäuren erhalten; so beim Kochen mit Salzsäure nach Hlasiwetz und Habermann: Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Tyrosin, aus pflanzlichem Protein nach E. Schulze und Barbieri: α-Phenylamidopropionsäure, ferner nach Drechsel auch: Aethylsulfid, Leucinimid, Lysin, Lysatinin; Arginin nach Hedin, Histidin (aus Protaminen) nach Kossel.

Es ist bezeichnend, dass mehr oder weniger alle diese Stoffe, wenn auch in einem anderen Verhältniss, bei der Spaltung durch proteolytische Enzyme (Pepsin, Trypsin, Papayotin etc.), bei der Keimung der Samen, sowie bei der Fäulnis, welcher die Proteinstoffe bei genügender Feuchtigkeit und Wärme leicht unterliegen, auftreten.

¹⁾ Vergl. u. A. F. G. Hopkins und St. Pinkus: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1898, 31, 2, 1311.

²⁾ Vergl. u. A. Fr. N. Schulz: Zeitschr. f. physiol. Chem. 1900, 39, 86,

³⁾ Jour. Amer. Chem. Soc. 1899, 21, 486.

Die auf diese Weise einerseits durch starke Basen und Säuren, andererseits durch proteolytische Fermente und Fäulnisbakterien regelmässig auftretenden Spaltungsergebnisse sind in übersichtlicher Zusammenstellung folgende:

Fettsäure- (aliphatische) Reihe:

1. Leucin (α -Amidonormalkapronsäure)
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.
2. Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure)
 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.
3. Glutaminsäure (Amidobrenzweinsäure)
 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

Aromatische (homocyclische) Reihe:

1. Tyrosin (*p*-Oxyphenylamidopropionsäure)
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.
2. Phenylamidopropionsäure
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.
3. Skatolamidoessigsäure
 $\text{C}_8\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}-\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.

Ferner entstehen regelmässig:

Durch Alkalien und Fäulnis:

1. Indol $\text{C}_8\text{H}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CH}$.
2. Skatol $\text{C}_8\text{H}_9\text{N} =$ Methylindol.
3. Ammoniak $= \text{NH}_3$.
4. Essigsäure $= \text{CH}_3-\text{COOH}$.
5. Valeriansäure $= (\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.
6. Phenylessigsäure (α -Tolylsäure etc.)
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH}$.
7. Phenol $= \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$.
8. Oxalsäure $= \text{HOOC}-\text{COOH}$.
9. Kohlensäure $= \text{CO}_2$.

Durch Säuren und Enzyme:

1. Diamidoessigsäure $= \text{CH}(\text{NH}_2)_2-\text{COOH}$.
2. Lysin $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (wahrscheinlich Diamidokapronsäure) $=$
 $(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.
3. Lysatin oder Lysatinin $=$
 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.
4. Arginin $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (wahrscheinlich Diamidovaleriansäure) $=$
 $\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.
5. Histidin $= \text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$.

Eine nähere Besprechung dieser Umsetzungsstoffe der Proteinstoffe wird weiter unten erfolgen.

Auch will Pavy¹⁾ aus den Proteinstoffen (Eieralbumin) durch Behandlung mit Säuren ein Kohlenhydrat (sog. thierisches Gummi) gewonnen haben, welches reduzierend wirkt und ein Osazon liefert; Weidemann²⁾ erklärt dieses sog. Kohlenhydrat für eine stickstoffhaltige Substanz, und wenn Krakow³⁾ auch dasselbe Osazon (Schmelzpunkt 182—185°) aus einigen anderen Proteinstoffen gewonnen hat, so ist doch die Gewinnung eines Kohlenhydrats aus chemisch reinem Kasein, Vitellin, Myosin und Fibrinogen nicht gelungen und scheint das sonst gewonnene Kohlenhydrat von Verunreinigungen der benutzten Proteinstoffe herzurühren; vielleicht auch sind die Proteinstoffe, aus denen ein Kohlenhydrat dargestellt ist, Gemenge von verschiedenen Proteinstoffen, nämlich von einfachen mit zusammengesetzten Proteinstoffen, wie z. B. dem Glukoproteid, welches Hofmeister⁴⁾ z. B. im Hühnereiweiss gefunden hat. (Verg. unter „Glukoproteide“.)

Bei der Destillation mit Schwefelsäure liefern die Proteinstoffe Furfurol, welches auf eine Pentosen- oder Pentosangruppe schliessen lässt.

Konstitution der Proteinstoffe. Der Umstand, dass bei der verschiedenartigsten Um- und Zersetzung der Proteinstoffe regelmässig die vorstehenden basischen, Amido- etc. Verbindungen der aliphatischen und aromatischen Reihe ent-

¹⁾ Pavy: The Physiology of the Carbohydrates. London 1894.

²⁾ Weidemann: Ueber d. sog. thierische Gummi etc. Inaug.-Dissert. Marburg 1896.

³⁾ Pflüger's Archiv. 65.

⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1898, 24, 159.

stehen, lässt mit einiger Gewissheit vermuthen, dass diese Gruppen in gegenseitiger Bindung im Proteïn-molekül vorgebildet sein müssen.

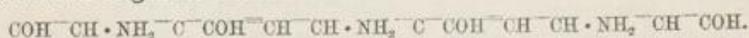
P. Schützenberger ¹⁾ hält die Proteïnstoffe, weil sie qualitativ dieselben Zersetzungsstoffe (Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak) liefern, wie Harnstoff und Oxamid, für zusammengesetzte Ureide oder Oxamide und giebt ihnen die allgemeine Formel $C_n + 2H_{2n-8}N_8O_8$, bestehend aus: $HOOC-COOH$ (Oxalsäure) + $2NH_3$ + $2(C_mH_{5m+1}NO_2)$ + $[3(C_pH_{2p-1}NO_2)$ Amidkörper] - $8H_2O$. Zahlreiche Versuche indess, aus diesen Bestandtheilen einen Proteïnkörper aufzubauen, führten nicht zum Ziele und vermuthet Schützenberger, dass bei der Zersetzung der Proteïnstoffe (durch Baryumhydroxyd) nicht allein eine Zerlegung des verwickelt zusammengesetzten Moleküls in seine Bestandtheile erfolgt, sondern auch gleichzeitig intramolekulare Umlagerungen vor sich gehen, welche sich nicht beliebig herstellen lassen und daher die Synthese der Proteïnstoffe auf diesem Wege unmöglich machen.

W. Hausmann ²⁾ erhielt aus den einzelnen Proteïnstoffen die Spaltungserzeugnisse (Amide, Di- und Monamine) in sehr verschiedenen Mengen z. B. in Procenten des Stickstoffs:

Amid-Stickstoff	Diamino-Stickstoff	Monamino-Stickstoff
4,62—13,37%	11,71—38,93%	54,99—75,98%

und schliesst daraus, dass die einzelnen Proteïnstoffe einen verschiedenen konstitutionellen Aufbau besitzen müssen.

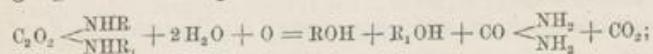
O. Loew ³⁾ hält das Proteïn-molekül für ein Kondensations-Erzeugniss, welches aus 6 Ketten von folgender Konstitution bestehen soll:



H. Schiff ⁴⁾ nimmt im Proteïn-molekül zur Hervorrufung der Biuretreaktion zweimal die Gruppe $CO \cdot NH_2$ an; nach Hasse ⁵⁾ soll die Gruppe $C-O-C$ vorhanden sein, während das Glutinpepton nach C. Paal ⁶⁾ den Stickstoff in dreifacher Form enthalten soll, nämlich erste Form $:C \cdot NH_2$, zweite Form $:C \cdot NH \cdot C:$ und dritte Form $:C \cdot N \cdot \begin{matrix} C \\ : \\ C \end{matrix}$ oder $:C \cdot N : C:$

W. M. Kolowski ⁷⁾ neigt der Ansicht Schützenberger's zu und betrachtet als Grundlage des Proteïn-moleküles die Oxamidgruppe $C_2O_2 \begin{matrix} N \\ \parallel \\ N \end{matrix}$ und dieses selbst als $C_2O_2 \begin{matrix} NHR \\ \parallel \\ NHR_1 \end{matrix}$, worin R und R_1 einwerthige aus C, H, N, S und O bestehende Radikale sein sollen.

Die Zerlegung im Thierkörper denkt sich Kolowski wie folgt:



es sollen also ausser Kohlensäure nur Harnstoff und die stickstoffarmen Radikale ROH und R_1OH entstehen.

¹⁾ Compt. rendus 1891, 112, 198.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1900, 31, 136.

³⁾ O. Loew u. Th. Bokorny: Chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma. München 1882.

⁴⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1896, 29, 303.

⁵⁾ Thierchem. Jahrbuch 1894, 24, 718.

⁶⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1896, 29, 1084.

⁷⁾ Nach Bull. Torrey Botan. Club 1899, 35 in Chem.-Ztg. 1900, 24, Rep. 75.

Neuerdings hat A. Kossel eine andere Hypothese aufgestellt, die mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat. Derselbe betrachtet nämlich die Protamine als die einfachsten Proteinkörper und weil die Protamine bei der Spaltung mit Säuren die Basen Lysin, Arginin und Histidin, von A. Kossel „Hexonbasen“ genannt, aber nur vereinzelt und geringere Mengen Monoamidosäuren (Amidovaleriansäure und Tyrosin beim Cyklopterin) liefern, denen ferner die ammoniakbildende und schwefelhaltige Gruppe fehlt, so sieht er die Protamine als den Kern des Proteïn molekuls an, um oder an den sich Monoamidosäuren und die beiden anderen Gruppen anlegen und die so die verschiedenen Proteinstoffe bilden. Wahrscheinlich findet hierbei eine Kondensation der vorher gebildeten Protone statt, wobei die Gruppen wie beim Biuret durch NH unter Austritt von Wasser verkettet werden.

Das Protamin wurde von Miescher¹⁾ und Piccard²⁾ zuerst 1874 im Lachsperma entdeckt; Kossel³⁾ gewann dann aus dem Sperma von Hering und Stör, Kurajeff⁴⁾ aus dem Sperma der Makrele (Scomber), Mathews aus den Spermatozoen eines Seeigels (Arbacia), Morkowin⁴⁾ aus dem Sperma der Seehasen ganz ähnliche Verbindungen; da dieselben nicht völlig gleich sind, so werden die Körper Salmin, Clupeïn sowie Sturin, Scomberin, Arbacin und Cyclopterin genannt und unter dem Sammelnamen Protamine zusammengefasst.

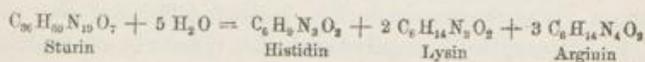
Man gewinnt dieselben aus den mit Alkohol und Aether behandelten Spermaköpfen durch öfteres Ausziehen mit einer 1%igen Schwefelsäure (100 g Sperma und 500 g dieser Säure) und Füllen des Filtrats mit Alkohol. Der Niederschlag (Protaminsulfat, ein Oel) wird durch Auflösen in heissem Wasser, Eindunsten etc. gereinigt.

Die Protamine sind stickstoffreiche basische Körper (mit bis 30% N und mehr) und hat das Salmin und das mit diesem gleiche Clupeïn nach Kossel die Formel $C_{30}H_{57}N_{17}O_6$, das Sturin wahrscheinlich die Formel $C_{36}H_{69}N_{19}O_7$.

Die wässerigen Lösungen dieser Basen reagiren alkalisch und geben mit ammoniakalischen Lösungen von Proteinstoffen, den primären Albumosen Niederschläge, welche Kossel als Histone auffasst. Die Salze der Basen mit Mineralsäuren sind in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich; sie können aus diesen Lösungen durch Neutralsalze (NaCl) ausgesalzen werden. Wie mit Schwefelsäure, so liefern die Protamine auch mit Pikrinsäure ein eigenartiges Salz und mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Die Protamine sind wie die Proteinstoffe linksdrehend und geben sehr schön die Biuret- nicht aber die Millon'sche Reaktion; nur das Cyklopterin, welches durch die tyrosinbildende Gruppe den Proteinstoffen näher steht, giebt auch die Millon'sche Reaktion.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren entstehen erst Protaminpeptone, Protone, und daraus durch weitere Spaltung die Hexonbasen und zwar liefert 1 Mol. Salmin je 1 Mol. Histidin und Lysin neben 3 Mol. Arginin, 1 Mol. Sturin dagegen 1 Mol. Histidin neben 3 Mol. Arginin und 2 Mol. Lysin.

Die Spaltung des Sturins denkt sich A. Kossel nach folgender Gleichung verlaufen:



¹⁾ Miescher: Histochemische u. physiol. Arbeiten. Leipzig, 1897.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1874, 7, 1714.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1896/97, 22, 176; 1898, 25, 165; 1900, 31, 165.

⁴⁾ Ebendort 1899, 28, 313.

Da aber nicht alle Proteinstoffe die 3 Protaminbasen, z. B. die alkohollöslichen Kleberproteinstoffe kein Lysin liefern, so muss den Proteinstoffen eine verschiedene Konstitution zugeschrieben werden; nur die harnstoffbildende Gruppe in Vereinigung mit der Diamidovaleriansäure im Arginin fehlt wie keinem Protamin so auch keinem Proteinstoff; und diese Atomverkettung muss in beiden Stickstoffkörpern gleichmässig angenommen werden.

Im Anschluss hieran mag erwähnt sein, dass die Protamine nach A. Kossel und W. H. Thompson¹⁾ bei direkter Einführung in den Kreislauf giftig wirken, indem sie den Blutdruck stark erniedrigen, die Blutgerinnung verzögern, die Zahl der im Kreislauf vorhandenen Leukocyten vermindern und einen eigenthümlichen Einfluss auf die Athmung ausüben. Die aus den Protaminen durch Hydrolyse dargestellten Protone zeigen geringere giftige Eigenschaften.

Entstehung der Proteinstoffe. Die Proteinstoffe werden einzig und allein in der Pflanze gebildet; das Thier kann wohl die verschiedenartigen Stickstoffverbindungen für seine Zwecke verwerthen, vermag aber selbst aus den den Proteinstoffen nahestehenden Körpern, wie Leim, Asparagin etc., keine Körperproteine zu bilden bezw. zurückzubilden. Die Pflanze dagegen erzeugt die Proteinstoffe aus den unorganischen Stickstoffverbindungen, der Salpetersäure und dem Ammoniak, ja sogar unter Mitwirkung von kleinsten Lebewesen aus elementarem, gasförmigem Stickstoff.

Die chlorophyllführenden Pflanzen scheinen den Stickstoff in Form von Salpetersäure bezw. Nitraten, die chlorophylllosen Pflanzen wie Pilze, Algen, Hefe etc. in Form von Ammoniak bezw. Ammoniaksalzen vorzuziehen. Da letztere Pflanzen aber auch aus Ammoniak Protein neu erzeugen, so ist ohne Zweifel im Gegensatz zur Bildung der Kohlenhydrate das Chlorophyll zur Bildung der Proteinstoffe nicht erforderlich. Dennoch geht wahrscheinlich bei den chlorophyllhaltigen Pflanzen die stärkste Bildung von Protein oder doch von Vorstufen zum Protein im Chlorophyll vor sich, was jedenfalls beweist, dass die Bildung des Proteins von der der Kohlenhydrate abhängig ist, die nur in den Blättern statthat. Von den Kohlenhydraten ist es aber anscheinend nur die Glukose²⁾, welche die Bildung von Proteinstoffen begünstigt, da z. B. bei gleichzeitigem Vorhandensein von Rohrzucker und Asparagin keine Proteinvermehrung in der Pflanze beobachtet wurde.

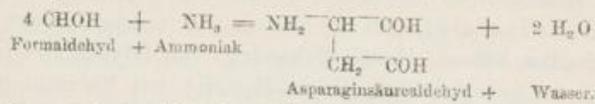
Die weiteren zur Proteinbildung nothwendigen Stoffe (Stickstoff, Schwefel, Phosphor) nimmt die Pflanze — auch die höhere chlorophyllhaltige — durch die Wurzel auf und zwar in Form von Nitraten, Sulfaten und Phosphaten von Kali und Magnesia. Die Nitrate und Sulfate werden hierbei reducirt und der Stickstoff und Schwefel zur Bildung der Proteinstoffe verwendet, während bei den Phosphaten die Säuregruppe als solche Verwendung findet. Kalksalze scheinen an diesen Umsetzungen keinen direkten Antheil zu nehmen, sind aber indirekt für den Vorgang insofern unentbehrlich, als sie zur Neutralisation der vorhandenen oder während der Proteinbildung auftretenden freien Säuren dienen, so besonders der als Nebenerzeugniss häufig auftretenden Oxalsäure; nach Th. Bokorny³⁾ wird das aktive Albumin der Pflanzen und Pflanzentheile regelmässig von Gerbsäure begleitet. Wie aber der Vorgang der Proteinbildung in den Pflanzen verläuft, darüber hat man bis jetzt

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1900, 29, 1.

²⁾ Vergl. E. Schulze: Landw. Jahrbücher 1898, 27, 516.

³⁾ Chem.-Ztg. 1896, 20, 1022.

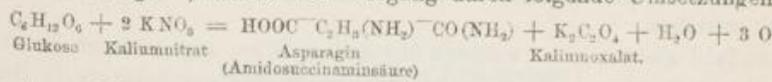
noch keine klare Vorstellung, sondern nur Vermuthungen; sehr wahrscheinlich geht derselben die Bildung von Amidverbindungen voraus und denkt sich O. Loew¹⁾ den Vorgang wie folgt:



Hieraus soll durch mehrfache Kondensation unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Ausscheidung von Wasser das Proteïn molekül $\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{N}_{18}\text{SO}_{22}$ entstehen.

Das Ammoniak wird entweder direkt aufgenommen oder aus der Salpetersäure gebildet.

Ed. Strasburger²⁾ drückt den Vorgang durch folgende Umsetzungen aus:



Aus dem Kaliumoxalat würde sich durch die gleichzeitige Anwesenheit von Calciumsalzen Calciumoxalat bilden. Da Glukose und Nitrate der Pflanze stets zur Verfügung stehen und andererseits in den Pflanzen Asparagin und sonstige Amidverbindungen (vergl. weiter unten die Arbeiten von E. Schulze) sowie Calciumoxalat sehr weit verbreitet vorkommen, so hat vorstehende Anschauung viel Wahrscheinlichkeit für sich. Auch ist von den verschiedensten Forschern nachgewiesen³⁾, dass Asparagin gerade so wie andere Stickstoffverbindungen die Pflanze zu ernähren vermag und dass auch die höheren chlorophyllhaltigen Pflanzen aus Asparagin und Glukose im Dunkeln Proteïn zu bilden im Stande sind, und zwar in der Nacht in grösserer Menge als bei Tage. Ferner spricht für diese Anschauung schon der Umstand, dass sich auf diese Weise leicht die Wanderung der Proteinstoffe durch die verschiedenen Pflanzentheile erklären lässt, weil die in Wasser löslichen Amidverbindungen leichter die Zellwandung durchdringen können, als die kolloidalen Proteinstoffe.

A. Emmerling⁴⁾ hat die Bildung von Proteïn aus Amidosäuren durch Versuche an wachsenden Pflanzen dadurch wahrscheinlich gemacht, dass er feststellte, dass mit der Zunahme des Proteïns in den Samen die Amidosäuren in allen Organen dem Verhältniss wie der Menge nach abnehmen, während eine andere Gruppe nicht proteïnartiger Stickstoffverbindungen (sog. Basen) hieran nicht betheiligt ist.

Wie jedoch die Bildung von Proteïnstoffen aus den Amidosäuren vor sich geht, darüber haben wir bis jetzt eben so wenig eine klare Vorstellung wie über die Bildung von Fett und Kohlenhydraten.

Künstliche Darstellung der Proteïnstoffe. P. Schützenberger glaubte durch Vermischen der oben S. 18 genannten Amidverbindungen mit 10 % Harnstoff. Trocknen bei 110°, durch Verreiben mit dem 1,5-fachen Gewicht von Phosphorsäureanhydrid und Erhitzen dieses Gemenges im Oelbade bis 125° diese Aufgabe gelöst zu haben; die anfänglich teigige später erstarrende Masse lieferte nach dem Reinigen d. h. Lösen in Wasser, Fällern mit Alkohol, sowie nach Entfernung der

¹⁾ Th. Bokorny: Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. Berlin 1898, 82.

²⁾ Ed. Strasburger: Lehrbuch der Botanik 1894, 170.

³⁾ Vergl. n. A. Kosutany: Landw. Versuchsstationen 1897, 48, 13 u. Prionischnikow, ebendort 1899, 52, 347, A. Emmerling, ebendort 1887, 34, 1.

⁴⁾ Landw. Versuchsstationen 1887, 34, 1; 1900, 52, 215.

Phosphorsäure mittels Baryumhydroxyds, des letzteren mit Schwefelsäure ein amorphes, in Wasser lösliches Pulver, welches die allgemeinen Eigenschaften der Peptone zeigte, dessen wässrige Lösungen mit Alkohol, Tannin, Pikrinsäure, Sublimat etc. Niederschläge gaben. L. Lilienfeld¹⁾ will auf andere und folgende Weise proteinähnliche Verbindungen erhalten haben: Durch Behandeln von Glykokoll $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ (Amidoessigsäure) in Aethylalkohol $\text{CH}_3\text{-CH}_2(\text{OH})$ mit Salzsäuregas entsteht der Glykokollaethylester $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{-COO-CH}_3\text{-CH}_2$, eine Flüssigkeit von basischen Eigenschaften, die nach einigen Tagen erstarrt und die Biuret-Reaktion giebt.

Wird die Base oder das kohlen saure Salz mit Wasser gekocht, so scheiden sich durchsichtige Flocken ab, die leimähnliche Lamellen liefern und ebenfalls Biuret-Reaktion zeigen. Durch Behandeln der Base mit Salzsäure, durch Kondensation mit anderen Amidoverbindungen (Leucin, Tyrosin) sollen peptonähnliche Verbindungen entstehen.

Lilienfeld giebt in einer weiteren Mittheilung²⁾ an, dass er durch Kondensation von Phenol mit Amidoessigsäure, Asparagin oder p-Amidobenzoësäure in Gegenwart von Phosphoroxchlorid, glasiger Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure, Phosphor-pentachlorid, Phosphorsulfochlorid oder Phosphor-pentoxyd „mit voller Sicherheit“ Pepton bezw. Peptonchlorhydrat erhalten habe. H. Klimmer³⁾ konnte aber auf diese Weise kein Kondensationserzeugniss im Sinne Lilienfeld's herstellen; dasselbe zerfiel wieder leicht in seine Bestandtheile und gab nicht die Biuret-Reaktion. Dieses vom wirklichen Pepton grundverschiedene Verhalten beweist, dass das Lilienfeld'sche Kondensationserzeugniss kein Pepton ist. Auch ist die Konstitution der Proteinstoffe nach vorstehenden Auseinandersetzungen wohl viel zu verwickelt, als dass die künstliche Darstellung durch derartige einfache Synthesen möglich sein sollte.

Eintheilung der Proteinstoffe. Bei der bis jetzt an sich wenig aufgeklärten Konstitution der Proteinstoffe ist es kaum möglich, eine Eintheilung nach der chemischen Zusammensetzung, dem Bau und der Struktur ihrer Moleküle vorzunehmen. A. Kossel⁴⁾ hat auf Grund seiner Untersuchungen über die Protamine und ihrer oben (S. 19) erwähnten nahen Beziehung zu den Proteinstoffen folgende Eintheilung vorgeschlagen:

1. Gruppe: Protamine, die bei der Zersetzung nur die Basen: Lysin, Histidin und Arginin liefern.
2. Gruppe: Solche Proteinstoffe, die bei der Zersetzung ausser den Basen noch Amidosäuren der aliphatischen Reihe wie Glykokoll oder Leucin geben, z. B. Leim.
3. Gruppe: Solche Proteinstoffe, die ausser den Monoamidosäuren der aliphatischen Reihe noch Amidosäuren der aromatischen Reihe wie Tyrosin liefern z. B. die Peptone und das Fibroin der Seide.
4. Gruppe: Hierher würde die grosse Zahl der eigentlichen Proteinstoffe gehören, die ausser den vorgenannten Stoffen noch schwefelhaltige Atomgruppen enthalten und bei denen durch die Verschiedenheit der Mengen der Mischbestandtheile grosse Mannigfaltigkeit der Körper bedingt ist.

¹⁾ Verhandlungen d. physiol. Gesellschaft in Berlin 1893/94, 88 u. 114; vergl. Naturw. Rundschau 1894, 9, 981.

²⁾ Oesterreichische Chem.-Ztg. 1899, 2, 66, 69.

³⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1899, [N. F.] 60, 280.

⁴⁾ Sitzungsber. d. Gesellschaft zur Beförderung d. ges. Naturw. zu Marburg 1897, 56.

Das wäre eine erste auf wissenschaftlicher Grundlage beruhende Eintheilung, bei der die Konstitution der Proteinstoffe einigermaßen zum Ausdrucke gelangte. Weil aber die Proteinstoffe bis jetzt noch zu wenig planmässig nach dieser Richtung untersucht sind, so erscheint es vorläufig angezeigt, die bisherige Eintheilung, der vorwiegend die Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten gegen chemische Reagentien zu Grunde liegt, beizubehalten. Ich folge bei dieser Eintheilung im wesentlichen den Vorschlägen von A. Wróblewski¹⁾, welche mit denen von Drechsel im allgemeinen übereinstimmen.

Diese Eintheilung bezieht sich zunächst auf die thierischen Proteinstoffe. Ich dehne sie aber auch gleichzeitig auf die pflanzlichen Proteinstoffe aus, weil diese trotz mancher Verschiedenheit in der Konstitution doch auch manche Aehnlichkeiten im Verhalten gegen Lösungsmittel, chemische Reagentien etc. mit den thierischen Proteinstoffen gemein haben. Darnach würde sich folgende Gruppen-Eintheilung ergeben:

I. Klasse. Einfache Proteinstoffe.

1. Albumine.

Löslich in kaltem Wasser, fällbar durch Erwärmen auf 70° und durch schwache Säuren.

Thierreich.

Pflanzenreich.

Im Weissen der Vogeleier, Blutserum, Milch, Muskelfleisch.

In allen Pflanzen und Pflanzentheilen verbreitet.

2. Globuline.

Löslich in 10—15 %igen Neutralsalzlösungen, wieder fällbar durch grössere Salzengen oder Wasser oder Kohlensäure.

Im Blutserum, Milch, Muskelfleisch, als Ovovitellin im Gelben der Vogeleier.

Sehr weit verbreitet in den Pflanzen, vielfach auch als Konglutin (bei Lupinen etc.) oder Vitellin (bei Hafer) bezeichnet.

3. In Alkohol lösliche Proteinstoffe.

Löslich in Alkohol von 60—70 %.

Im Käse²⁾.

Als Kleberproteinstoffe im Weizen, aber auch sonst weit verbreitet.

II. Klasse. Zusammengesetzte Proteinstoffe.

1. Nukleoalbumine.

Phosphorsäure und Para-Nukleïn, aber keine Xanthinkörper abspaltend.

Milchkaseïne³⁾.

Im Protoplasma aller Zellen weit verbreitet.

2. Nukleoproteïde.

Phosphorsäure, Nukleïn und Xanthinkörper abspaltend.

In kernhaltigen, rothen Blutkörperchen, Eiter.

In der Hefe und wahrscheinlich in allen Zellkernen.

3. Glukoproteïde.

Zuckerartige Körper abspaltend.

Als Mucine und Mucinoïde (Mukoïde) in thierischen Schleimstoffen und vielen Sekreten, als Amyloid in der Milch.

Bis jetzt nur in der Yams-Wurzel nachgewiesen.

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1897, 30, 3045.

²⁾ Darin allerdings erst beim Reifen des Käses durch Umsetzung aus Kaseïn gebildet.

³⁾ Die Kaseïne werden allgemein als Nukleoalbumine aufgefasst, indess hinterlässt das Frauenkaseïn bei der Verdauung keine Nukleïngruppe.

4. Chromoproteide (oder Hämoglobine).

Farbstoff abspaltend.

Thierreich.

Als Oxyhämoglobin, Hämoglobin und Methämoglobin im Blut. In naher Beziehung hierzu stehen die Histone.

Pflanzenreich.

Das mit dem Blutfarbstoff verwandte Chlorophyll kann hierher gerechnet werden.

III. Klasse. Veränderte (denaturirte) Proteinstoffe.

Aus anderen Proteinstoffen durch Einwirkung von Hitze, Chemikalien oder Enzymen entstehend; sie lassen sich nicht in die ursprünglichen Proteinstoffe zurückverwandeln.

1. Koagulirte Proteinstoffe.

Thierfibrin aus Blut- und Muskelplasma, als koagulirtes Fibrinogen und Parakasein aus Albumin bzw. Kasein.

Pflanzenfibrin in den Pflanzensamen und als koagulirtes Albumin aus den verschiedenen Pflanzenalbuminen.

2. Acid- und Alkalialbuminate.

Durch Einwirkung von Säuren (Acidalbuminate oder Syntonine) oder Alkali (Alkalialbuminate) aus den verschiedenen Proteinstoffen des Thier- und Pflanzenreiches entstehend.

3. Proteosen (bezw. Albumosen) und Peptone.

Durch Einwirkung von proteolytischen Verdauungs-Enzymen auf die verschiedenen Proteinstoffe des Thier- und Pflanzenreiches erhalten.

4. Toxische Proteinstoffe.

Erzeugnisse der Bakterien-Wirkung, die giftig sind.

IV. Klasse. Proteinähnliche Stoffe, Proteide (bezw. Albuminoide).

1. Gerüstsubstanzen.

Als Keratine, Elastine und Kollagen (Leim) in den verschiedensten thierischen Geweben.

Nicht vorhanden.

2. Enzyme.

Als proteolytische, amylytische, fettspaltende, glukosidspaltende, amidspaltende, oxydirende und Gerinnungs-Enzyme im Thier- und Pflanzenreich weit verbreitet.

I. Klasse. Einfache Proteinstoffe.

Hierunter sind solche Proteinstoffe zu verstehen, welche die oben erwähnten allgemeinen Atom-Gruppen, nicht aber die besonderen Gruppen (Nuklein, Glukosid, Farbstoffe) miteinschliessen, z. B. die Albumine, Globuline, die in Alkohol löslichen Proteinstoffe und zum Theil die Gruppe der Kaseine, die aber auch wegen Einschusses von Paranuklein der folgenden Gruppe zugetheilt werden kann.

I. Albumine.

Die Albumine zeichnen sich dadurch vor den anderen Proteinstoffen aus, dass sie in kaltem Wasser löslich sind, beim Erwärmen auf 70° oder bis zum Sieden unlöslich abgeschieden werden oder gerinnen (koaguliren). Die Gerinnung tritt in einer alkalischen Lösung¹⁾ nicht, in einer neutralen Lösung nur unvollständig ein; die Lösung muss vielmehr schwach sauer sein. Am besten setzt man zu der siedend

¹⁾ Aus dem Grunde kann in einem eiweisshaltigen Harn, der alkalisch oder neutral reagirt, die Reaktion bei der einfachen Kochprobe überhaupt ausbleiben, während in einem Harn, der Bikarbonate enthält, eine Trübung eintreten kann, ohne dass Eiweiss vorhanden ist. Daher ist der Säurezusatz nach dem Kochen des Harnes unerlässlich.

heissen Lösung auf je 10—15 ccm Flüssigkeit von Essigsäure 1—3 Tropfen, oder von Salpetersäure 15—20 Tropfen zu. Ist ferner die Eiweisslösung salzarm, so setzt man 1—2 % Kochsalz zu. Ueber das sonstige Verhalten gegen Reagentien vergl. S. 15.

Die Albumine enthalten unter den Proteinstoffen am meisten Schwefel, nämlich 1,6—2,2 %.

a) Thierische Albumine.

a) Ovalbumin; hieraus besteht vorwiegend oder fast allein das Weisse der Vogeleier und wird die ganze Gruppe der Proteinstoffe hiernach auch wohl als Eiweissstoffe benannt (S. 14). Das Ovalbumin kann nach Hofmeister durch langsames Verdunsten einer Lösung desselben in halbgesättigter Ammonsulfatlösung krystallinisch erhalten werden. Man will 2 oder 3 verschiedene Ovalbumine in dem Eiweiss nachgewiesen haben, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und ihre verschiedene Gerinnungstemperatur unterscheiden sollen; letztere wird für die verschiedenen Modifikationen zwischen 56—82° angegeben. Panormow fand die spec. Drehung $\alpha_{[D]}$ für das krystallisirende Ovalbumin zu $-23,6^\circ$; es sind aber von Bondzynski und Zoja Werthe von $-25,8^\circ$ bis $-26,2^\circ$, von Osborne und Campbell $-29,40^\circ$ angegeben.

Von dem folgenden Serumalbumin unterscheidet sich das Ovalbumin durch eine schwächere Drehung, sowie dadurch, dass es von Alkohol bald unlöslich wird, in einem Ueberschuss von Salzsäure sich schwieriger löst, und als Lösung in die Blutbahn übergeführt, in den Harn übergeht.

Elementarzusammensetzung:

Nach O. Hammarsten . . .	52,25 % C,	6,90 % H,	15,26 % N,	1,80 % S,	—	—
„ Osborne und Campbell	52,75 „	7,10 „	15,51 „	1,62 „	0,12 % P,	22,30 % O

Osborne und Campbell¹⁾ wollen in dem Hühnereiweiss ferner ein zweites Albumin, das Conalbumin, gefunden haben, welches 16,11 % Stickstoff enthielt, dessen Gewinnungstemperatur bei 58° lag und dessen Drehungswinkel $\alpha_{[D]} = -36$ bis -39° war. In dem ersten Albumin glauben sie auch ein Kohlenhydrat nachgewiesen zu haben (vergl. S. 17).

β) Serumalbumin. Dasselbe findet sich reichlich im Blutserum, Blutplasma, in Lymphe, in vielen anderen thierischen Flüssigkeiten; das unter pathologischen Verhältnissen in den Harn übergehende Eiweiss ist grösstentheils Serumalbumin. Die Gerinnungstemperatur liegt gewöhnlich bei 80—85°, wechselt aber je nach dem Salzgehalt; salzarme Lösungen gerinnen dagegen weder beim Kochen, noch auf Zusatz von Alkohol; spec. Drehung $[\alpha_{[D]}] = -62,6$ bis $-64,6^\circ$.

Elementarzusammensetzung nach O. Hammarsten:

Serumalbumin						
aus Pferdeblut	53,06 % C,	6,85 % H,	15,04 % N,	1,80 % S,	22,25 % O	
„ einen Exsudat vom Menschen	52,25 „	6,85 „	15,88 „	2,25 „	22,97 „	

γ) Muskelalbumin. Aus den todtten Muskeln lassen sich durch kaltes Wasser mehrere Proteinstoffe ausziehen, welche beim Kochen bzw. Erwärmen gerinnen.

¹⁾ Nach Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 22, 422 in Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 1901, 4, 504.

Das Myoalbumin¹⁾ ist anscheinend gleich mit dem Serumalbumin und rührt wahrscheinlich von Blut oder Lymphe her.

Die anderen in Wasser löslichen Eiweissstoffe des Muskels, das Myosin, Muskulin und Myoglobulin, verdanken ihre Löslichkeit dem gleichzeitigen Salzgehalt des Muskelsaftes und gehören zu der folgenden Gruppe der Proteinstoffe, zu den Globulinen.

b) Pflanzliche Albumine.

Auch in den Pflanzen ist das Albumin sehr weit verbreitet; es tritt aber mehr in der lebensthätigen Pflanzenzelle als in den Reservestoffbehältern auf. Der beim Kochen von Gemüsearten, Obst etc. auftretende weisse Schaum besteht aus Albumin. Indess kann nicht alle Stickstoffsubstanz, welche durch Ausziehen mit kaltem Wasser gelöst wird, durch Erhitzen gerinnt und durch Aussalzen ausfällt, als Albumin angesehen werden. In Folge des Gehaltes an löslichen und zum Theile alkalisch beschaffenen Salzen in den Pflanzenstoffen werden durch Wasser aus letzteren auch Proteinstoffe gelöst, welche zu der folgenden Gruppe, nämlich zu den Globulinen gehören, von denen sich das wirkliche Albumin schwer trennen und unterscheiden lässt. Indess glaubt H. Ritthausen²⁾, dass in Gerste, Mais und Ricinus ein reines wirkliches Albumin enthalten ist; die Elementarzusammensetzung ist nach Ritthausen fast gleich der von Fleisch- und Eieralbumin.

Auch R. H. Chittenden und Th. Osborne³⁾ sind der Ansicht, dass im Mais unzweifelhaft Proteinstoffe von der allgemeinen Natur der Albumine vorkommen, aber sie halten es nicht für ausgeschlossen, dass das, was man durch Ausziehen der Getreidearten mit kaltem Wasser, Erwärmen der wässrigen Lösungen auf 80 bis 100 ° erhält, Umsetzungserzeugnisse sind.

Chittenden und Osborne verfahren zur Darstellung der albuminähnlichen Proteinstoffe in der Weise, dass sie die Samen mit Wasser von 10 % Kochsalz-Gehalt auszogen, aus der Lösung das Salz durch Dialyse entfernten, die hierdurch sich abscheidenden Globuline abfiltrirten und im Filtrat hiervon die nur in Wasser löslichen Proteinstoffe durch Erwärmen auf verschiedene Temperaturen zum Gerinnen brachten. Im Filtrat hiervon fanden sie dann meistens noch in grösserer oder geringerer Menge Proteinstoffe, die in Wasser leicht löslich, aber nicht koagulirbar sind; sie nennen diese Proteinstoffe Proteosen und glauben, dass auch diese durch Umsetzung aus den Globulinen gebildet sind.

Die koagulirbaren Albumine aus Weizen, Roggen und Gerste (bezw. Malz) bezeichnen Chittenden und Osborne mit Leukosin; das aus Weizen koagulirt bei 52 °, das aus den anderen Samen bei höherer Temperatur; das Leukosin unterscheidet sich dadurch vom thierischen Eiweiss, dass es beim Sättigen seiner Lösungen mit Kochsalz und Magnesiumsulfat gefällt wird.

Die Elementarzusammensetzung dieser Eiweissstoffe war im Mittel folgende:

¹⁾ Die früher von Weidenbusch angegebene Elementarzusammensetzung für Fleischalbumin, nämlich:

Hechtfleisch	52,57 % C	7,29 % H	16,57 % N	1,59 % S
Hühnerfleisch	53,18 "	7,03 "	15,75 "	1,56 "

scheint mehr dem Myosin als dem eigentlichen Myoalbumin zuzukommen.

²⁾ H. Ritthausen: Die Eiweisskörper der Getreidearten etc., Bonn 1872.

³⁾ V. Griessmayer: Die Proteide der Getreidearten etc. nach den Untersuchungen von R. H. Chittenden und Th. Osborne, Heidelberg 1897.

	Koagulirbare Albumine:					Proteosen:		
	Aus Mais Gefällt durch		Leukoaine			Mais	Weizen (koagulirbar)	Malz
	Salz und Säure %	Hitze %	Weizen %	Roggen %	Gerste %			
C . .	53,15	51,72	53,07	52,97	52,81	50,61	51,86	50,63
H . .	6,82	6,72	6,84	6,79	6,78	6,69	6,82	6,67
N . .	15,59	16,36	16,80	16,66	16,62	16,34	17,32	16,69
S . .	1,48	}25,20	1,28	1,35	1,47	1,99	}24,00	26,01
O . .	22,96		22,06	22,23	22,32	24,37		

In anderen Samen konnten nur geringe Mengen Proteosen nachgewiesen werden. Auch waren die nach vorstehend angedeutetem Verfahren abgetrennten Proteinstoffe von keiner gleichmässigen Beschaffenheit, so dass die Frage, ob die Pflanzen allgemein wirkliche, den thierischen gleiche Albumine, wenigstens in nennenswerther Menge vorgebildet enthalten, noch nicht entschieden ist.

2. Globuline.

Die gemeinsame Eigenschaft der Globuline ist, dass sie unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Neutralsalzlösungen sind, durch Verdünnung mit Wasser oder durch Sättigen mit Kochsalz oder Magnesiumsulfat zum Theil, mit Ammonsulfat vollständig ausgefällt werden und durch Erhitzen gerinnen. Sie sind in schwach säure- oder alkalihaltigem Wasser löslich und scheiden sich beim Neutralisiren wieder aus; die Lösung in der geringsten Menge Alkali wird auch durch Kohlensäure gefällt; von überschüssiger Kohlensäure kann aber der Niederschlag wieder gelöst werden. Die Salzmengen bezw. der Gehalt der Salzlösungen behufs Lösung der Globuline ist verschieden und giebt es besonders unter den pflanzlichen Globulinen verschiedene unterschiedliche Gruppen.

a) Thierische Globuline.

α) Serumglobulin (auch Paraglobulin, fibrinoplastische Substanz oder Serumkasein genannt); dasselbe kommt in Plasma, Serum und anderen thierischen Flüssigkeiten vor, wird aus dem Blutserum durch Neutralisation oder schwaches Ansäuern mit Essigsäure, Verdünnung mit dem 10–15fachen Raumtheil Wasser gefällt und kann durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Kochsalzlösung und Fällen rein gewonnen werden. Es bildet im feuchten Zustande eine schneeweisse, feinflockige, weder zähe noch elastische Masse und besteht wahrscheinlich aus zwei oder mehr Proteinstoffen; die Gerinnungstemperatur bei einem Gehalt von 5–10% Kochsalz in der Lösung liegt bei +75°, die spec. Drehung $[\alpha_D]$ ist = -47,8°.

Die Lösungen des Serumglobulins in 5–10%-iger Kochsalzlösung werden durch Sättigen der Lösung mit Magnesiumsulfat oder durch Versetzen mit dem gleichen Raumtheil einer gesättigten Ammonsulfatlösung vollständig, durch Sättigen mit Kochsalz nur unvollständig gefällt. Die Elementarzusammensetzung des Serumglobulins ist nach O. Hammarsten folgende:

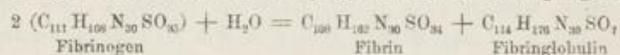
52,71% C, 7,01% H, 15,85% N, 1,11% S, 23,32% O.

β) Fibrinogen in Blutplasma, Chylus, Lymphe und in einigen Trans- und Exsudaten. Bei der freiwilligen Gerinnung des Blutes scheidet sich ein Theil der Proteinstoffe des Blutplasmas unlöslich aus, nämlich das Fibrinogen und das bereits besprochene Serumglobulin sowie Serumalbumin.

Das Fibrinogen wird durch Auffangen von Blut in einer gesättigten Lösung von Magnesiumsulfat, Abfiltrieren der Blutkörperchen und Fällen des Filtrats mit dem gleichen Raumtheil einer gesättigten Kochsalzlösung erhalten, indem man die Fällungen rasch filtrirt, mit 8%iger Kochsalzlösung behandelt, die Lösungen durch wiederholtes Fällen mit gesättigter Kochsalzlösung und Wiederauflösen in 8%iger Kochsalzlösung reinigt. Das Fibrinogen kann durch Dialysiren von Kochsalz befreit und rein dargestellt werden.

Unter Fibrin oder Blut-Faserstoff versteht man den bei der sogenannten spontanen Gerinnung des Blutes aus dem Fibrinogen durch ein Ferment sich bildenden Proteinstoff; das Fibrin schliesst sich daher als Umwandlungserzeugniss dem Fibrinogen an und kann durch Schlagen des Blutes während der Gerinnung als elastische, faserige Masse (Faserstoff) gewonnen werden; es verhält sich bezüglich seiner Löslichkeit wie die koagulirten Proteinstoffe und wird ebenso wie das ursprüngliche Fibrinogen von verdünnten Neutralsalzlösungen gelöst; hierbei entstehen wahrscheinlich zwei Globuline. Ob bei der Fibrinbildung eine hydrolytische Spaltung oder eine intramolekulare Umlagerung vorliegt, ist noch zweifelhaft. Da es sich hier wie bei der Parakaseinbildung um eine Fermentwirkung handelt, so ist erstere Annahme nicht unwahrscheinlich.

Schmiedeberg denkt sich den Vorgang bei der Fibrinogengerinnung wie folgt:



Hiernach müssten aus dem Fibrinogen 48—49% Fibrin entstehen, während O. Hammarsten¹⁾ 61—94% fand; der Vorgang muss daher wohl noch anders verlaufen.

Die Lösung des Fibrinogens in 5—10%iger Kochsalzlösung gerinnt bei 52 bis 55°, und wird durch einen gleichen Raumtheil einer gesättigten Kochsalzlösung gefällt (Unterschied von Serumglobulin). Das Fibrinogen wirkt kräftig zersetzend auf Wasserstoffsuperoxyd; spec. Drehung $[\alpha_D] = -52,5^\circ$. Für die Elementarzusammensetzung dieser Proteinstoffe fand O. Hammarsten:

Fibrinogen . . .	52,93 % C,	6,90 % H,	16,66 % N,	1,25 % S,	22,26 % O
Fibrin	52,68 „	6,83 „	16,91 „	1,10 „	22,48 „

γ) Muskel-Globuline; aus den todtten Muskeln lassen sich durch verdünnte Salzlösungen 3 verschiedene Globuline, das Myosin, Muskulin und Myoglobulin, gewinnen, die sich durch ihre verschiedene Gerinnungstemperatur und Fallbarkeit durch Salz unterscheiden; so gerinnt:

	Muskulin	Myosin	Myoglobulin
bei	47—51°	56°	63°

Durch Magnesiumsulfat wird die Lösung gefällt bei einem Salzgehalt:

von	50%	94%	erst nach völliger Sättigung
---------------	-----	-----	------------------------------

Für das Myosin geben Chittenden und Commins folgende Elementarzusammensetzung an:

52,28 % C,	7,11 % H,	16,77 % N,	1,27 % S,	22,03 % O.
------------	-----------	------------	-----------	------------

Das, was nach dem Ausziehen des todtten Muskels mit Wasser und Salz- (Salmiak-) Lösung mit anderen unlöslichen Bestandtheilen der Muskelfaser zurückbleibt, heisst Muskelstroma, welches weder der Nukleoalbumin-, noch der Nukleoprotein-, noch

¹⁾ Vergl. O. Hammarsten: Zeitschr. f. physiol. Chem. 1899, 28, 98.

der Glukoproteid-Gruppe angehört, sondern den geronnenen Eiweissstoffen ähnlich ist und sich in verdünntem Alkali zu einem Albuminat löst.

j) Die Eier-Globuline. Wenn man das Eigelb mit Aether ausschüttelt, den Rückstand mit 10%-iger Kochsalzlösung behandelt, filtrirt und reichlich Wasser zusetzt, so scheidet sich das Vitellin (Ovovitellin) aus; es lässt sich durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Kochsalzlösung und Ausfällen mit Wasser rein darstellen. Es gerinnt in der kochsalzhaltigen Lösung bei 70–75° und hinterlässt bei der Pepsinverdauung ein Pseudonukleïn, weshalb es auch wohl für ein Nukleoalbumin gehalten wird.

Beim Verdünnen des Eier-Eiweisses mit Wasser scheidet sich ein Proteinstoff aus, der ebenfalls zu den Globulinen gerechnet und auch von Magnesiumsulfat gefällt wird; das Eier-Eiweissglobulin gleicht dem Serumglobulin und gerinnt in der Salzlösung, die eine Modifikation bei 57,5°, die andere bei 67,0°.

ε) Laktoglobulin; auch in der Milch wird ein Globulin angenommen, welches daraus nach dem Füllen des Kaseins durch Sättigen mit Kochsalz oder durch Sättigen des Filtrats vom Kasein mit Magnesiumsulfat gewonnen werden kann.

Joh. Starke¹⁾ hält die thierischen Globuline für Alkali-Eiweiss d. h. für Lösungen in ganz schwachem Alkali (0,01%) unterstützt durch Neutralsalze; die Spuren Alkali sind von dem Eiweiss absorbiert (an dasselbe addirt), zum Unterschiede von Alkali-Albuminat, welches als eine wirkliche Verbindung und als ein denaturirtes Eiweiss anzusehen ist. Ferner soll eine sehr verdünnte wässrige Eiweisslösung durch Erwärmen auf 56° vollständig in Globulin umgewandelt werden.

b) Pflanzliche Globuline.

Aus den Pflanzen und Pflanzentheilen aller Art lassen sich bei dem hohen löslichen Salzgehalt derselben selbst durch Wasser allein, oder durch verdünnte Salzlösungen durchweg in grosser Menge Proteinstoffe ausziehen, welche sämmtlich zu der Gruppe der Globuline gehören, im einzelnen aber manche Verschiedenheiten zeigen. Selbst in einem und demselben Pflanzentheile, besonders in den Samen giebt es verschiedene Arten Globuline, welche sich durch ihre Löslichkeit in Salzlösungen von verschiedenem Gehalt, durch ihre grössere oder geringere Fällbarkeit mit anderen Salzen wie Ammonsulfat, durch ihre Gerinnungstemperatur unterscheiden oder sich der Dialyse gegenüber verschieden verhalten und dadurch trennen lassen. Bezüglich der Bezeichnung der hierher gehörigen Proteinstoffe herrscht eine grosse Verwirrung und wird es schwer halten, hier eine Einheitlichkeit zu erzielen, weil die Trennungsvorfahren nur wenig scharf sind und nach einem und demselben Analytiker nicht immer dieselbe Globulinart liefern; dazu kommt, dass ein Theil der Globuline durch die Behandlungsweise bei der Reindarstellung eine theilweise Umwandlung erfährt.

Früher wurde ein Theil dieser Proteinstoffe als Pflanzenkaseine bezeichnet, weil sie wie das thierische Milchkasein, in schwach alkalihaltigem Wasser löslich sind und daraus durch verdünnte Säuren und durch Lab in Flocken gefällt werden können; hierzu rechnete man das Legumin der Leguminosen, das Glutenkasein des Weizens (den in Alkohol unlöslichen Theil der Kleberproteinstoffe) und das Konglutin. Letzteres ist aber, wie Chittenden und Osborne jetzt behaupten, von den anderen hierher gehörigen Proteinstoffen sehr verschieden, wie nachstehende Tabelle zeigt.

¹⁾ Zeitschr. f. Biologie 1900, 40, 419 u. 494.

a) Edestin. Chittenden und Osborne führen für eine Gruppe der Globuline den neuen Namen „Edestin“ (*ἔδεστος* = essbar) ein, das sich von anderen Globulinen durch seine grössere Unlöslichkeit in schwachen und kalten Salzlösungen unterscheidet, nur in 10%-iger Kochsalzlösung löslich ist, sowie 18 und mehr Procent Stickstoff enthält. Einen gleichen Stickstoffgehalt hat ein vitellinartiges Globulin oder Phytovitellin, welches in verdünnten Salzlösungen fast unlöslich ist und daher auch als Edestin bezeichnet werden kann oder demselben nahe steht.

Das auf diese Weise aus den verschiedenen Pflanzensamen abgetrennte Edestin oder Phytovitellin hatte folgende Elementarzusammensetzung:

	Edestin aus Samen von:							
	Weizen %	Mais %	Gerste %	Reis %	Lein %	Hanf %	Ricinus %	Baumwolle %
Kohlenstoff . . .	51,03	51,71	50,88	51,19	51,48	51,28	51,31	51,71
Wasserstoff . . .	6,85	6,85	6,65	6,74	6,94	6,84	6,97	6,86
Stickstoff . . .	18,39	18,12	18,10	18,19	18,60	18,84	18,75	18,64
Schwefel . . .	0,69	0,86	} 24,37	23,88	0,81	0,87	0,76	0,62
Sauerstoff . . .	23,09	22,46			22,17	22,17	22,21	22,17

Die Edestine aus den Cerealiensamen zeigen hiernach eine grössere Abweichung vom Durchschnitt als die aus den Oelsamen; das rührt daher, dass die Cerealiensamen nur wenig Edestin enthalten und letzteres sich kaum vollständig von den anderen Globulinen bzw. Proteinstoffen trennen lässt. Die durch Dialyse abgetrennten Edestine bilden oktaëdrische Krystalle oder Sphäroïde.

β) Pflanzen-Myosine. Für eine andere Gruppe der pflanzlichen Globuline haben Chittenden und Osborne die Bezeichnung Myosin eingeführt, weil es mit dem thierischen Myosin gleiche Elementarzusammensetzung besitzt; sie fanden für letztere:

	Mais-Myosin	Hafer-Myosin	Phaseolin (Schminkbohne)		Thierisches Myosin
	%	%	Ritthausen %	Osborne %	%
Kohlenstoff	52,68	52,34	52,55	52,58	52,82
Wasserstoff	7,02	7,21	7,09	6,84	7,11
Stickstoff	16,82	16,88	16,18	16,48	16,77
Schwefel	1,30	0,88	0,43	0,56	1,27
Sauerstoff	22,18	22,69	23,75	23,54	21,97
Gerinnungstemperatur	70°	80—100°	95—100°		55—60°

Diese Myosine enthalten daher fast gleiche Stickstoffmengen, sind auch sämtlich in 10%-iger Kochsalzlösung löslich, unterscheiden sich aber ausser durch einen verschiedenen Schwefelgehalt durch eine verschiedene Gerinnungstemperatur. Das Bohnen-Myosin (Phaseolin) wird aus den 10%-igen Kochsalzlösungen durch Säuren nicht, durch Sättigen mit Kochsalz in geringerem Grade und sowohl durch Verdünnung mit Wasser wie durch Dialyse viel schwieriger abgetrennt als das Hafer-Myosin.

γ) Sonstige Globuline. Ausser den vorstehenden beiden Arten Globulinen, die aus verschiedenen Samen gewonnen gleichartige Eigenschaften besitzen, giebt es noch eine Reihe anderer, die schon von Ritthausen aus Lupinen, Mandeln, Erdnuss, Sonnenblumensamen, Sesam, Cocos-, Hasel-, Wall- und Candelnuss dargestellt wurden, und die er für mehr oder weniger gleich mit dem Konglutin der Lupinen hielt. Nach Chittenden und Osborne besitzen diese Globuline aber

sämmtlich mehr oder weniger vom Lupinen-Konglutin abweichende Eigenschaften, wie die nachstehende Uebersichtstabelle zeigt.

Ursprung und Bezeichnung	Löslich in Kochsalzlösung	Lösung von 10% Globulin in 10%-iger Kochsalzlösung mit dem gleichen Volumen Wasser	Salzlösung gesättigt mit		Gerinnungstemperatur in der Salzlösung von 10%	Elementarzusammensetzung				
			Chlor-natrium	Mag-nesium-sulfat		Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff
1. Mais, Globulin	in sehr verdünnter ¹⁾	—	—	—	62°	52,38	6,82	15,25	1,26	24,29
2. Hafer, Avenalin	in 10%-iger bei 65°	Fällung	vollständige	vollständige	gerinnt selbst beim Sieden nicht	52,18	7,05	17,90	0,53	22,34
3. Schminkbohne, Phaseolin	in 1%-iger	—	—	—	—	51,60	7,02	14,65	0,49	26,24
4. Erbse, Legumin	in 5 bis 10%-iger	—	keine	keine	97—100°	52,20	7,03	17,93	0,39	22,45
5. Wicken, Legumin	desgl.	—	desgl.	desgl.	gerinnt nicht	52,09	6,88	18,02	0,46	22,55
6. Kartoffel, Tuberin	in sehr verdünnter bis 10%	—	Fällung	Fällung	vollständig erst bei 80°	53,61	6,85	16,27	1,25	22,05
7. Leinsamen	in 10%-iger	Fällung	keine	vollst. Fällung	96°	51,48	6,94	18,60	0,81	22,17
8. Hanfsamen	desgl.	desgl.	Spur	desgl.	95°	51,28	6,84	18,84	0,87	22,17
9. Ricinusbohne	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	95°	51,31	6,97	18,75	0,76	22,21
10. Kürbissamen	desgl.	desgl.	geringe	desgl.	95°	51,66	6,89	18,51	0,88	22,06
11. Mandeln u. Pfirsichkern, Amandin	desgl.	keine Fällung	keine	theilweise	80°	50,30	6,90	19,32	0,44	22,04
12. Wall-n. Haselnuss, Corylin	desgl.	Fällung	keine	theilweise	99°	50,72	6,86	19,17	0,83	22,42
13. Braslnuss, Excelesin	desgl.	wenig	keine	geringe	84°	52,18	6,92	18,30	1,06	21,54
14. Lupinen, Konglutin	desgl.	keine Fällung	keine	keine	Spur bei 99°	51,00	6,90	17,99	0,40	23,71

Die meisten dieser Globuline lassen sich aus der kochsalzhaltigen Lösung krystallinisch, entweder als Oktaëder, Sphäroïde oder hexagonale Platten darstellen. Die meisten derselben sind auch in $\frac{1}{100}$ bis einige Zehntel Procent Alkali oder Alkalikarbonat enthaltenden Lösungen sowie in ganz schwachen Säuren löslich; in verdünntem Alkali sind aber auch andere Proteinstoffe, die von den Globulinen sehr verschieden sind, löslich, so dass dieses Lösungsmittel für eine Trennung der zu dieser Gruppe gehörenden Proteinstoffe nicht so geeignet ist, wie verdünnte Salzlösungen.

¹⁾ Dieses Globulin ist in sehr verdünnten Salzlösungen auch von Phosphaten und Sulfaten löslich und scheidet sich erst durch lang andauernde Dialyse aus.

3. In Alkohol lösliche Proteinstoffe.

Die Gruppe dieser einfachen Proteinstoffe ist unter den thierischen Nahrungsmitteln nur im Käse vertreten, also nachdem die Proteinstoffe der Milch erst eine Umsetzung erfahren haben.

In der Pflanzenwelt ist diese Gruppe aber weit verbreitet.

H. Ritthausen prüfte zuerst den Kleber des Weizens auf die in Alkohol löslichen Proteinstoffe, indem er denselben mit Alkohol von verschiedener Stärke behandelte; er hat auf diese Weise im Weizenkleber 4 verschiedene Proteinstoffe nachgewiesen: das Glutenkasein, Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin. Diese verhalten sich gegen Alkohol wie folgt:

Glutenkasein	Glutenfibrin	Gliadin	Mucedin
unlöslich in Alkohol	löslich in Alkohol von		
	80—90 %	70—80 %	60 %

Wenn man daher den Kleber erst mit starkem Alkohol auszieht, so löst sich vorwiegend

a) das Glutenfibrin; man kann dasselbe auch in der Weise erhalten, dass man den Kleber mit Alkohol von 60—80 % auszieht und dann den Auszug eindunstet; hierbei scheidet sich zuerst Glutenfibrin aus, weil durch das Eindunsten die Flüssigkeit alkoholärmer wird und das Glutenfibrin in Wasser viel unlöslicher ist, als Gliadin und Mucedin.

Ein ähnlicher oder gleicher Proteinstoff kann nach Ritthausen sowie nach Chittenden und Osborne aus Mais durch Ausziehen mit 95 bzw. 75 %-igem Alkohol (unter Berücksichtigung des Wassergehaltes) erhalten werden. Dieser „Zeïn“ genannte Proteinstoff ist unlöslich in Wasser, in 0,5 %-iger Sodalösung sowie in 0,2 %-iger Salzsäure, dagegen vollständig löslich in 0,2 %-iger Kalilauge. Die Elementarzusammensetzung ist folgende:

	C	H	N	S	O
Glutenfibrin aus Weizen	54,31 %	7,28 %	16,89 %	1,01 %	20,61 %
Fibrin oder Zeïn aus Mais nach Ritthausen	54,69 %	7,51 %	16,91 %	0,69 %	20,20 %
desgl. nach Chittenden und Osborne	55,23 %	7,26 %	16,13 %	0,60 %	20,78 %

b) Das Gliadin oder auch Pflanzenleim genannt. Es ist löslich in 70 bis 80 %-igem Alkohol und lässt sich auch in der Weise aus dem Weizenkleber gewinnen, dass man den Rückstand, der nach Entfernung des Glutenfibrins mit stärkerem Alkohol zurückbleibt, in schwacher Kalilauge löst, die Lösung mit Essigsäure fällt und diese Fällung mit 60—70 %-igem Alkohol bei 30° auszieht.

Chittenden und Osborne haben durch direktes Ausziehen des Weizens wie Roggens einen dem Gliadin Ritthausen's gleichen Proteinstoff erhalten, während Ritthausen im Roggen kein Gliadin nachweisen konnte.

U. Kreuzler hält auch den aus dem Hafer durch Alkohol ausziehbaren Proteinstoff für Gliadin. Chittenden und Osborne finden aber hierfür verschiedene Abweichungen, besonders auch in der Elementarzusammensetzung; letztere ist für das reine und wirkliche Gliadin folgende:

	C	H	N	S	O
Weizen-Gliadin nach Ritthausen	52,76 %	7,10 %	18,01 %	0,85 %	21,37 %
desgl. nach Chittenden und Osborne	52,72 %	6,86 %	17,66 %	1,14 %	21,62 %
Roggen-Gliadin nach denselben	52,75 %	6,84 %	17,72 %	1,21 %	21,48 %

Das Gliadin hat im frischen, wasserhaltigen Zustande eine zäh-schleimige Beschaffenheit, ist in sehr verdünnten Säuren und Alkalien löslich und wird aus diesen Lösungen gefällt, ohne in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung eine Veränderung zu erleiden. Die Kleberbildung beruht nach Chittenden und Osborne wesentlich oder nur auf dem Gliadin.

c) Das Mucedin und sonstige in Alkohol lösliche Proteinstoffe. Wenn man den Rückstand, der nach aufeinanderfolgendem Behandeln des Weizenklebers mit Alkohol von 80–90% und weiter von 70–80% verbleibt, mit 60%-igem Alkohol behandelt, so geht nach H. Ritthausen ein dritter Proteinstoff in Lösung, den er Mucedin nennt und der in seinen Eigenschaften im wesentlichen mit dem Glutenfibrin und Gliadin übereinstimmen soll. Chittenden und Osborne leugnen aber das Vorkommen von Mucedin wie auch von Glutenfibrin im Weizenkleber und sind der Ansicht, dass der Weizenkleber nur einen einheitlichen in verdünntem Alkohol löslichen Proteinstoff, das Gliadin, enthält, dass der Kleber nur aus diesem und dem Glutenin gebildet wird, welches letztere sowohl in verdünntem Alkohol als auch in Wasser und Salzlösung unlöslich, dagegen in 0,2%-iger Kalilauge löslich ist. Sowohl Gliadin wie Glutenin sind nach Chittenden und Osborne nothwendig zur Bildung des Klebers.

Fleurent¹⁾ will ebenfalls im Weizenkleber nur zwei Bestandtheile, das Gliadin und Glutenin²⁾ gefunden haben; auch Kjeldahl³⁾ hält den durch 55%-igen Alkohol gelösten Proteinstoff wegen seines beständigen Drehungsvermögens ($[\alpha]_D = -92^\circ$) für einen einheitlichen Körper und nicht für ein Gemisch mehrerer Proteinstoffe, während K. Morishima⁴⁾ aus seinen Untersuchungen schliesst, dass der Weizenkleber weder aus 4 noch 2 verschiedenen, sondern nur aus einem einzigen Proteinstoff besteht. Diesen neuen Untersuchungen gegenüber hält aber H. Ritthausen⁵⁾ seine früheren Ergebnisse aufrecht und scheinbar Untersuchungen, welche ich z. Z. hier anstellen lasse, die Ansicht Ritthausen's zu bestätigen.

Wie schon gesagt, wurde von Kreuzler der aus dem Haferkorn gewonnene mit 70–80%-igem Alkohol ausgezogene Proteinstoff für Gliadin gehalten. Chittenden und Osborne finden aber im Haferkorn zwei verschiedene in Alkohol lösliche Proteide, d. h. je nachdem sie das Haferkorn (entweder direkt oder erst unter Einwirkung von Wasser oder Salzlösungen) mit 75%-igem Alkohol ausziehen; und keines dieser Proteide war dem Hafergliadin Kreuzler's gleich.

Ferner hat Ritthausen aus Gerste durch 75%-igen Alkohol einen Proteinstoff ausgezogen, welchen er als Mucedin bezeichnet; Chittenden und Osborne zeigen aber, dass dieses Proteid, von ihnen Hordein genannt, sich in seinen Eigenschaften wie das Weizen- und Roggengliadin verhält, jedoch eine andere Elementarzusammensetzung besitzt. Der für diese verschiedenartigen alkohollöslichen Proteinstoffe gefundenen Elementarzusammensetzung möge die des Glutenins wegen seiner anscheinenden Beziehung zum Weizenkleber angereicht werden:

¹⁾ Compt. rendus 1896, 123, 327.

²⁾ Für diesen in Alkohol unlöslichen Proteinstoff des Weizenklebers bestehen sehr verschiedene Bezeichnungen; v. Liebig nannte ihn Pflanzenfibrin, Berzelius: koagulirtes Albumin, H. Ritthausen: Glutenskasein, Taddey: Zymon, Chittenden und Osborne endlich: Glutenin.

³⁾ Centralbl. f. Agrik. Chemie 1896, 25, 197.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1898, II, 1102.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1899, N. F. 59, 474.

	C	H	N	S	O
Weizen-Mucedin nach Ritthausen	54,11 %	6,90 %	16,63 %	0,88 %	21,48 %
Gerste-Mucedin nach demselben	54,00 "	7,00 "	17,00 "	0,70 "	21,30 "
Gerste-Hordein nach Chittenden und Osborne	54,29 "	6,80 "	17,21 "	0,83 "	20,87 "
Hafer-Gliadin nach Kreuzler	52,60 "	7,60 "	17,70 "	1,70 "	20,40 "
Hafer-Proteid } direkt mit Alkohol ausgezogen	53,06 "	6,94 "	16,38 "	2,26 "	21,36 "
nach Chittenden } erst nach Behandeln mit Wasser					
und Osborne } und Salzlös. mit Alkohol ausgez.	53,70 "	7,00 "	15,71 "	1,66 "	21,83 "
Weizen-Glutenin, in Alkohol etc. unlöslich nach					
Chittenden und Osborne	52,34 "	6,83 "	17,49 "	1,08 "	22,26 "
Glutenkasein nach Ritthausen	52,90 "	7,00 "	17,10 "	1,00 "	22,00 "

Die Untersuchungen über die in Alkohol löslichen Proteinstoffe sind hiernach wenig übereinstimmend; entweder enthalten die Pflanzenarten mehrere in Alkohol lösliche Proteinstoffe, deren Trennung durch Alkohol aber unsicher ist, oder sie verändern je nach der Arbeitsweise schnell ihre Eigenschaften bzw. werden verändert (denaturirt) (vergl. S. 26 u. 38).

II. Klasse. Zusammengesetzte Proteinstoffe.

Zu dieser Klasse Proteinstoffe gehören solche, welche bei der Pepsinverdauung Nuclein bzw. Paranucleine und beim Behandeln mit Säuren etc. als Spaltungserzeugnisse entweder Phosphorsäure und Xanthin oder Kohlenhydrate oder Farbstoffe liefern.

I. Nucleoalbumine.

Unter Nucleoalbuminen versteht man Proteinstoffe, welche bei der Pepsinverdauung eine sehr phosphorreiche Proteinsubstanz, das Pseudo- oder Paranuclein abspalten, welches zum Unterschiede von den echten Nucleinen bei der Zersetzung durch Säuren keine Xanthinbasen liefert (dementsprechend keine Nucleinsäure enthält) und aus welchem durch Mineralsäuren Metaphosphorsäure abgespalten werden kann.

Die Nucleoalbumine verhalten sich wie Säuren, sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber sehr leicht bei Gegenwart von wenig Alkali. Eine neutral oder schwach sauer reagirende Lösung derselben gerinnt beim Sieden nicht. Dieselben haben bezüglich der Löslichkeits- und Fällbarkeitsverhältnisse grosse Aehnlichkeit mit der S. 27—31 beschriebenen Gruppe Proteinstoffen, den Globulinen, unterscheiden sich aber von diesen dadurch, dass sie phosphorhaltig sind und von Neutralsalzen nicht gelöst werden.

Das hierher gehörende Kasein der Kuhmilch ist in 1 %iger Lösung von Fluornatrium, Ammonium- und Kaliumoxalat löslich. Es löst sich auch in Calciumkarbonathaltigem Wasser, aus dem die Kohlensäure ausgetrieben wird. Auch in Kalkwasser ist das Kasein leicht löslich; neutralisirt man diese Lösung vorsichtig mit verdünnter Phosphorsäure, so bleibt das Kasein anscheinend in Lösung bzw. in stark gequollenem Zustande, indem die Flüssigkeit gleichzeitig Calciumphosphat enthält, ohne dass eine Fällung oder schwebende Theilchen zu sehen sind. Nach Söldner giebt es zwei Calciumverbindungen des Kaseins, nämlich eine mit 1,55 und eine andere mit 2,36 % Kalk, die als Di- und Tricalciumkasein bezeichnet werden.

Die Caseinkalklösungen gerinnen nicht beim Sieden, sondern werden opalisierend, nehmen das Aussehen einer fettarmen Milch an und überziehen sich mit einer Haut.

In neutraler Lösung beträgt $[\alpha]^{(D)} = -80^\circ$.

Das Kasein der Frauenmilch soll bei der Pepsinverdauung kein Paranukleïn liefern.

Die Elementarzusammensetzung beider Kaseine ist folgende:

Kuhkasein . . . 53,0 % C, 7,0 % H, 15,7 % N, 0,8 % S, 0,85 % P, 22,65 % O.

Frauenkasein . . . 52,24 % C, 7,32 % H, 14,97 % N, 1,12 % S, 0,68 % P, 23,66 % O.

Ueber sonstige Eigenschaften der Kaseine vergl. unter „Milch“.

Auch das „Ovovitellin“ (vergl. oben S. 29) wird wohl zu den Nukleoalbuminen gerechnet. Ohne Zweifel giebt es, wie in der thierischen Milch, auch in dem Inhalt bezw. im zerfallenen und umgewandelten Protoplasma der Zellen noch Nukleoalbumine, die aber bis jetzt noch nicht näher untersucht sind.

2. Nukleoproteide.

Die Gruppe dieser Proteinstoffe spaltet mit Mineralsäuren Phosphorsäure ab, hinterlässt aber bei der Pepsinverdauung wahres Nukleïn, d. h. ein solches, welches beim Sieden mit verdünnten Mineralsäuren die sog. Nukleïn- (oder Purin-) Basen d. h. Xanthinkörper liefert. Letztere bilden sich aus den Nukleïnsäuren und weil es mehrere Nukleïnsäuren giebt, so muss es auch verschiedene Arten Nukleoproteide geben.

Die Nukleoproteide verhalten sich ebenso wie die Nukleoalbumine als schwache Säuren, die sich in Alkali lösen. Beim Erhitzen dieser Lösung wird einerseits geronnenes Protein, andererseits gelöst bleibendes, phosphorreicherer Nukleoproteid abgespalten. Der aus der Alkaliverbindung mit Essigsäure gefällte Niederschlag löst sich im Ueberschuss der Säuren, ähnlich wie dies bei den Nukleoalbuminen und den Mucinstoffen geschieht. Um die Nukleoproteide von letzteren zu unterscheiden, erwärmt man dieselben einige Zeit auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt mit Barythydrat, filtrirt möglichst rasch und siedend heiss, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak und prüft — nöthigenfalls nach Abfiltriren von ausgeschiedenem Guanin — mit ammoniakalischer Silberlösung auf Xanthinkörper. Die Nukleoproteide geben die allgemeinen Farbenreaktionen der Proteinstoffe.

Nukleoproteide kommen vor: in Leber (mit 1,45 % Phosphor), in Niere (mit 0,37 % Phosphor), in Milchdrüse, Muskeln, Magensaft, Pankreas, ferner in allen Zellkernen des Thier- und Pflanzenreiches, von letzterem besonders auch in der Hefe.

Manche dieser Nukleoproteide bezw. abgespaltenen Nukleïnsäuren liefern bei weiterer Zerlegung Kohlenhydrate sowohl der Hexosen- wie Pentosen-Gruppe.

3. Glukoproteide.

Glukoproteide nennt man solche Proteide, welche bei der Spaltung durch siedende Mineralsäuren neben Protein ein reducirendes Kohlenhydrat bezw. einen Abkömmling davon, aber keine Xanthinkörper liefern. Sie sind entweder phosphorfrei (echte Mucine, Mukoïde oder Mucinoïde und Chondropoteide) oder phosphorhaltig (Phosphoglukoproteide).

a) Thierische Glukoproteide.

a) Echte Mucine. Dieselben sind unlöslich in Wasser, aber bei Gegenwart einer Spur Alkali löslich. Die Lösung derselben mit einer Spur Alkali ist faden-

ziehend und giebt mit Essigsäure einen Niederschlag, der sich nicht im Ueberschuss der Säure löst. Dieselben werden von den grossen Schleimdrüsen, von der sog. Schleimhaut (Haut der Schnecken etc.) abgesondert und finden sich im Bindegewebe und weit verbreitet im thierischen Körper. Die Mucine reagiren sauer und geben die Farbenreaktionen der Proteinstoffe.

Hammarsten giebt für die Elementarzusammensetzung einiger Mucine folgende Zahlen an:

Schnecken-Mucin . .	50,32% C,	6,84% H,	13,65% N,	1,75% S,	27,44% O
Schmen-Mucin . . .	48,30 "	6,44 "	11,75 "	0,81 "	32,70 "
Submaxillaris-Mucin .	48,84 "	6,80 "	12,32 "	0,84 "	31,20 "

Die Mucine unterscheiden sich daher sowohl durch einen niedrigeren Kohlenstoff- als besonders durch einen niedrigeren Stickstoffgehalt von den anderen Proteinstoffen. Das aus der Achillessehne des Ochsen von Chittenden und Gies dargestellte Mucin enthält 2,33% Schwefel im Mittel; ein Theil des Schwefel im Mucin ist durch Alkali abspaltbar, ein anderer nicht.

Fr. Müller hat durch Kochen mit 3%iger Schwefelsäure aus dem Schleim der Athmungsorgane 25—32% einer reducirenden Substanz gewonnen, die mit Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmelzpunkt 198° lieferte und auch sonst von dem Glukosazon abwich; er nennt die Zuckerart Mykose. Neben der Zuckerart fand er eine stickstoffhaltige reducirende Substanz mit 6,4% N, die er Mukosamin nennt.

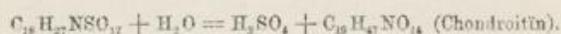
Durch Einwirkung von starken Säuren entstehen aus den Mucinen Tyrosin, Leucin und Lävulinssäure.

Unter „Mykoide“ oder „Mucinoide“ versteht man phosphorfrie Glukoproteide, die weder echte Mucine noch Chondroproteide sind.

β) Chondroproteide (Chondromukoide); es sind solche Glukoproteide, welche als Spaltungserzeugnisse beim Behandeln mit Säuren Proteïn und eine kohlenhydrathaltige Aetherschwefelsäure, die Chondroitinsäure ($C_{18}H_{27}NSO_{17}$) liefern. Das Chondroproteid oder -mukoïd ist in dem Knorpel enthalten und hat folgende Elementarzusammensetzung:

$$47,30\% \text{ C, } 6,42\% \text{ H, } 12,58\% \text{ N, } 2,42\% \text{ S, } 31,28\% \text{ O.}$$

Durch längeres Behandeln mit Schwefelsäure liefert die Chondroitinsäure eine stickstoffhaltige Substanz, das Chondroitin:



Das Chondroitin ist dem arabischen Gummi ähnlich und werden diese Art Spaltungserzeugnisse aus den Mukoïden auch wohl thierisches Gummi genannt.

Zu dieser Gruppe gehört auch das unter pathologischen Verhältnissen im Thierkörper sich bildende Amyloid (mit 48,86—50,38% C, 6,65—7,02% H, 13,79 bis 14,07% N, 2,65—2,89% S).

Das Phosphoglukoproteid, z. B. das Ichthulin aus den Eiern der Karpfen, liefert bei der Zersetzung durch Säuren keine Xanthinbasen, gleicht also den Nukleoalbuminen und giebt bei der Pepsinverdauung ein Pseudonuklein, unterscheidet sich aber von den Nukleoalbuminen dadurch, dass es mit verdünnter Säure eine reducirende Substanz liefert. Das Ichthulin enthält:

$$53,52\% \text{ C, } 7,71\% \text{ H, } 15,64\% \text{ N, } 0,41\% \text{ S, } 0,43\% \text{ P, } 9,10\% \text{ Fe.}$$

C. Th. Mörner¹⁾ stellte auch aus Hühnereiweiss ein Ovomukoid mit 12,65% N und 2,20% S dar.

b) Pflanzliche Glukoproteide.

J. Ishii²⁾ hat aus der wildwachsenden Yamswurzel viel von einer schleimigen Masse erhalten, welche sämtliche Reaktionen der Mucine theilt und folgende Elementarzusammensetzung hatte:

52,82% C, 7,53% H, 14,20% N, 25,05% S + O, 0,41% Asche.

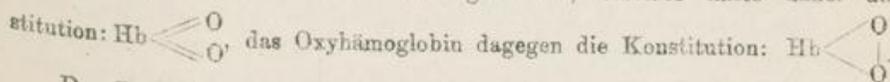
In sonstigen Pflanzen scheinen bis jetzt keine Glukoproteide nachgewiesen zu sein.

4. Chromoproteide.

Die Chromoproteide spalten bei der Behandlung mit Mineralsäure Eiweiss und Farbstoff ab. Hierher gehört:

a) der Blutfarbstoff. Wir unterscheiden Hämoglobin, Oxyhämoglobin und Methämoglobin; erstere beiden Blutfarbstoffe kommen im venösen Blut im Gemenge vor, im arteriellen Blut waltet das Oxyhämoglobin, im Erstickungsblut das Hämoglobin vor; das Methämoglobin dagegen findet sich in bluthaltigen Transsudaten, im Harn bei Hämaturie oder Hämoglobinurie. Das Oxyhämoglobin ist eine molekulare Verbindung von Hämoglobin mit Sauerstoff; man nimmt an, dass auf 1 Mol. Hämoglobin 1 Mol. Sauerstoff kommt. Das Methämoglobin entsteht durch Umwandlung aus dem Oxyhämoglobin und enthält keinen Sauerstoff in molekularer Bindung. Dennoch ist der Sauerstoff für seine Bildung von Bedeutung, indem es zwar aus Oxyhämoglobin, nicht aber aus Hämoglobin bei Abwesenheit von Sauerstoff oder oxydirenden Mitteln entsteht; durch Einwirkung von Ozon, Kaliumpermanganat, Chloraten, Nitriten, Nitrobenzol etc. auf Blut findet eine reichliche Bildung von Methämoglobin statt.

Nach Haldane enthält das Methämoglobin zwei Sauerstoffatome, das Oxyhämoglobin dagegen ein Sauerstoffmolekül gebunden; ersteres hätte daher die Kon-

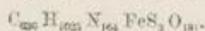


Das Hämoglobin des Blutes verschiedener Thiere hat eine in geringen Grenzen schwankende Elementarzusammensetzung, nämlich:

51,15—54,66% C, 6,76—7,39% H, 16,09—17,93% N, 0,39—0,86% S, 0,35—0,59% Fe.

Ob der im Vogelbluthämoglobin gefundene Phosphor (0,09 und 0,35%) dem Hämoglobin angehört oder von Verunreinigungen herrührt, ist noch unentschieden.

Nach der Elementarzusammensetzung ergibt sich für das Hämoglobin folgende Formel:



Das Hämoglobin (auch reducirtes Oxyhämoglobin zu nennen) ist viel leichter löslich als das Oxyhämoglobin, kann daher nur schwierig in Krystallform erhalten werden. Durch Einwirkung von Säuren (oder zweckmässiger von Natronlauge bei 100°) bei Abschluss von Luft zerfällt das Hämoglobin in Eiweiss und Hämochromogen, bei Zutritt von Luft dagegen in Eiweiss und Hämatin ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{FeO}_3$), weil das Hämochromogen durch Sauerstoff leicht zu Hämatin oxydirt wird; letzteres geht durch Reduktionsmittel wieder in Hämochromogen über.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1894, 18, 525.

²⁾ Nach College of Agriculture Bull. 2, 97 Tokio, Komaba im Chem. Centrbl. 1894, II, 1050.

Aus dem Hämatin lässt sich das Hämin (Behandeln von Blut mit Kochsalz und Eisessig) gewinnen; es ist der Salzsäureester des Hämatins.

Behandelt man Hämatin mit konc. Schwefelsäure, so wird ihm Eisen entzogen und aus ihm unter Aufnahme von Wasser Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}NO_3$ gebildet.

b) das Chlorophyll. Das Pflanzen-Chlorophyll hat manche physiologische Aehnlichkeit mit dem Hämoglobin; dann gleicht es ihm aber auch dadurch, dass es durch Schmelzen mit Kali einen Farbstoff „Phylloporphyrin“ ($C_{16}H_{18}N_2O$) liefert, welches durch sein spektroskopisches Verhalten und die Pyrrolreaktion in naher Beziehung zu dem vorstehenden aus dem Hämoglobin bei der Spaltung entstehenden Hämatoporphyrin steht. Im übrigen ist die Konstitution des Chlorophylls noch wenig aufgeklärt.

III. Klasse. Veränderte oder denaturirte Proteinstoffe.

Im Gegensatz zu den nativen oder genuinen d. h. im ursprünglichen Zustande gewinnbaren Proteinstoffen nennt man diejenige Gruppe unter ihnen denaturirte, welche bei der Gewinnung derselben durch Hitze, Chemikalien und proteolytische Enzyme eine grössere oder geringere Veränderung erlitten haben und sich nicht wieder in die ursprünglichen Proteinstoffe zurückverwandeln lassen. Hierzu gehören:

1. Koagulirte Proteinstoffe.

a) Thierische. Als koagulirte thierische Proteinstoffe, die durch die Gerinnung eine wesentliche Veränderung erfahren, werden die Fibrine aus Blut- und Muskelplasma aufgefasst (vergl. S. 27 u. 28), ferner das Parakasein, welches durch die Labgerinnung aus dem Milchcasein (als Caseinogen) entsteht, indem letzteres dabei anscheinend in einen schwer löslichen, seiner Zusammensetzung nach dem Casein nahestehenden Proteinstoff, das Parakasein, welches den Hauptumsetzungsstoff bildet, und in eine leicht löslichere, albumoseartige Substanz (mit nur 50,3% C und 13,2% N) sich spaltet. Das Parakasein, welches die Hauptmasse der Stickstoffsubstanz des Käses ausmacht, wird durch Labenzyme nicht weiter verändert und vermag nicht mehr in demselben Grade, wie das ursprüngliche Casein, das Calciumphosphat in Lösung zu halten.

b) Pflanzliche. Auch in den Pflanzen, besonders in den Samen, giebt es Proteinstoffe, welche durch Fällungsmittel oder Gerinnung eine Aenderung ihrer Beschaffenheit erfahren. Als solche koagulirte veränderte Proteinstoffe können die Fällungen aufgefasst werden, welche aus den Lösungen des Weizens und Maises mit verdünntem Alkohol durch absoluten Alkohol entstehen und welche wegen ihrer ähnlichen physikalischen Eigenschaften mit dem Thierfibrin als Weizen- oder Mais- (überhaupt Pflanzen-) Fibrin bezeichnet worden sind.

Von den durch Wasser aus Samen und sonstigen Pflanzentheilen ausgezogenen und durch Erwärmen gefällten Proteinstoffen ist noch nicht ausgemacht, ob diese echte Albumine (bezw. Globuline) und in diesem Zustande ursprünglich in den Pflanzen vorhanden oder veränderte Proteinstoffe sind.

Chittenden und Osborne haben bei der Untersuchung der Proteinstoffe des Maiskornes gefunden, dass beim Fällen des Auszuges von 10%-iger Kochsalzlösung mit Ammonsulfat oder Wasser ein Theil der Globuline in 10%-iger Kochsalzlösung unlöslich wird und auch eine andere Elementarzusammensetzung annimmt; sie fanden nämlich für die unlöslichen Proteide:

	C	H	N	S	O
1. Fällung mit Ammonsulfat:					
a. Für den Auszug mit 10%-iger Kochsalzlös. . .	53,62 %	7,02 %	16,10 %	1,14 %	22,12 %
b. desgl. nach vorherigen Ausziehen mit Wasser	53,21 "	6,94 "	16,13 "		23,72 %
2. Fällung mit Wasser:					
Für den Auszug mit 10%-iger Kochsalzlös. . .	51,97 "	6,97 "	16,83 "		24,26 "

Diese unlösliche Modifikation des Globulins ist löslich in 0,5 %-iger Sodalösung und wird daraus anscheinend als Albuminat gefällt; so dargestellt weisen sie einen höheren Kohlenstoff- und niedrigeren Stickstoffgehalt auf als die ursprünglich mitgelösten Globuline, welche durch die Fällungsmittel sich nicht verändert haben.

2. Acid- und Alkali-Albuminate.

Die nativen oder genuinen Proteinstoffe können sowohl mit Säuren als mit Alkalien bei schwacher Einwirkung Verbindungen eingehen, ohne ihre Eigenschaften zu ändern. Bei stärkerer Einwirkung erleiden sie dagegen eine Umänderung, eine sog. Denaturierung.

Löst man Proteinstoffe des Thier- und Pflanzenreiches in überschüssiger konc. Salzsäure oder erwärmt man Proteinlösungen mit verdünnter Salzsäure (1 : 1000) oder behandelt man die Proteinstoffe mit Pepsin-Salzsäure, so erhält man neue Proteinarten, welche zwar ein unter sich abweichendes Verhalten zeigen können, aber auch manche gemeinsame Eigenschaften aufweisen. Man nennt diese Proteinstoffe Acidalbuminate oder Acidalbumine oder auch Syntonine, wengleich mit Syntonin vorwiegend das Acidalbuminat bezeichnet wird, welches durch Ausziehen der Muskeln mit 1 %-iger Salzsäure entsteht.

Die Einwirkung von Alkali hat zur Folge, dass aus sämtlichen nativen Proteinstoffen Stickstoff, und bei Anwendung stärkeren Alkalis auch Schwefel austritt; die spec. Drehung erfährt eine Steigerung, die Proteinstoffe gehen in eine neue Art, in Alkalialbuminat über. Verwendet man festes Aetzkali oder starke Laugen und gehaltreiche Proteinlösungen, z. B. von Blutserum oder Eiereiweiß, so kann man das Alkalialbuminat auch in Form einer festen Gallerte (Lieberkühn) erhalten.

Die so veränderten Albuminate erhält man rein in der Weise, dass man das Alkalialbuminat mit Säuren, das Acidalbuminat mit Alkali neutralisirt; die entstehenden Niederschläge werden mit Wasser gewaschen, wieder in wenig Alkali bezw. Säure gelöst, durch Neutralisation abermals gefällt, ausgewaschen und, um sie völlig rein zu erhalten, mit Aether-Alkohol behandelt.

Durch Auflösen von Alkalialbuminat in Säure erhält man ebensowenig ein Acidalbuminat, wie durch Lösen von Acidalbuminat in wenig Alkali ein Alkalialbuminat; man erhält vielmehr nur die in Wasser löslichen Verbindungen der Albuminate mit der Säure bezw. mit dem Alkali. Durch längere Einwirkung von mehr Alkali kann aus dem Acidalbuminat unter Austritt von Stickstoff und Schwefel Alkalialbuminat gebildet werden, aber es gelingt nicht umgekehrt, Alkalialbuminat in Acidalbuminat umzuwandeln.

Die Alkalialbuminate verhalten sich wie Säuren, indem sie in Wasser durch Zusatz von Calciumcarbonat unter Austreibung von Kohlensäure gelöst werden, welche Eigenschaft die Acidalbuminate nicht besitzen.

Gemeinsam aber ist den Acid- und Alkalialbuminaten die Eigenschaft, dass sie

in Wasser und verdünnter Kochsalzlösung unlöslich sind und dass die nahezu neutrale Lösung, durch Zusatz von ein wenig Alkali bezw. Säure beim Sieden nicht gerinnt.

Durch die vollständige Neutralisation des Lösungsmittels mit Alkali bezw. Säure werden die Albuminate bei Zimmertemperatur gefällt, die Lösung eines Alkali- oder Acidalbuminates in Säuren wird leicht, eine Lösung in Alkali dagegen, je nach dem Alkaligehalt, schwer oder gar nicht durch Sättigen mit Kochsalz gefällt.

Bei der Magenverdauung entstehen wohl ohne Zweifel Acidalbumine, die dem Parapepton Meissner's oder Antialbuminat Kühne's nahestehen.

Alkalialbuminate sollen in Eidotter, Muskeln und Gehirn vorkommen; indess ist dieses nicht mit Sicherheit erwiesen. Vielfach ist Nukleoalbumin (S. 34) mit Alkalialbuminat verwechselt.

3. Proteosen bezw. Albumosen und Peptone.

Unter Albumosen oder richtiger Proteosen und Peptonen versteht man im allgemeinen die Umwandlungserzeugnisse der Proteinstoffe durch proteolytische Enzyme und zwar werden die ersten, den genuinen Proteinstoffen noch nahestehenden Umwandlungserzeugnisse „Albumosen“ oder „Propeptone“ oder „Proteosen“, die entfernter stehenden, mehr zersetzten Erzeugnisse „Peptone“ genannt.

Die Umwandlung beruht, wie man allgemein, wenigstens für die Peptone, annimmt, auf einer hydrolytischen Spaltung, d. h. die genuinen Proteinstoffe werden unter Anlagerung von Wasser gespalten, ohne dabei die allgemeinen Eigenschaften der ursprünglichen Proteinstoffe ganz einzubüßen. So werden die ersten Umwandlungsstoffe, die Albumosen, zunächst und vorwiegend durch die Pepsin-, die weiteren Umwandlungsstoffe aus diesen, die echten Peptone vorwiegend durch die Trypsinverdauung gebildet. Aber auch bei der hydrolytischen Zersetzung der Proteinstoffe durch Säuren oder Alkalien und durch die Fäulnis können Proteosen und Peptone entstehen.

Als Unterschiede zwischen Proteosen (bezw. Albumosen) und Peptonen nahm man früher an, dass Lösungen von Albumosen bei neutraler und schwach saurer Reaktion nicht gerinnen, bei Zimmertemperatur von Salpetersäure, Essigsäure und Ferrocyanalkalium gefällt werden, indem der Niederschlag beim Erwärmen verschwindet, beim Abkühlen wieder eintritt. Durch Sättigen der neutralen Lösungen mit Kochsalz werden die Proteosen theilweise, bei Zusatz von mit Salz gesättigter Säure vollständig, ferner ebenso vollständig durch Sättigen mit Ammoniumsulfat (Kühne) und Zinksulfat (A. Bömer) gefällt. Die Lösungen sind nicht oder nur schwierig diffusionsfähig.

Die echten Peptone sind dagegen in Wasser leichter löslich, die Lösung gerinnt nicht in der Hitze und wird weder von Salpetersäure noch von Essigsäure noch von Ferrocyanalkalium noch von Neutralsalz und Säure gefällt; die echten Peptone sind ferner diffusionsfähig.

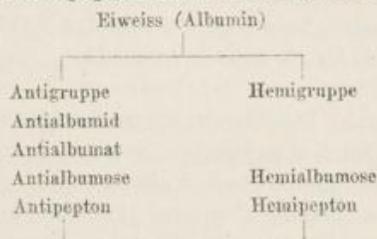
Nach E. Riegler¹⁾ giebt p-Diazonitranilin, oder richtiger p-Diazonitrobenzol in Gegenwart von freiem Alkali mit Albumin, Globulin, Nukleïn, Albumosen und Hemialbumosen gelb-orange, mit Peptonen braune Kondensationserzeugnisse, welche in Alkalien und in Chloroform löslich sind. Beim Schütteln der Chloroformlösung mit Alkalien scheiden sich violette Nadelchen ab.

¹⁾ Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel, 1900, 3, 243.

Dagegen wurden den Proteosen und Peptonen folgende gemeinschaftlichen Eigenschaften zugeschrieben: sie geben die sämtlichen Farbenreaktionen der Proteinstoffe, die Biuretreaktion sogar schöner als letztere; sie werden von ammoniakalischem Bleiessig, von Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Pikrinsäure, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure sowie von Kaliumquecksilberjodid und Salzsäure gefällt; auch von Alkohol werden sie gefällt, aber nicht koaguliert, d. h. der Niederschlag bleibt in Wasser löslich.

Diese Anschauungen haben aber durch die neueren Untersuchungen besonders von O. Kühne und R. H. Chittenden¹⁾, R. Neumeister²⁾, C. Paal³⁾, E. Zunz⁴⁾, E. P. Pick⁵⁾, H. Schrötter⁶⁾ u. A. manche Aenderung und Einschränkung erfahren.

Nach Kühne (und schon früher nach Schützenberger) sollen die Proteinstoffe bei der Spaltung durch verdünnte Mineralsäuren oder proteolytische Enzyme in 2 Hauptgruppen in eine Antigruppe, welche widerstandsfähiger, und in eine Hemigruppe, welche nicht so widerstandsfähig gegen die Spaltungsmittel ist, gespalten werden. Beide Gruppen sind in der anfänglich entstehenden Albumose noch vereint; bei längerer Einwirkung von Säure oder Pepsin gehen diese Gruppen einerseits in Antialbumid, Antialbumose und zuletzt Antipepton, andererseits in Hemialbumose und weiter Hemipepton über, wie folgende Darstellung⁷⁾ zeigt:



In dem durch Pepsin gebildeten Pepton sind nach Kühne die Anti- und Hemigruppe ebenfalls noch vereint, wesshalb er es „Amphopepton“ nennt; durch das Trypsin dagegen soll letzteres endgültig in Antipepton und Hemipepton gespalten werden. Von diesen geht das Hemipepton durch genügend lange Trypsinwirkung in Amidosäuren, Tyrosin, Leucin und andere Stoffe über, das Antipepton soll dagegen einzig als Pepton unangegriffen und zurückbleiben.

Unter den Hemialbumosen unterscheidet W. Kühne weiter a) Heteroalbumose unlöslich in Wasser, aber löslich in Salzlösung, b) Protoalbumose, löslich in Wasser und Salzlösung, c) Dysalbumose, unlöslich in Salzlösung, entstanden aus der Heteroalbumose durch längeres Stehen unter Wasser oder durch Trocknen als unlösliche Modifikation, d) Deuteroalbumose, löslich in Wasser und verdünnter Salzlösung, aber durch Sättigung mit Kochsalz aus neutraler Lösung nicht fällbar, sondern erst aus saurer Lösung (unvollständig). R. Neumeister nimmt an, dass in der Hemigruppe auch Antikörper und in der Antigruppe auch

¹⁾ Zeitschr. f. Biologie 1883, 19, 159; 1884, 20, 111; 1886, 22, 409 u. 423; 1892, 29, 1, 308.

²⁾ Ebendort 1885, 22, 2; 1887, 24, 267; 1890, 26, 324;

³⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1894, 27, 1827.

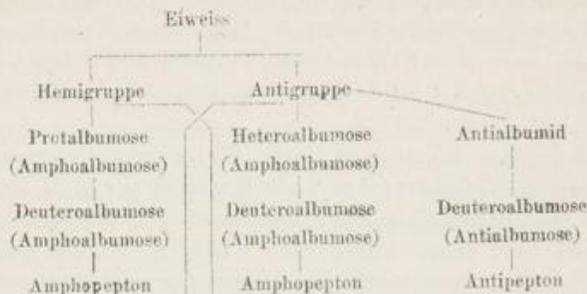
⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1899, 27, 219 u. 1899, 28, 132.

⁵⁾ Ebendort 1899, 28, 219.

⁶⁾ Sitzungsberichte d. mathem. naturw. Abtheil. d. Kaiserl. Akademie d. Wissenschaften in Wien 1898, C. II, Abth. IIb, 633, 1895, 1896 u. 1898, C. VII, Abth. IIb, 245.

⁷⁾ Vergl. A. Wroblewski in Oesterr. Chem.-Ztg. 1898, No. 4.

Hemikörper enthalten sind und die hydrolytische Spaltung durch Enzyme wie folgt verläuft:



Die durch überhitzten Wasserdampf aus den Proteinstoffen entstehenden Spaltungserzeugnisse nennt Neumeister Atmidalbumid als ersten und Atmidalbumose als weiteren Spaltungskörper.

Die Proto- und Heteroalbumosen werden auch primäre Albumosen, die dem Pepton näher stehenden Deuteroalbumosen auch sekundäre Albumosen genannt. Von anderen Forschern, so von Schmidt-Mülheim wird den Albumosen auch wohl der Name „Propeptone“ beigelegt, während Chittenden dafür die gemeinschaftliche Bezeichnung „Proteosen“ vorschlägt. Je nach der Muttersubstanz werden sie auch mit Albumosen, Globulosen, Vitellosen, Kaseosen, Myosinosen etc. bezeichnet. Danilewski hat noch abweichendere Bezeichnungen vorgeschlagen, nämlich für die peptischen Verdauungserzeugnisse: Syntoprotalbstoffe (Syntogen, Pseudopepton und Peptone), für die tryptischen Verdauungserzeugnisse: Protalbstoffe oder Tryptone (Protalbogen, Pseudotrypton, Trypton).

Ebensowenig wie in der Bezeichnung herrscht in der Anschauung über die Entstehungsweise und die Natur dieser Körper Uebereinstimmung. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass bei der Zersetzung des verwickelt zusammengesetzten Proteïn moleküls die Umsetzung nicht glatt verläuft, sondern dass wie bei der Umwandlung der Stärke in Maltose durch Diastase eine Reihe von Umwandlungsstoffen entstehen, bevor das letzte Umwandlungserzeugnis die Maltose vorliegt. In der That haben die Untersuchungen von E. P. Pick und E. Zunz ergeben, dass die Anzahl der Umwandlungserzeugnisse noch grösser ist, als Kühne und Neumeister annehmen. Ersterer findet bei der Pepsinverdauung 3 verschiedene Deuteroalbumosen und 2 verschiedene Peptone; Zunz hält ebenfalls die Bildung von mindestens 3 verschiedenen primären Spaltungserzeugnissen (Proto- und Heteroalbumose und Deuteroalbumose B) und wahrscheinlich von noch mehr für erwiesen. Pick ist weiter der Ansicht, dass Hetero- und Protoalbumose (aus Fibrin), die einen verschiedenen Bau besitzen, nicht auseinander sondern nebeneinander entstehen; beide sind kohlenhydratfrei; da aber die Deuteroalbumose B (zum Unterschiede von anderen Modifikationen A und C), ebenso wie Pepton A kohlenhydrathaltig sind, so können erstere, die Hetero- und Protoalbumose, nicht die Muttersubstanzen der beiden letzten Umwandlungskörper sein.

H. Schrötter schliesst aus der Zersetzung der Proteinstoffe durch Säuren ebenfalls, dass hierbei nicht erst Albumosen und aus diesen Peptone entstehen, sondern dass die Proteinstoffe sich gleichzeitig in Albumosen und Peptone spalten.

In letzterer Zeit aber hat sich der Unterschied zwischen Albumosen und Pep-

tonen noch erweitert, insofern es zweifelhaft geworden ist, ob die echten Peptone überhaupt noch wahre Proteinstoffe sind. Denn nach den Untersuchungen von M. Siegfried¹⁾ und P. Balke²⁾ ist das Antipepton Kühne's gleich mit der aus der Phosphorfleischsäure entstehenden Fleischsäure, einer einbasischen Säure, welcher die Formel $C_{10}H_{15}N_3O_5$ zuertheilt wird, die also ein noch kleineres Molekulargewicht als die Protamine besitzt und nicht wohl als Protein angesehen werden kann. Die Fleischsäure verhält sich den meisten Fällungsmitteln gegenüber wie das Antipepton; sie wird wie dieses insonderheit durch Ammonsulfat nicht, wohl aber durch Phosphorwolframsäure gefällt; sie ist äusserst hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, auch löslich in heissem Alkohol. Mit Salzsäure liefert die Fleischsäure ein Additionserzeugniss $C_{10}H_{15}N_3O_5 \cdot HCl$ und mit mehreren Metallen Salze. Auch das Antipepton bindet Salzsäure und zwar in grösserer Menge als die Albumosen, wie denn nach Paal das Säurebindungsvermögen bei der Peptonbildung überhaupt mit dem abnehmenden Molekulargewicht der Hydratationserzeugnisse zunimmt. Wie in seinen chemischen Eigenschaften, so stimmt auch in der Elementarzusammensetzung das Antipepton mit der Fleischsäure überein und würde man nach diesen Untersuchungen schliessen müssen, dass bei hinreichend starker Trypsinverdauung überhaupt kein Pepton, sondern nur einfache Spaltungserzeugnisse entstehen, dass als echtes Pepton nur das bei der Pepsinverdauung entstehende Amphopepton anzusehen ist, welches die Millon'sche Reaction giebt, das reine Antipepton dagegen nicht.

Fr. Kutscher³⁾ hält zwar die völlige Gleichheit von Antipepton und Fleischsäure noch nicht für erwiesen, sondern das Antipepton für ein Gemenge verschiedener Stoffe, die sich durch Phosphorwolframsäure in einen basischen Theil (Histidin, Arginin, Lysin, optisch inaktives Arginin) und einen säurereichen Theil (Asparaginsäure) sowie in Leucin und Tyrosin zerlegen lassen. Nach seiner Ansicht treten bei starker Trypsinverdauung als Endumsetzungsstoffe dieselben Körper auf, wie bei der Einwirkung starker Schwefelsäure; die Peptone bilden nur Zwischenstufen.

Indess zeigt M. Siegfried⁴⁾ durch weitere Untersuchungen, dass Antipepton und Fleischsäure völlig gleich sind, und dass es sogar zwei Fleischsäuren giebt, nämlich die eine (α -Antipepton) von der Formel — wie oben bis auf 2 At. H mehr — $C_{10}H_{17}N_3O_5$ und die andere (β -Antipepton) von der Formel $C_{11}H_{19}N_3O_5$; beide Säuren sind einbasisch, geben die Biuret-, nicht aber die Millon'sche Reaction; beim Eindampfen der Lösungen auf dem Wasserbade gehen die Säuren in Albumosen über.

Was die chemischen Veränderungen, welche die Proteinstoffe im Molekül durch die proteolytischen Enzyme erleiden, anbelangt, so herrschen auch hierüber Meinungsverschiedenheiten; nach den Untersuchungen von Kühne und Chittenden gelangt eine solche bei dem Uebergang der genuinen Proteinstoffe in Albumosen in der Elementarzusammensetzung nicht übereinstimmend oder kaum wesentlich zum Ausdruck; E. P. Pick fand dagegen zwischen der Elementarzusammensetzung

¹⁾ Arch. f. Anat. u. Physiologie: Physiol. Abthl. 1894, 401 u. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1895, 21, 360.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1895, 21, 380 u. 1896, 22, 248.

³⁾ Ebendort 1898, 26, 110; 1899, 27, 232 u. 28, 88.

⁴⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1900, 33, 285.

des ursprünglichen Fibrins und der daraus gebildeten Albumosen nicht unwesentliche Unterschiede und zwar im entgegengesetzten Sinne, wie folgende Zahlen zeigen:

		C	H	N	S	O
Myosin (Kühne und Chittenden)	Ursprüngliches . . .	52,79 %	7,12 %	16,86 %	1,26 %	21,97 %
	Protomyosinose . . .	52,43 "	7,17 "	16,92 "	1,32 "	22,16 "
	Deuteromyosinose . . .	50,97 "	7,42 "	17,00 "	1,22 "	23,39 "
Globulin nach denselben	Ursprüngliches . . .	51,14 "	7,00 "	14,64 "	1,67 "	25,55 "
	Heteroglobulose . . .	52,10 "	6,98 "	16,08 "	2,16 "	22,68 "
	Protoglobulose . . .	51,57 "	6,98 "	16,09 "	2,20 "	23,16 "
	Deuteroglobulose . . .	— "	— "	— "	— "	— "
Fibrin nach denselben	Ursprüngliches . . .	52,68 "	6,83 "	16,91 "	1,10 "	22,48 "
	Heteroalbumose . . .	50,88 "	6,89 "	17,08 "	1,23 "	23,92 "
Desgl. nach Pick	Heteroalbumose . . .	55,12 "	6,61 "	17,98 "	1,22 "	19,07 "
	Protoalbumose . . .	55,64 "	6,80 "	17,66 "	1,21 "	18,69 "

Aus dem Witte'schen Pepton konnten Kühne und Chittenden¹⁾ die 4 Albumosen von folgender mittleren Elementarzusammensetzung herstellen:

	C	H	N	S	O	[α (D)] in neutraler NaCl-Lös.
Protoalbumose . . .	50,74%	6,78%	17,14%	1,08%	24,23%	70,9—81,7°
Heteroalbumose . . .	50,74 "	6,72 "	17,14 "	1,16 "	24,24 "	60,58°
Deuteroalbumose . . .	50,66 "	6,83 "	17,17 "	0,97 "	24,27 "	72,8—77,0°
Dysalbumose . . .	50,88 "	6,89 "	17,08 "	1,23 "	23,93 "	—

Diese 4 Albumosen zeigen in der Elementarzusammensetzung wie auch im optischen Verhalten wenig Unterschiede.

Gegenüber den ursprünglichen Proteinstoffen scheint bei der Albumosenbildung übereinstimmend eine grössere oder geringere Anreicherung von Stickstoff statt zu haben, dagegen hat der Kohlenstoffgehalt nach Kühne und Chittenden durchweg eine schwache Abnahme, nach Pick dagegen eine wesentliche Zunahme erfahren. Diese Verschiedenheit im Befunde ist schwer zu verstehen. Entweder sind die Spaltungserzeugnisse verschiedener Art oder verschieden rein gewesen. O. Hammarsten²⁾ schliesst aus den bisherigen Untersuchungen, dass mit Ausnahme von denjenigen Albumosen, welche dem echten Pepton am nächsten stehen, der Unterschied in der Zusammensetzung der ursprünglichen Proteinstoffe und der entsprechenden Albumosen kein wesentlicher ist.

Dagegen nehmen bei der hydrolytischen Spaltung die Peptone, wie die Untersuchungen übereinstimmend zeigen, eine wesentlich andere Zusammensetzung an, als sie die ursprünglichen Proteinstoffe und die entsprechenden Albumosen besitzen; dieses erhellt aus nachstehenden Analysen (auf S. 45):

Auch verschiedene andere Untersuchungen, so von Kistiakowski, A. Kossel u. A. ergaben, dass das Pepton eine wesentlich andere Zusammensetzung, niedrigeren C- und N-Gehalt besitzt, als der ursprüngliche Proteinstoff. Dieses spricht schon für die tiefgreifende Zersetzung, welche mit den Proteinstoffen bei der Peptonbildung vor sich geht und ist es sehr wohl denkbar, dass die Zersetzung bis zur Bildung von sehr einfachen Verbindungen wie der Fleischsäure verläuft. Ohne Zweifel besitzen

¹⁾ Zeitschr. f. Biologie 1884, 20, 11.

²⁾ Lehrbuch d. physiol. Chemic. Wiesbaden 1899, 4. Aufl., 38.

	C	H	N	S	O
Fibrin und Drüsen-pepton nach Kühne u. Chittenden	52,68 %	6,83 %	16,91 %	1,10 %	22,48 %
{ Ursprüngliches	48,61 "	7,12 "	16,56 "	0,77 "	26,94 "
{ Amphipepton daraus	47,19 "	6,82 "	17,26 "	0,70 "	28,03 "
{ Anti- (Trypsin-) Pepton daraus	44,35 "	7,00 "	15,63 "	0,64 "	32,38 "
{ Drüsen-Antipepton ¹⁾	46,49 "	6,58 "	15,64 "	0,65 "	30,64 "
Fibrin-Antipepton nach P. Balke	46,69 "	5,84 "	16,33 "	— "	— "
Die Fleischsäure C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₆ verlangt					

die Albumosen nach Schrötter ein höheres Molekulargewicht als die Peptone und schliesst Fränkel²⁾ aus seinen Untersuchungen, dass die Zersetzung bei der Peptonbildung bis zur gänzlichen Schwefelabscheidung verläuft, indem die Albumosen noch schwefelhaltig sind, die Peptone aber keinen Schwefel mehr enthalten.

R. Herth³⁾ ist der Ansicht, dass in dem Proteïn-molekül mehrere kleine Peptonmoleküle condensirt sind, welche durch die Wirkung der Pankreasfermente auseinanderfallen und als selbständige Massentheilchen auftreten.

Henninger⁴⁾ gelang es, durch Wasser entziehende Mittel (Essigsäureanhydrid bei 80°) aus dem Pepton einen dem „Syntonin“ ähnlichen Proteïnkörper wieder herzustellen; nach Hofmeister geht Pepton durch Erhitzen auf 170°, nach Wittich und Cohn durch den galvanischen Strom in Gegenwart von Kochsalz, nach Behl und Danilewsky durch Alkohol und Salze in Proteïn zurück.

Ch. Lepierre⁵⁾ will ebenfalls durch Kondensation mit Formaldehyd aus Pepton Deuteroalbumose, aus letzterer Protoalbumose und durch Erhitzen dieser mit Wasser auf 110° wieder ursprüngliche Proteïnstoffe erhalten haben.

Ueber den Nährwerth der Albumosen und Peptone vergl. weiter unten im

II. Theil unter Einfluss der Albumosen auf die Ernährung.

Wie in der Ansicht über die Natur der verschiedenen Arten der Spaltungserzeugnisse so herrscht auch noch bis jetzt in der Bezeichnung derselben, wie wir gesehen haben, grosse Verwirrung. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen der letzten Jahre würde der allgemeine Gang der Spaltung des Proteïn-moleküls folgender sein:

Ursprüngliches Proteïn

Protoproteose, Heteroproteose, Deuteroproteose etc.

Amphopepton

Antipepton (Fleischsäure?), Histidin, Arginin etc., Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin, Tryptophan⁶⁾ etc.

Die Bezeichnung „Albumosen“ für das erste proteolytische Spaltungserzeugnis ist gerade wie das Wort „Eiweissstoffe“ für die ganze Gruppe der Proteïnstoffe ungenau, weil mit „Eiweiss“ oder „Albumin“ eine bestimmte Gruppe Proteïnstoffe bezeichnet wird. Aus dem Grunde hat A. Wroblewski⁶⁾ — und das lässt sich

¹⁾ Zeitschr. f. Biologie 1892, 29, [N. F.] 323. In Bd. 22, 452 derselben Zeitschrift geben Kühne und Chittenden für das Drüsenpepton im Mittel folgende Elementarzusammensetzung an: 43,96% C, 7,19% H, 17,60% N u. 0,46% S.

²⁾ Fränkel: Zur Kenntniss der Zerfalls-Produkte des Eiweisses bei peptischer und tryptischer Verdauung. Wien 1896.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem 1877, 1, 277.

⁴⁾ Compt. rendus 1878, 86, 1464.

⁵⁾ Ebendort 1899, 128, 739.

⁶⁾ Unter Tryptophan oder Proteïnochromogen versteht man ein bei der Trypsinverdauung auftretendes Spaltungserzeugnis, welches sich mit Chlor oder Brom röthlich färbt (Proteïnochrom).

nur empfehlen — vorgeschlagen, an Stelle des Namens „Albumose“ die allgemeine, zuerst von Chittenden¹⁾ angewendete Bezeichnung „Proteosen“ anzuwenden, das Wort Pepton zu belassen, die verschiedenen Arten derselben durch I, II etc. zu unterscheiden, indem dabei durch Vorsetzung des Stammwortes der einzelnen Proteinstoffe die Spaltungserzeugnisse der letzteren gekennzeichnet werden, nämlich also:

Protoproteosen I, II u. dergl.	Albumosen	Globulosen	Fibrinosen	Myosinosen	Vitellosen	Edestinosen	Kaseosen	Elastosen	Glutinosen	Amyloidosen	Mucinosen etc.
Heteroproteosen I, II u. dergl.											
Deuteroproteosen I, II u. dergl.											
Toxproteosen											
Peptone	Albumopeptone	Globalopeptone	Fibrinopeptone	Myosinopeptone	Vitellopeptone	Edestinopepton	Kaseopeptone	Elastopeptone	Glutinopeptone	Amyloidopeptone	Mucinopeptone etc.
I											
II											
u. dergl.											

Selbstverständlich ist diese Abgrenzung bei dem jetzigen Stande der Forschungen, wie schon gesagt, keine genaue ebensowenig wie die Eintheilung der Proteinstoffe in einzelne Gruppen, aber sie erleichtert die Uebersicht und das weitere Eindringen in die verwickelte Zusammensetzung und Beschaffenheit dieser Stoffe. Ebensowenig scharf sind die Trennungsmittel dieser Spaltungserzeugnisse (vergl. oben S. 40).

4. Giftige Proteinstoffe, die Toxproteosen oder Peptotoxine, Ptomaine etc.

Durch Fäulnis- und Infektions-Bakterien werden aus den Proteinstoffen nicht selten giftige Spaltungsstoffe erzeugt, die unter der allgemeinen Bezeichnung „Toxine“ zusammengefasst werden. Die Bildungsweise ist ohne Zweifel ähnlich der durch die proteolytischen Enzyme. Denn auch die gereinigten Proteosen (Albumosen) und Peptone wirken nach Neumeister, wenn sie direkt in die Blutbahn übergeführt werden, giftig, sei es als solche oder durch noch beigemengte, nicht entfernbare giftige Stoffe (Toxine). L. Brieger hat z. B. bei der Pepsinverdauung des Fibrins eine in Wasser sehr leicht lösliche Base, das „Peptotoxin“ nachgewiesen. Aus Typhuskulturen konnte er das auf Thiere giftig wirkende Typhotoxin, aus Tetanuskulturen das Tetanin gewinnen, welches Thiere unter den Erscheinungen des Tetanus tödtete. Viele pathogene Kleinwesen erzeugen giftige Proteinstoffe, welche das Krankheitsbild der fraglichen Infektion noch genauer hervorrufen als die Toxine; sie werden von Brieger und Fränkel unter der Bezeichnung „Toxalbumine“ (richtiger Toxproteine) zusammengefasst.

Auch höhere Pflanzen und Thiere können mitunter giftige Stoffe erzeugen, die

¹⁾ Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, Nr. 4.

proteinartiger Natur zu sein scheinen. Derartige giftige Stoffe sind z. B. in Abrus- und Ricinussamen, ferner in dem Gift von Schlangen, Spinnen und anderen Thieren nachgewiesen.

Umgekehrt giebt es auch anscheinend proteinartige Stoffe, die sog. Alexine (von *ἀλέξω* abwehren) oder Schutzstoffe im Blutserum, welche eine bakterientödtende, sog. baktericide Wirkung ausüben und den Thierkörper entweder gegen die Infektion mit einer bestimmten Bakterie „immun“ oder gegen das von letzterer erzeugte Gift „giftfest“ machen können.

Die wahre Natur dieser Toxine bzw. der Toxalbumine oder Toxproteosen sowie der die Giftigkeit derselben aufhebenden Alexine ist bis jetzt noch wenig erforscht und noch zweifelhaft, ob sie den Proteosen bzw. Peptonen oder den Enzymen nahe stehen.

Genauer untersucht sind die von den Fäulnisbakterien aus den Proteinen erzeugten Spaltungsstoffe, die zuerst bei der Leichenfäulnis beobachtet und deshalb mit dem Namen „Ptomaine“ bezeichnet wurden. Sie stehen aber den ursprünglichen Proteinstoffen schon fern, sind zum grossen Theil Diamine, theils giftig, theils nicht giftig (vergl. weiter unten).

Auch in der Pflanzen- und Thierzelle können als physiologische Stoffwechsel-erzeugnisse stickstoffhaltige Extraktivstoffe oder Sekrete entstehen, die theils giftig, theils ungiftig sind, anscheinend der Cholin-, Harnsäure- oder Kreatinigruppe angehören und zum Unterschiede von den durch Kleinwesen erzeugten Ptomainen bzw. Toxinen „Leukomaine“ genannt werden.

IV. Klasse. Proteinähnliche Stoffe oder Proteide (bzw. Albuminoide).

Zu dieser Gruppe rechnet man diejenigen Stickstoffverbindungen, welche unter sich zwar sehr verschieden sind, auch schon manche von den eigentlichen Proteinstoffen abweichende Eigenschaften besitzen, aber in ihrer chemischen Zusammensetzung den Proteinstoffen noch nahe stehen. Hierher werden gerechnet:

1. Die Gerüstsubstanzen.

Die Gerüstsubstanzen bilden zum grossen Theile wichtige Bestandtheile des thierischen Knochengerüsts oder der thierischen Hautgebilde und leiten hiervon ihre Bezeichnung ab. Sie sind im Thierkörper durchweg in ungelöstem Zustande vorhanden und gegen chemische Lösungsmittel sowie Agentien durchweg unempfindlich. Von den Gerüstsubstanzen sind für die menschliche Ernährung wichtig:

a) Das Kollagen oder die leimgebende Substanz, der Hauptbestandtheil der Bindegewebsfibrillen, als Ossein der organischen Substanz des Knochengewebes und gleichzeitig mit Chondrogen im Knorpelgewebe. Das Kollagen der einzelnen Gewebe ist anscheinend in etwa verschieden. Man erhält es aus den Knochen als Rückstand durch längeres Ausziehen mit Salzsäure und Auswaschen derselben, aus den Sehnen durch Auslaugen mit Kalkwasser oder verdünnter Alkalilauge, welche das Eiweiss und Macin nicht, das Kollagen aber lösen. Wie in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist dasselbe unlöslich in Salzlösungen.

Durch anhaltendes Kochen geht das Kollagen in Leim, auch Glutin oder Kolla genannt, über, indem dasselbe vielleicht Wasser aufnimmt; denn durch Erhitzen des Leimes auf 130° soll sich Kollagen wieder zurückbilden, so dass es als

das Anhydrid des Leimes aufgefasst werden könnte. Der Leim ist farblos und in dünneren Schichten durchsichtig; er quillt, ohne sich zu lösen, in kaltem Wasser auf; in heissem Wasser löst er sich zu einer klebrigen Flüssigkeit die in der Kälte bei genügendem Gehalt erstarrt (gelatinirt), woher auch der Name „Gelatine“ rührt. Kollagen und Leim haben nahezu dieselbe chemische Zusammensetzung, welche den Formeln $C_{102}H_{151}N_{81}O_{39}$ oder $C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}$ entspricht, nämlich:

Kollagen	50,70 % C,	6,47 % H,	17,86 % N,	24,92 % S + O	(Hofmeister)
Leim aus Hirschhorn .	50,05 „	6,55 „	18,37 „	25,02 „	(Mulder)
Leim	50,00 „	6,50 „	17,50 „	26,00 „	(Fremy)
Gereinigte Gelatine .	50,14 „	6,69 „	18,12 „	25,05 „	(Paal)

Der Gehalt an Schwefel wird zu 0,20—0,25% angegeben. Die feinste käufliche Gelatine enthält stets etwas Eiweiss eingeschlossen.

Wird der Leim sehr anhaltend mit Wasser gekocht, so bildet sich eine weitere Modifikation, das β -Glutin Nasse's, das nicht mehr gelatinirt und dessen spec. Drehung nur mehr -136° gegenüber der des ursprünglichen Leimes von $-167,5^{\circ}$ beträgt.

Bei der Verdauung mit Magen- und Pankreassaft liefert Kollagen oder Leim die mit den Proteinstoffen gleichartigen Umsetzungsstoffe: Leimalbumosen, genannt Gelatosen (Proto-, Deutero-Gelatose etc.) und weiter Leimpeptone. Der Leim vermag, wie wir später sehen werden, nicht in Körperprotein überzugehen, sondern dasselbe nur vor Zerfall zu schützen, d. h. an seiner Stelle sich zu zersetzen; er wirkt, wie man sagt, proteinersparend, nicht proteinersetzend.

Durch Einwirkung starker Säuren oder Alkalien, sowie bei der Fäulniss liefert der Leim fast dieselben Umsetzungsstoffe wie die Proteinstoffe, nämlich die Amidverbindungen Asparaginsäure, Glutaminsäure und Leucin, die Basen Lysin, Lysatinin und Arginin, dagegen kein Tyrosin (auch anscheinend kein Indol, Skatol), weiter aber viel Glykokoll, welches in Folge hiervon und wegen seines süßen Geschmackes auch den Namen Leimzucker erhalten hat.

Wegen Fehlens der Phenol- bzw. Tyrosingruppe im Leim-Molekül geben Leimlösungen beim Kochen mit Millon's Reagenz — am besten wird die Leimlösung erst gekocht und dann erst das Reagenz zugesetzt — nur eine schwache Rosa- bis Rothfärbung und beim Kochen nach Zusatz von $\frac{1}{2}$ Vol. Salpetersäure nur ganz schwache Gelbfärbung (Xanthoproteinsäure). Zum Unterschiede von Proteinstoffen, Proteosen und Peptonen geben Leimlösungen keine Niederschläge¹⁾: 1. mit Essigsäuren und Mineralsäuren beim Kochen; 2. desgl. nicht auf Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium; 3. desgl. nicht auf Zusatz von Quecksilberchlorid, Alaun oder Bleiessig (Unterschied von Proteosen und Peptonen). 4. Keine Rothfärbung mit dem Gemisch von Schwefelsäure- und Essigsäureanhydrid; 5. Ein Zusatz von Natronlauge und etwas Kupfersulfat zu Leimlösungen giebt blauviolette Färbung (Protein- und Peptonlösungen geben rothviolette Färbungen). 6. Dagegen wird Leimlösung wie die von Proteinstoffen durch Gerbsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure bei Gegenwart von Säuren, von Metaphosphorsäure, von Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Salzsäure und Kochsalz, von Alkohol besonders bei Gegenwart von Neutralsalzen gefällt. 7. Der Leim verhindert die Fällung von Hypoxanthin in Ammoniak durch Silberlösung. 8. Leimlösungen diffundiren nicht.

b) Chondrogen und Chondrin in den Knorpeln. Wie das Kollagen der Knochen beim Kochen mit Wasser den isomeren Leim liefert, so entsteht aus dem Chondrogen das Chondrin oder der Knorpelleim. Das Chondrin theilt auch im allgemeinen mit dem Leim (Glutin) aus dem Kollagen der Knochen die gleichen

¹⁾ Oder doch nur unter gewissen Vorsichtsmassregeln (Mörner: Zeitschr. f. physiol. Chemie 1899, 28, 471); das β -Glutin wird jedenfalls nicht mehr gefällt.

Eigenschaften, nur wird es im Gegensatz zu Glutin von Essigsäure, Milchsäure und kleinen Mengen Mineralsäuren gefällt und hat eine abweichende Elementarzusammensetzung, nämlich rund im Mittel mehrerer Analysen:

50,0% C, 6,6% H, 16,5% N, 0,4% S, 22,5% O.

Man giebt dem Chondrin die Formel $C_{99}H_{156}N_4O_{42}$.

Die Physiologen halten das Chondrin für ein Gemenge von Glutin mit den eigenartigen Bestandtheilen der Knorpeln und deren Umwandlungserzeugnissen (der Chondroitinschwefelsäure).

c) Das Elastin, Bestandtheil der elastischen Fasern in allen Bindegeweben, besonders im Nackenband (Ligamentum nuchae) der grösseren Säugethiere. Zur Gewinnung desselben wird das Nackenband zuerst mit Aether-Alkohol entfettet, längere Zeit mit Wasser, mit 1%-iger Kalilauge, mit Wasser und Essigsäure und zuletzt behufs Lösung der Mineralstoffe mit 5%-iger Salzsäure gekocht. Das Elastin bildet im feuchten Zustande gelblich-weiße Fasern oder Häute, im trocknen Zustande ein gelblich-weißes Pulver. Dasselbe ist unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln (Wasser, in dem es aufquillt, in Alkohol, Aether und Essigsäure) und sehr widerstandsfähig gegen die Einwirkung chemischer Reagenzien.

Nur von starker Alkalilauge und von starken Mineralsäuren wird das Elastin gelöst. Hierbei entstehen dieselben Spaltungserzeugnisse wie bei der Zersetzung der Proteinstoffe (die Basen Lysin, Lysatinin und Arginin, Indol, Skatol, Benzol und Phenole); ferner Glykokoll, aber keine Asparagin- und Glutaminsäure und nur sehr wenig Tyrosin. Bei der Fäulnis des Elastins sind Indol und Skatol nicht beobachtet.

Chittenden und Hart¹⁾ verfolgten die Umwandlungen, welche das Elastin bei der Behandlung mit Säure bei 100° sowie mit Pepsin-Salzsäure und Pankreassaft erleidet, und fanden für die Umsetzungserzeugnisse folgende Elementarzusammensetzung:

	C	H	N	S	O
Ursprüngliches Elastin	54,16 %	7,23 %	16,78 %	0,30 %	21,53 %
a. Behandlung mit Säure bei 100°					
Protoelastose	54,33 "	7,14 "	16,84 "		21,69 %
Deuteroelastose	53,26 "	7,12 "	16,70 "		22,92 "
b. mit Pepsin-Salzsäure					
Protoelastose	54,40 "	7,07 "	17,24 "		21,09 "
Deuteroelastose	53,45 "	7,04 "	16,87 "		22,64 "
c. mit Pankreassaft (peptonartiger Körper)	53,85 "	7,14 "	16,72 "	— "	22,29 "

Die Verdauungserzeugnisse verhalten sich denen aus den Proteinstoffen mehr oder weniger gleich und haben auch wirkliche Versuche bei Menschen ergeben, dass das Elastin in feiner Vertheilung vom Menschen ausgenutzt wird.

Die Protoelastose ist nach Zusammensetzung und Reaktion mit dem Hemi-elastin von Norbaczewski gleich.

Das Elastin giebt die Millon'sche und die Xanthoproteinsäure-Reaktion.

Zu der Gruppe der Gerüstsubstanzen gehören auch die Keratine als Hauptbestandtheil der Horngebe, der Epidermis, Haare, Wolle, Nägel, Hufe, Hörner, Federn, das Retikulिन als Stützgewebe der Lymphdrüsen (ferner auch in Milz, Leber, Nieren) und die Skeletine in den Stütz- und Deckgebilden der wirbellosen Thiere, nämlich das Spongин, die Hauptmasse des Badeschwammes, das Konchiolin

¹⁾ Zeitschr. f. Biologie 1889, 25, 368.

König, Nahrungsmittel. II. 4. Aufl.

in den Schalen von Muscheln und Schnecken, das Kornein, das Achsenskelett von Anthipathes und Gorgonia. Diese Stoffe haben noch ebenso wie das Kollagen, Chondrogen und Elastin manche Beziehungen zu den Proteinstoffen, indem sie mehr oder weniger mit chemischen Reagenzien, Verdauungssäften etc. dieselben Spaltungserzeugnisse liefern.

Das Chitin der Gliederthiere, wahrscheinlich das Aminderivat eines Kohlenhydrates, gehört nicht mehr zu den Proteinstoffen, auch das Fibroin und Sericin der Rohseide kann wohl kaum zu den Skeletinen gerechnet werden.

Diese letzten Gerüstsubstanzen haben jedoch für die menschliche Ernährung keine Bedeutung, weshalb ich mich hier mit der blossen Auführung derselben begnüge.

2. Enzyme (Fermente).

Unter „Enzyme“ bezw. „Fermente“ verstehen wir durchweg stickstoffhaltige, den Proteinstoffen nahe stehende Verbindungen, welche von den Zellen abgesondert werden und die Eigenschaft besitzen, unter gewissen Bedingungen bei anderen chemischen Verbindungen Umsetzungen zu bewirken bezw. Reaktionen zu veranlassen, ohne selbst bei diesen Umsetzungen oder Reaktionen eine Zersetzung oder eine Einbusse zu erleiden.

Je nachdem die Wirkung des Enzyms an die Zelle gebunden ist und sich nur in dieser äussert, oder je nachdem das Enzym auch von der Zelle ohne Störung der Wirkung sich trennen lässt und getrennt von dieser wirkt, unterscheidet man zwischen geformten und ungeformten Fermenten. Die geformten Fermente, die also nur in oder durch die Organismenzelle wirken, bei denen also die Umsetzungen einfach als Lebensäusserungen des Lebewesens aufgefasst werden (z. B. nach Pasteur bei der Hefe) nennt man jetzt Fermente schlechtweg, während man unter Enzymen die ungeformten Fermente, d. h. die aus der Organismenzelle abtrennbaren wirksamen Verbindungen zu verstehen pflegt. So sind Diastase, Pepsin, Invertase etc. Enzyme, die Fäulniserreger dagegen Fermente. Die meisten enzymisch wirkenden Stoffe lassen sich von dem Organismus bezw. der Zelle trennen, ohne dass sie in ihrer Wirkung eine Einbusse erleiden. Früher wurde die Hefe als ein Ferment (geformtes) aufgefasst, weil die alkoholische Gährungen an die Hefezelle gebunden und nur bei deren Vorhandensein in der Zuckerlösung selbst möglich sein sollte. Jetzt hat man auch das für die alkoholische Gährung wirksame Enzym getrennt von der Zelle (extracellulär), als Zymase im Hefepresssaft (E. Buchner) dargestellt.

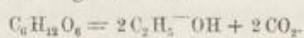
Fermente und Enzyme unterscheiden sich dadurch, dass die Wirkung der Fermente durch Zusätze von arseniger Säure, Phenol, Salicylsäure, Borsäure, Fluornatrium, Chloroform, Aether u. dergl. aufgehoben werden kann, indem die Lebensthätigkeit der Zelle durch diese Zusätze verhindert wird, die Wirkung der vom Organismus abgetrennten Enzyme dagegen durch solche Zusätze keine Einbusse erleidet. Die Wirkungen der Enzyme werden aber aufgehoben z. B. durch Blausäure, Jodcyan, Jod, Kohlenoxyd, Arsenwasserstoff und Quecksilberchlorid.

Die Wirkungsweise der Fermente bezw. Enzyme besteht darin, dass sie eine Spaltung bestehender chemischer Verbindungen bewirken entweder unter Anlagerung von Wasser (hydrolytische Spaltung) oder von Sauerstoff (oxydative Spaltung)

Zu den hydrolytischen Spaltungen gehören: 1. Der Abbau der Kohlen-

hydrate durch die diastatischen Enzyme z. B. Invertase (Sukrase), Amylase (Diastase), Glukase, Maltase, Laktase, Cytase etc., 2. die Spaltung der Glukoside z. B. durch Emulsin, Myrosin etc., 3. die Spaltung der Fette durch Steapsin oder Lipase, 4. der Abbau der Proteinstoffe durch Pepsin, Trypsin, Chymosin etc., 5. die Spaltung des Harnstoffs durch Urease, 6. die Milchsäurebildung durch den *Bac. acidi lactici*.

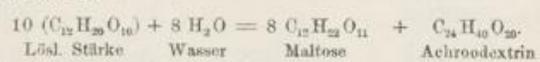
Oxydative Spaltungen werden bewirkt 1. durch solche Enzyme bezw. Fermente, welche a) den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff von aussen entnehmen, z. B. aus der Luft; hierzu gehören die Oxydasen wie Lakkase, Tyrosinase, Onoxydase, Malase etc., ferner *Mycoderma aceti*, welches letztere den Aethylalkohol zu Essigsäure oxydirt (vergährt), b) den Sauerstoff anderen Verbindungen entnehmen können z. B. dem Wasserstoffsperoxyd, die indirekt wirkenden Oxydasen; 2. durch Enzyme, welche den intramolekularen Sauerstoff einer und derselben Verbindung zur Oxydation eines Theiles des im Molekül enthaltenen Kohlenstoffs auf Kosten des anderen bis zur Sättigung oxydiren; hierzu gehören die die alkoholische Gährung verursachenden Enzyme, wobei der Zucker wie folgt zerfällt:



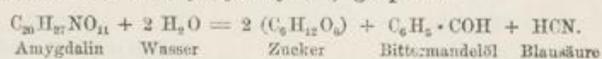
Vorgänge der hydrolytischen Spaltung sind z. B. der Zerfall des Rohrzuckers (Saccharose) unter dem Einfluss des Enzyms der Hefe, nämlich der Invertase in Glukose und Fruktose:



Die Stärke zerfällt unter dem Einfluss der Maltase (Diastase) des Malzes in Maltose und Achroodextrin:



Das Amygdalin wird durch das Enzym Emulsin in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure (bezw. Benzaldehydcyanhydrin) gespalten:



Auf einer oxydativen Spaltung beruht die Ueberführung von Hydrochinon in Chinon durch die Lakkase:

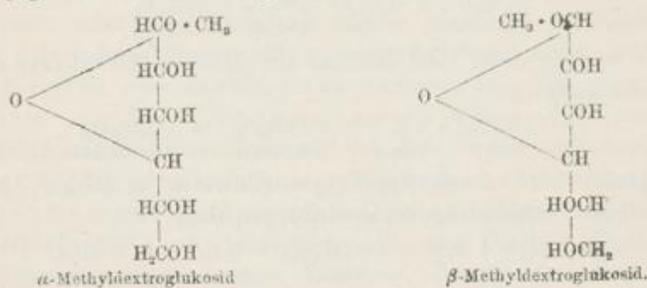


Darüber, wie diese Wirkungen der Enzyme zu Stande kommen, herrschen zur Zeit noch Meinungsverschiedenheiten. Viele nehmen nach dem Vorgange von Berzelius eine sog. katalytische Wirkung an; die Enzyme sollen durch einfache Berührung (Kontakt) mit anderen Stoffen Umsetzungen bewirken, in ähnlicher Weise wie z. B. Kaliumhypochlorid durch Kobaltoxyd, Wasserstoffsperoxyd durch Kaliumbichromat, Alkohol durch Schwefelsäure bei der Aetherbildung, zersetzt werden, ohne dass Kobaltoxyd bezw. Kaliumbichromat bezw. Schwefelsäure dabei eine Aenderung erfahren. Auch wird nach dieser Hypothese angenommen, dass vorübergehend eine Zwischenverbindung zwischen dem umzusetzenden Stoff und dem Enzym eintritt, dass diese Doppelverbindung eine wesentlich andere Beschaffenheit als der ursprüngliche Stoff besitzt und unter anderem leicht Wasser aufnimmt, wodurch das Enzym wieder frei gemacht, der andere Stoff aber zersetzt wird. Solche Zwischenverbindungen aber hat man bis jetzt noch nicht nachweisen können.

Aus dem Grunde dachten sich v. Liebig und Nägeli den Vorgang in der Weise, dass die Enzyme sich in besonderen Schwingungen befinden und die zersetzungsfähige Verbindung zu molekularen Schwingungen zu veranlassen vermögen, in Folge dessen die Moleküle der Verbindung zerfallen.

Für die rein physikalische oder Kraftwirkung der Enzyme ist besonders auch Arthus eingetreten und hat O. Nasse sie sogar mit der elektrischen Kraft verglichen, die bei der Spaltung von chemischen Verbindungen in deren Ionen thätig ist. Die Kraft lässt sich aber von dem Stoff nicht trennen und so ist einleuchtend, dass die Wirkung der Enzyme auch von deren chemischer Natur abhängig ist. Die Enzyme haben die grösste Aehnlichkeit mit dem Protoplasma, sowohl was die Zusammensetzung wie das Verhalten gegen chemische Reagenzien betrifft und stellt Gautier sogar die Behauptung auf, dass sie sich in ihrer chemischen Zusammensetzung denjenigen Zellen nähern, von denen sie herrühren.

Dass die chemische Natur der Enzyme von wesentlichem Einfluss auf die Art ihrer Wirkung ist, hat in letzterer Zeit besonders Emil Fischer nachgewiesen. Er erhielt durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Glukose in Methylalkohol zwei isomere Methyläther der Glukose (Glukoside); unter Austritt von Wasser aus der Glukosekette wird das Methyl in die Aldehydgruppe eingeführt und dessen Kohlenstoff in Folge hiervon asymmetrisch; es bilden sich also zwei stereo-isomere Methylglukoseäther von folgender Konfiguration:



Von diesen Glukosiden wird nur das β -Methylglukosid durch das Enzym „Emulsin“ gespalten, die stereo-isomere Form α bleibt dagegen völlig unangegriffen.

Umgekehrt vermag das in der Bierhefe vorkommende, glukosidspaltende Ferment nur das α -Methylglukosid zu zerlegen, ist dagegen wirkungslos auf das β -Methylglukosid.

Derartige Fälle sind verschiedentlich beobachtet worden; das Emulsin kann wohl Glukoside und den Milchzucker (in Glukose und Galaktose) aber keine anderen Disaccharide zerlegen; umgekehrt vermögen die von verschiedenen Milchhefen abgetrennten wirksamen Stoffe wohl den Milchzucker aber keine Glukoside umzuwandeln.

Hieraus folgt, dass die Wirkung eines Enzyms sich auf eine gewisse Anzahl von Stoffen beschränkt und sich nach der Struktur der chemischen Körper richtet. Eine Wirkung der Enzyme ist nach E. Fischer nur möglich, wenn zwischen dem wirkenden Enzym und dem zu zerlegenden Körper eine stereo-chemische Beziehung besteht; das Enzym und die Stoffe, auf welche sie einwirken, müssen eine ähnliche chemische Struktur besitzen, oder die Struktur derselben muss wenigstens in einer gewissen Beziehung zu einander stehen; sie müssen sich, wie E. Fischer sagt, zu einander wie Schlüssel und Schloss verhalten.

In ähnlicher Weise erklärt Ehrlich die Wirkung der Toxine; nach ihm müssen

eigenartige sterische Konfigurationen, die „haptophore Gruppe“ der Toxine, eine zu ihnen passende „haptophore Gruppe“ im Protoplasma der Zelle finden, an der sie und mit ihr das Gesamtmolekül Toxin haftet; dann erst kann die „toxophore Gruppe“ ihre Wirkung auf die Zelle ausüben. Fehlt die entsprechende „haptophore Gruppe“, so ist das Toxin auf die Zelle unwirksam.

Man hat die Wirkung der Enzyme vielfach mit der von Säuren und Basen verglichen. Letztere verhalten sich aber gegenüber den verschiedenen zerlegbaren Stoffen im wesentlichen gleich, während die Enzyme Unterschiede machen. Letztere sind zwar nicht immer auf einen und denselben Grundstoff angewiesen, so können, wie schon gesagt, das Emulsin auch Milchzucker spalten, die fettspaltenden Enzyme auch Glukoside zerlegen und umgekehrt. Die Fermente müssen dann aber die ihnen passende Atomgruppe (eine bestimmte sterische Atomgruppierung) vorfinden. Auch verhalten sich die Lösungen von Enzymen einerseits, von Säuren und Basen andererseits nach G. Bredig¹⁾ insofern verschieden, als die letzteren sich z. B. durch die Gefrierpunktniedrigung als wahre Lösungen bekunden, die Enzymlösungen jedoch diesen Gesetzen nicht gehorchen, sie sind kolloidale Lösungen. Bemerkenswerth ist, dass sich kolloidale Lösungen von Gold und Platin (erhalten durch Zerstäuben von metallischem Draht an der Kathode unter Wasser oder schwach alkalischem Wasser mittelst des elektrischen Lichtbogens) gegen Wasserstoffsperoxyd, bezüglich der Oxydation von Alkohol zu Essigsäure, von Pyrogallol, gegen Guajak- und Aloinlösung etc., wie nicht minder gegen die S. 50 angegebenen Enzymgifte genau so verhalten wie die pflanzlichen und thierischen Enzyme.

Die Entstehungsweise der Enzyme ist noch unbekannt; Hüfner nimmt an dass sie durch Oxydation aus den Proteinstoffen entstehen, Wróblewski hält sie für Proteosen. Jedenfalls entstehen sie ausnahmslos in den Zellen und wird bei allen enzymischen Vorgängen Wärme frei, ihre Wärmetönung ist positiv. Allen den vorhergehend beschriebenen Vorgängen über die Art und Wirkung der Enzyme trägt wohl folgende Begriffserklärung von C. Oppenheimer²⁾ am besten Rechnung:

„Ein Ferment ist das materielle Substrat einer eigenartigen Energieform, die von lebenden Zellen erzeugt wird und mehr oder weniger fest an ihnen haftet, ohne dass ihre Wirkung an den Lebensprozess als solchen gebunden ist; diese Energie ist im Stande, die Auslösung latenter (potentieller) Energie chemischer Stoffe und ihre Verwandlung in kinetische Energie (Wärme, Licht) zu bewirken in der Weise, dass der chemische Stoff dabei so verändert wird, dass der neu entstehende Stoff oder die Summe der neu entstehenden Stoffe eine geringere potentielle Energie d. h. eine geringere Verbrennungswärme besitzt, als der ursprüngliche Stoff. Das Ferment selbst bleibt bei diesem Prozess unverändert. Es wirkt spezifisch, d. h. jedes Ferment richtet seine Thätigkeit nur auf Stoffe von ganz bestimmter struktureller und stereochemischer Anordnung“.

Die grosse Anzahl der Enzyme (oder löslichen Fermente) lässt sich folgendermassen eintheilen³⁾:

¹⁾ Chem.-Ztg. 1900, 24, 895

²⁾ Carl Oppenheimer: Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1900.

³⁾ Vergl. Jean Effront: Die Diastasen, übersetzt von M. Büchler. Wien 1900.

a) Hydratisierende Enzyme.

α) Enzyme, die Kohlenhydrate spalten:

Name	Vorkommen	Stoffe, auf welche das Enzym wirkt	Erzeugnisse der Einwirkung
Invertin oder Su- krase	Hefe, Schimmelpilze	Rohrzucker	Invertzucker
Amylase oder Dia- stase	Vorwiegend Malz, aber allge- mein verbreitet in pflanz- lichen u. thierischen Zellen	Stärke u. Dextrine	Maltose
Glukase oder Mal- tase	Hefe, Schimmelpilze	Dextrine u. Maltose	Glukose
Laktase	Kefir, Milchhefe	Milchzucker	Glukose u. Galaktose
Trehalase	Hefe Froberg	Trehalose	Glukose
Inulase	Topinambur-, Dahlia-Knollen, Cichorien etc.	Inulin	Fruktose (Lävulose)
Cytase	Malz, Kotyledonen von Lupi- pinus albus	Cellulose	Zuckerarten
Pektase	Frisches Fleisch von Rüben, Früchte etc.	Pektin	Pektate u. Zuckerarten
Karoubinase	Gekeimter Johannisbrotsamen	Karoubin	Karoubinose

β) Enzyme, welche Glukoside spalten:

Emulsin	Bittere Mandeln, Pilze	Amygdalin (u. an- dere Glukoside)	Glukose, Bittermandelöl und Blausäure
Myrosin	Senf- u. sonstige Cruciferen- Samen	Myronsaures Kalium	Glukose, Allylsenföl u. saures schwefels. Kalium
Betulase	Wurzelrinde von Betula lenta	Gaultherin	Glukose u. Salicylsäure-Methyl- äther (Gaultheria-Oel)
Rhamnase	Früchte von Rhamnus infectoria	Xanthorhamnin	Rhamnatin und Isodulcit

γ) Enzyme, welche Fette spalten:

Steapsin	Pankreassaft, Blut	} Fette	Glycerin u. Fettsäuren
Lipase			

δ) Enzyme, welche die Proteinstoffe umwandeln bzw. zerlegen.

Lab oder Chymosin	Magenschleimhaut, besonders im Labmagen vom Kalbe und Schafe, Artischoke	Kasein	Parakasein u. Molkeneiweiss
Parachymosin	Magen des Menschen und Schweines	desgl.	desgl.
Plasmasse oder Thrombin	Blutserum	Fibrinogen	Fibrin
Pepsin	Magensaft	Proteinstoffe	Proteosen (Albumosen) u. Pro- oder Amphopepton

Name	Vorkommen	Stoffe, auf welche das Enzym wirkt	Erzeugnisse der Einwirkung
Trypsin oder Pankreatin . . .	Pankreassaft	Proteinstoffe	Pepton, Antipepton (Fleischsäure) u. Amide
Papayin	Blätter u. unreife Früchte von Carica Papaya	desgl.	Wie bei Pepsin

e) Enzym der Harnstoff-Zersetzung.

Urease	Harn	Harnstoff	Ammoniumkarbonat
------------------	------	-----------	------------------

b) Oxydirende Enzyme (Oxydasen):

Lakkase	Saft des Lakkbaumes u. in einer Reihe anderer Pflanzen	Uruschiksäure, Tannin, Anilin	Oxyuruschiksäure, Oxydationsstoffe
Tyrosinase	Saft der Zuckerrüben u. vieler sonstiger Pflanzen u. Pilze (Boletus Russula, Lactarius etc.)	Tyrosin	Noch unbekannte Oxydations-Erzeugnisse
Onoxydase	Reife Trauben, Saft von Pflaumen, Äpfeln, gegohrener Birnensaft	Weinfarbstoff	desgl.
Malase	Früchte	Farbstoffe	desgl.
Oxydin	Kleie, überhaupt Cerealien	desgl.	desgl. bei der Brotherbeitung
Oleaze	Oliven (zuweilen in Olivenöl)	Olivenöl	Oxydations-Erzeugnisse

c) Enzyme, welche eine molekulare Spaltung bewirken:

Zymase	Hefe	Verschiedene Zuckerarten	Alkohol u. Kohlensäure
------------------	------	--------------------------	------------------------

Die chemische Zusammensetzung der Enzyme ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Denn es hält sehr schwer, die Enzyme rein darzustellen. Die gewöhnliche Darstellungsweise besteht darin, dass man die betreffenden Pflanzenmassen oder -Zellen, welche die Enzyme enthalten, mit Wasser oder Glycerin auszieht und mit Alkohol fällt, oder dass man mit salzsäurehaltigem Wasser auszieht und die Lösung mit Kochsalz sättigt; es scheiden sich dann die Enzyme ähnlich wie die Globuline aus; oder man zieht mit phosphorsäurehaltigem Wasser aus und fällt mit Kalkwasser; das Enzym schlägt sich dann gleichzeitig mit dem Calciumphosphat nieder. Denn die Enzyme haben die Eigenschaft, dass sie sich auf Niederschlägen, die in den Lösungen derselben erzeugt werden, gleichsam verdichten bezw. von ihnen eingehüllt werden. Die Gewinnungsweisen der Enzyme sind daher sehr unvollkommen und erklärt sich hieraus, dass wir für ihre Elementarzusammensetzung bis jetzt nur sehr unsichere Zahlen besitzen. Für dieselbe wurden bei einigen der wichtigsten Enzyme umstehende Zahlen gefunden (vergl. S. 56):

Die hier auftretenden erheblichen Schwankungen können nur in der verschiedenen Reinheit der zur Untersuchung gelangten Enzyme ihren Grund haben; auch ist zu berücksichtigen, dass die Enzyme sich schnell verändern.

	C	H	N	S	Asche
Malzdiastase	45,68—47,57 %	6,49—7,35 %	4,57—16,53 %	0 %	6,08—3,16 %
Ptyalin	43,10 "	7,80 "	11,86 "	0 "	6,10 "
Invertase	40,50—43,90 "	6,90—8,40 "	4,30—9,30 "	0—0,63 "	0,1 "
Emulsin	43,06—48,80 "	7,10—7,20 "	11,52—14,20 "	1,25—1,30 "	0,1 "
Pankreatin oder Trypsin	43,60—52,75 "	6,50—7,50 "	13,81—16,55 "	0,88—0,95 "	7,94—17,70 "
Pepsin	53,20 "	6,70 "	17,80 "	0,88 "	17,70 "

Viele Enzyme stehen nach ihrer Elementarzusammensetzung und nach ihren Eigenschaften den Proteinstoffen sehr nahe und erscheint es aus dem Grunde gerechtfertigt, sie zu den proteïnähnlichen Stoffen zu rechnen. Andere theilen aber diese Eigenschaften nicht mehr. Die Oxydasen scheinen sogar stickstofffrei zu sein und zu der Gruppe der Gummiarten zu gehören.

Die Wirkung der Enzyme ist bei einer Temperatur von 0° eine langsame oder ganz unterdrückte; sie steigt im allgemeinen mit der Temperatur bis 40° an, erreicht zwischen 40—60° ihren höchsten Werth und nimmt von 70 oder 80° an wieder ab. Jedes Enzym hat jedoch sein Temperaturoptimum d. h. eine bestimmte Temperatur, bei der es am stärksten wirkt. Im getrockneten Zustande können die Enzyme bis über 100° ohne Vernichtung ihrer Wirksamkeit erhitzt werden.

Einige Enzyme wirken nur in saurer, andere nur in neutraler oder alkalischer Lösung; Gegenwart von Wasser und bei einzelnen auch von Luft ist aber nothwendiges Erforderniss für die Wirkung der Enzyme. Im allgemeinen ist der Grad der Wirkung vom Verhältniss der verwendeten Stoffmenge an Enzym zu der des Rohstoffs abhängig, jedoch mit der Massgabe, dass mit einer unendlich kleinen Menge Enzym eine recht beträchtliche Stoffumwandlung hervorgerufen werden kann.

Die enzymischen Wirkungen sind mit Auftreten von Wärme verbunden. Ein Molekül Traubenzucker liefert bei seiner Umsetzung in Kohlensäure und Alkohol 71, ein Molekül Tripalmitin bei seiner Umsetzung in Fettsäure und Glycerin 30, 1 g Protein bei der Umwandlung in Harnstoff 4,6 Wärmeeinheiten. Die Enzyme sind Wärmeerzeuger, sie wandeln chemische Spannkraft in lebendige Kraft um und erzeugen Stoffe von geringerer Verbrennungswärme, als die ursprünglichen Stoffe, auf welche sie wirken.

Die Enzyme sind fast diffusionsunfähig und haben die gemeinsame Eigenschaft, dass sie Wasserstoffsperoxyd zersetzen, was am besten in einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Guajakharz gezeigt werden kann. Man setzt zu 2—3 ccm derselben einige Tropfen Wasserstoffsperoxyd und der vermuthlichen Enzymlösung; bei Anwesenheit eines Enzymes tritt starke Blaufärbung auf, die auf einer Umwandlung der Guajakonsäure beruht. Vollständig zuverlässig ist aber dieses Verfahren zum Nachweis von Enzymen nicht; denn einerseits kann die Blaufärbung auch noch von anderen Körpern als von Enzymen hervorgerufen werden, dann auch können die Enzyme durch Anwesenheit anderer Stoffe, durch Kochen etc. unter Umständen ihr Färbvermögen einbüßen, ohne dass sie in ihrer enzymischen Wirkung Einbusse erlitten haben. Man stellt daher zweckmässig zwei Versuche an; in dem einen Versuch versetzt man die Guajaklösung mit frischer Enzymlösung, in dem anderen Versuch mit gekochter Enzymlösung; giebt die frische Lösung eine Blaufärbung, die erhitzte nicht, so darf man die Gegenwart eines Enzymes annehmen.

Spaltungserzeugnisse der Proteinstoffe und verwandte Verbindungen.

Wie bereits im vorstehenden Abschnitt an verschiedenen Stellen auseinander gesetzt ist, treten bei der Spaltung der Proteinstoffe, sei es durch Säuren und Alkalien, sei es durch Verdauungssäfte, sei es durch Fäulniss, regelmässig Stoffe auf, die vorwiegend als künstliche Abkömmlinge der Proteinstoffe anzusehen sind, die aber auch neben letzteren vielfach als solche in den Nahrungs- und Genussmitteln vorkommen, und hier deshalb einer kurzen Besprechung unterzogen werden müssen. Zu den Spaltungserzeugnissen bezw. Abkömmlingen der Proteinstoffe gehören:

I. Die Nucleine.

Unter „Nuclein“ verstand man ursprünglich den Kern der Eiterzellen; später fand man aber ähnliche Stoffe als Kerne in der Hefe, überhaupt in zellreichen Organen des Thier- und Pflanzenreiches und weiter bei der Verdauung gewisser Proteinstoffe (der Nucleoalbumine und Nucleoproteide). Diese Stoffe zeichnen sich sämmtlich durch einen hohen Gehalt an Phosphor aus und giebt man denselben die allgemeine Formel $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$. Die von verschiedenen Nucleinen ausgeführten Elementaranalysen stimmen aber nur annähernd mit dieser Formel überein; so wurde gefunden für Nuclein aus:

	1	2	3	4	5	6	7	Die Formel
	Kasein	Lachssperma	Eiter	Eidotter	Stiersperma	Hefe	Menschengehirn	verlangt
	%	%	%	%	%	%	%	%
C	48,0	36,1	49,6	—	—	40,9	50,9	36,0
H	6,6	5,2	7,1	—	—	5,7	7,6	5,0
N	13,0	13,1	15,0	—	16,4	15,7	13,2	13,0
P	9,6	9,6	2,3	7,9	7,2	2,6—6,3	1,9	9,6

Die grossen Schwankungen in der Zusammensetzung der vorstehenden Nucleine sind ohne Zweifel zum Theil auf die Verschiedenheit derselben je nach Ursprung zurückzuführen, zum grossen Theile aber auch wohl auf die nicht genügende Reinheit derselben.

W. Klinkenberg¹⁾ hat untersucht, ob die aus den Futtermitteln durch Pepsin und Pankreatin ausgeschiedenen Nucleine gleich sind, und zu dem Zweck neben dem Stickstoff den Gehalt an Phosphor und Schwefel in denselben bestimmt; er findet:

	1. Mohnkuchen	2. Erdnusskuchen	3. Rapskuchen	4. Baumwollsamemehl	5. und 6. Fleischfüttermehl	7. Palmkernkuchen
	%	%	%	%	I %	II %
Nuclein-N	0,706	0,345	0,604	0,583	0,259	0,417
„ -P	0,071	0,036	0,008	0,063	0,031	0,053
„ -S	0,172	0,087	0,167	—	0,068	0,087
Oder auf 1 Gewichtstheil Phosphor kommen:						
Stickstoff	9,99	9,56	9,82	9,25	8,44	7,87
Schwefel	2,43	2,41	2,47	—	2,21	1,65

Bei den Nucleinen der ersten 5 untersuchten Rohstoffen ist das Verhältniss von P:N:S annähernd wie 2:19:5; diese Nucleine können als gleich bezeichnet werden; das aus Palmkernkuchen zeigt jedoch ein abweichendes Verhalten.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 1882, 6, 566.

Die Nucleine sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie werden von Pepsin nicht, dagegen von Pankreatin durch lange fortgesetzte Einwirkung mehr und mehr gelöst; in Alkali sind sie mehr oder weniger leicht löslich. Dasselbe zerlegt sie bei längerer Einwirkung oder beim Erwärmen in Protein und Nucleinsäuren. Hiernach sind die Nucleine als eine Verbindung von Protein mit Nucleinsäuren aufzufassen, als phosphorreiche Nucleoproteide und kann man durch Fällen von Protein in saurer Lösung mit Nucleinsäuren Verbindungen herstellen, welche den wahren Nucleinen gleichen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren liefern die Nucleine ausser Phosphorsäure die Xanthinstoffe oder Nucleinbasen. Man unterscheidet hierbei:

a) Echte Nucleine, welche bei der Spaltung mit Säuren Phosphorsäure und Xanthinkörper liefern — nach Kossel wird auch das Auftreten von Protein hierbei als erstes Erforderniss eines echten Nucleins angesehen —. Die echten Nucleine verbleiben bei der Verdauung von Nucleoproteiden mit Pepsin-Salzsäure als unlöslicher Rückstand; sie enthalten 5 % und mehr Phosphor, welcher sich (z. B. beim Hefenuclein) als Metaphosphorsäure abspalten lässt. Sie geben die Biuret- und Millon'sche Reaction. Da es verschiedene Nucleinsäuren (und nicht minder Proteide) giebt, so ist auch die Anzahl der Nucleine entsprechend gross.

Behufs Darstellung derselben behandelt man Zellen und Gewebe mit Pepsin-Salzsäure, den Rückstand mit sehr verdünntem Ammoniak, fällt mit Salzsäure und wiederholt die Behandlung mit Pepsin-Salzsäure etc.

b) Pseudonucleine oder Paranucleine sind solche Nucleine, welche bei der Spaltung durch Säuren keine Xanthinkörper liefern, daher aus Protein und einer Pseudo- oder Paranucleinsäure bestehen. Die Paranucleine werden als unlöslicher Rückstand bei der Verdauung von gewissen Nucleoalbuminen oder Phosphoglukoproteiden mit Pepsin-Salzsäure erhalten. Auch aus den Pseudonucleinen lässt sich durch Mineralsäuren Metaphosphorsäure abspalten. Die Pseudonucleine geben starke Proteinreaktionen. Ein Theil derselben, wie das aus Kasein erhaltene, liefert beim Kochen mit Mineralsäure keine reducirende Substanz, während sich solche aus dem Pseudonuclein des Ichthylins gewinnen lässt.

Unter Nucleohiston verstehen Kossel und Lilienfeld ¹⁾ ein aus Kalbsthymus dargestelltes Nucleoproteid von folgender Elementarzusammensetzung: 48,46 % C, 7,00 % H, 16,86 % N, 3,025 % P, 0,701 % S und 23,93 % O. Es liefert bei der Pepsinverdauung Nuclein, ebenso beim Behandeln mit 0,8 % iger Salzsäure, wobei gleichzeitig ein Proteinstoff in Lösung geht, der sich durch seine Unlöslichkeit in überschüssigem Ammoniak auszeichnet und von A. Kossel Histon genannt wird. Die Protamine (S. 19) verbinden sich mit löslichen Proteinstoffen zu Körpern, die sich wie Histon verhalten.

2. Nucleinsäuren.

Die Nucleinsäuren werden, wie schon gesagt, aus den Nucleinen durch Behandeln mit Alkali abgespalten und auf umständlichem Wege rein dargestellt ²⁾. Man unterscheidet wie bei den Nucleinen:

¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1894, 18, 478; 1896, 22, 186.

²⁾ Vergl. A. Kossel: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1894, 27, 2215 und Altmann: Du Bois-Reymond's Archiv 1889, physiol. Abthl. 524.

Echte Nucleinsäuren, die durch verdünnte Säuren in Phosphorsäure und Xanthinbasen zerlegt werden. Die Nucleinsäuren unterscheiden sich weiter wieder dadurch, dass einige derselben nur Phosphorsäure und Xanthinbasen, andere neben letzteren auch noch Kohlenhydrate bei der Zerlegung liefern. Zu ersteren gehören z. B.

a) die Thymusnucleinsäure oder Adenylsäure aus der Thymusdrüse des Kalbes, welche nach Kossel¹⁾ beim Erwärmen mit Wasser auf 100° in Guanin, Adenin, Cytosin und Thyminsäure $C_{16}H_{25}N_3P_2O_{12}$ zerfällt;

β) die Salmonucleinsäure $C_{40}H_{54}N_{14}P_4O_{27}$ oder $C_{40}H_{54}N_{14}O_{17} \cdot 2P_2O_5$ im Lachssperma.

Aus diesen Nucleinsäuren konnte bis jetzt kein Kohlenhydrat — nur bei tiefgreifender Zersetzung Lävulinsäure — abgespalten werden, während die Hefenucleinsäure $C_{40}H_{59}N_{14}O_{22} \cdot 2P_2O_5$ eine Hexose, die Guanylsäure $C_{22}H_{34}N_{10}O_{12} \cdot P_2O_5$ aus dem Pankreas neben vorwiegend Guanin eine Pentose liefert.

Die Nucleinsäure des Stierspermas liefert vorwiegend Xanthin.

Die Nucleinsäuren verhalten sich bei der Spaltung daher sehr verschieden. Sie sind sämtlich amorph, weiss und von saurer Reaktion, ebenso sämtlich in Alkohol und Aether unlöslich; gegen Wasser verhalten sie sich verschieden. Die Guanylsäure ist z. B. in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leicht löslich; aus letzterem scheidet sie sich beim Erkalten wieder aus. Die anderen Nucleinsäuren sind mehr oder weniger unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in ammoniakalischem oder alkalihaltigem Wasser; hieraus werden die Guanylsäure durch Essigsäure, die übrigen Nucleinsäuren durch Salzsäure, besonders bei Gegenwart von Alkohol gefällt.

In naher Beziehung zu den Nucleinen oder Nucleinsäuren steht auch ferner die Phosphorfleischsäure, nach H. Siegfried, Balke und Ide, Müller, Macloed u. A.²⁾ enthalten in den Muskeln, in der Milch, im Fleischextrakt; sie liefert bei der Spaltung: Bernsteinsäure, Paramilchsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure und ein Kohlenhydrat, ferner durch Trypsin — nicht durch Pepsin — auch Fleischsäure $C_{10}H_{15}N_3O_5$, die mit dem Antipepton gleich oder nahe verwandt sein soll. Aus dem Grunde wird die Phosphorfleischsäure auch wohl „Nucleon“ genannt.

Die Muskelanszüge oder die Fleischextraktlösung werden durch Fällen mit Chlorecalcium und Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion von Phosphaten befreit und das Filtrat mit Eisenchlorid versetzt. Hierdurch wird die phosphorhaltige Eisenverbindung, das „Karniferrin“ gefällt, welches durch Zerlegen mit Baryumhydroxyd die Phosphorfleischsäure liefert³⁾.

Das Verhältniss von N:P schwankt in der Phosphorfleischsäure von 1:2,0 bis 3,0, was wohl darin seinen Grund hat, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, die Säure völlig rein zu gewinnen.

Die Phosphorfleischsäure des Muskels wird von H. Siegfried als ein Energiestoff bezeichnet, weil sie ohne Zufuhr von Sauerstoff Kohlensäure liefern kann; ausserdem soll sie eine aldehydartige Substanz bilden, die vom ruhenden Muskel abermals oxydirt wird, um vom thätigen Muskel wieder verbraucht zu werden.

Der organische Phosphor des Muskels nimmt bei der Arbeit deutlich und der Phosphor der Phosphorfleischsäure auch bei starker Muskelanstrengung ab.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1896, 22, 77.

²⁾ Ebendort 1896, 21, 360, 380; 1896, 22, 248, 567 u. 575; 1899, 28, 524 u. 535.

Eine dieser Gruppe nahestehende phosphorhaltige Säure ist weiter:

Die Inosinsäure $C_{10}H_{18}N_4PO_8$, ebenfalls im Muskelfleisch und Fleischextrakt enthalten, welche mit Baryum und Calcium krystallisierende Salze giebt und bei der Spaltung Hypoxanthin liefert.

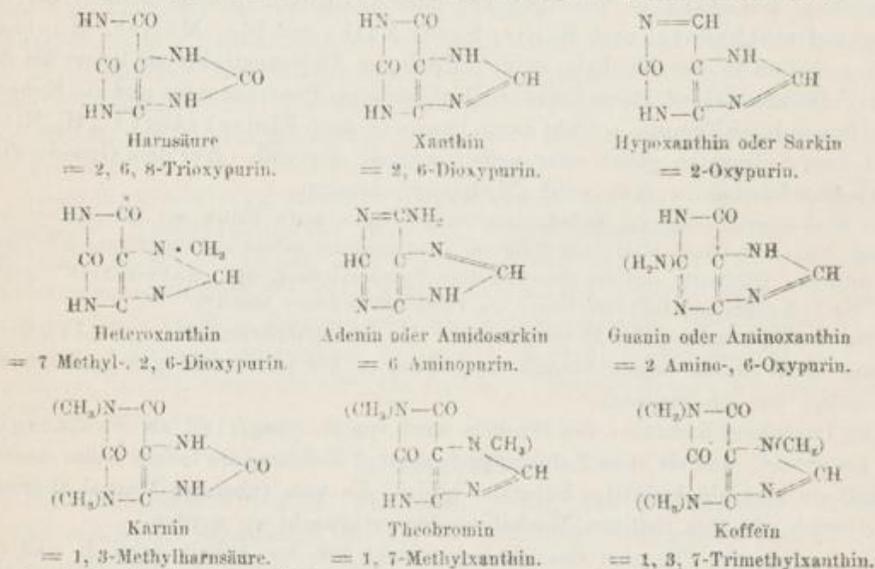
3. Die Nucleinbasen oder Xanthinstoffe.

Unter den durch Spaltung mit Mineralsäuren aus den Nucleinen entstehenden Nucleinbasen oder Xanthinstoffen versteht man stickstoffhaltige organische Basen, die sämtlich unter einander und zur Harnsäure in naher Beziehung stehen. Weil sie aus einem Alloxur- und Harnstoffkern bestehen, so nennt man sie auch Alloxur-basen oder mit Einschluss der Harnsäure auch Alloxurkörper. E. Fischer ¹⁾ leitet die Xanthinstoffe aber sämtlich von dem Purin $C_5H_4N_4$ ab, weshalb sie auch „Purinbasen“ genannt werden.

In dem Purin nimmt E. Fischer einen Kohlenstoff-Stickstoffkern von nachstehender Konstitutionsformel an, in welcher die verschiedenen Wasserstoffatome durch Hydroxyl-, Amid- oder Alkylgruppen ersetzt werden können.



Um die Stellung der verschiedenen Substituenten zu bezeichnen, hat E. Fischer vorgeschlagen, die 9 Glieder des Purinkernes, wie vorstehend angegeben ist, zu bezeichnen. Hiernach haben die Glieder dieser Gruppe folgende Konstitution:

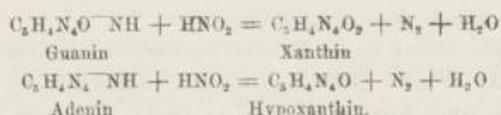


Auch das in den Theeblättern vorkommende Theophyllin $C_7H_8(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$ gehört zu dieser Gruppe, indem es als 1,3 Dimethylxanthin aufzufassen ist.

¹⁾ Vergl. u. A.: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1897, 40, 549, 559, 1839, 2226, 2604, 3089 u. s. f.

Ausser als Spaltungsstoffe der Nukleinsäure kommen die meisten Glieder dieser Gruppe auch natürlich vorwiegend im Fleischsaft, den Vögelauswürfen, spurenweise auch im Harn vor. Aber auch in den pflanzlichen Nahrungs- und Genussmitteln sind Abkömmlinge derselben vertreten, so das Koffein in Kaffee, Thee, Kola, das Theophyllin im Thee, das Theobromin im Kakao. Die Xanthinstoffe finden sich auch im Kartoffelsaft und in gekeimtem Samen. Das in den Pflanzen viel verbreitete „Vernin“ $C_{16}H_{20}N_8O_8 + 3H_2O$ steht insofern mit dieser Gruppe in Verbindung, als es beim Kochen mit Salzsäure Guanin liefert.

Die bei der Spaltung der Nukleinsäure auftretenden 4 Basen Xanthin, Guanin, Hypoxanthin und Adenin zeigen ausser durch die gemeinschaftliche Zurückführung auf den Purinkern auch noch dadurch eine Aehnlichkeit, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure das Guanin in Xanthin, das Adenin in Hypoxanthin übergeführt werden kann:



Diese Umwandlung wird auch durch die Fäulniss bewirkt. Bei der Einwirkung von Salzsäure liefern sämmtliche 4 Basen Ammoniak, Glykokoll, Kohlensäure und Ameisensäure. Sie liefern mit Mineralsäuren krystallisirende Salze, die mit Ausnahme der Adeninsalze von Wasser zersetzt werden. Sie sind leicht löslich in Alkalien; aus saurer Lösung werden sie durch Phosphorwolframsäure gefällt, ebenso nach Zusatz von Ammoniak und ammoniakalischer Silberlösung als Silberverbindungen. Ferner ist den Xanthinkörpern eigenartig, dass sie, mit Ausnahme von Koffein und Theobromin von Fehling'scher Lösung bei Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Hydroxylamin oder Natriumbisulfit gefällt werden.

Im Einzelnen ist noch Folgendes zu bemerken:

a) Xanthin $C_5H_4N_4O_2 = 2,6$ -Dioxypurin (S. 60), kommt sehr verbreitet vor in den Muskeln, Leber, Milz, Pankreas, Nieren, Karpfensperma, Thymus, Gehirn, bei den Pflanzen in den Keimlingen, Kartoffelsaft, Zuckerrüben, Thee etc. Das Xanthin ist amorph oder stellt körnige Massen von Krystallblättchen oder mit 1 Mol. Wasser auch rhombische Platten dar. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, nur sehr wenig löslich in Wasser — in 14151 bis 14600 Theilen bei 16° , in 1300 - 1500 bei 100° —, ferner schwer löslich in verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in Alkalien. Eine wässrige Xanthinlösung wird von essigsaurem Kupfer beim Kochen gefällt, bei gewöhnlicher Temperatur von Quecksilberchlorid und ammoniakalischem Bleiessig, nicht jedoch von Bleiessig allein. Das Xanthinsilber ist in heisser Salpetersäure löslich, aus welcher Lösung leicht eine Doppelverbindung auskrystallisirt.

Verdampft man etwas Xanthin mit Salpetersäure in einer Porzellanschale zur Trockne, so verbleibt ein gelber Rückstand, welcher bei Zusatz von Natronlauge erst roth und dann purpurroth gefärbt wird. Besonders kennzeichnend ist die Weidel'sche Reaction: die Xanthinlösung wird im Reagenzglas erst mit Chlorwasser (oder mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat) gekocht, die Flüssigkeit in einer Porzellanschale vorsichtig zur Trockne verdampft und die Schale mit dem Rückstand unter eine Glasglocke gebracht, unter welcher man Ammoniakdämpfe entwickelt; bei Gegenwart von Xanthin färbt sich der Rückstand roth und rothviolett.

b) Guanin $C_5H_5N_4O(NH_2)$ oder Aminoxanthin = 2 Amino-, 6-Oxypurin. Es kommt in vielen thierischen Organen: Leber, Milz, Pankreas, Hoden, Lachssperma,

Fischschuppen, in geringer Menge auch in den Muskeln vor, reichlich in den Spinnen- und Vögelauswürfen (Guano), ferner in den jungen Sprossen verschiedener Pflanzen.

Das Guanin ist ein farbloses, amorphes Pulver; aus seiner Lösung in konz. Ammoniak kann es sich beim Verdunsten derselben in kleinen Krystallen ausscheiden. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich; von Mineralsäuren wird es ziemlich leicht, von fixen Alkalien leicht, von Ammoniak dagegen nur schwer gelöst.

Die verdünnten Lösungen werden von Pikrinsäure und Metaphosphorsäure gefällt; konz. Lösungen von Kaliumchromat und Ferricyankalium erzeugen in Guaninlösungen krystallinische (orangerothe bezw. gelbbraune) Niederschläge. Das Guanin giebt nicht die Weidel'sche Reaktion, wohl aber die Salpetersäure-(Murexid-)Reaktion wie das Xanthin; auch das Guaninsilber verhält sich wie das Xanthinsilber.

c) Hypoxanthin oder Sarkin $C_5H_4N_4O = 2\text{-Oxypurin}$ (S. 60); es ist ein ständiger Begleiter des Xanthins in den Geweben, besonders reichlich im Sperma von Lachs und Karpfen, spurenweise in Knochenmark, Milch und Harn; auch in den Pflanzen kommt es neben dem Xanthin vor.

Das Hypoxanthin bildet kleine farblose Krystallnadeln, löst sich schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser (70–80 Theilen), in Alkohol ist es fast unlöslich, von verdünnten Alkalien und Ammoniak wird es leicht, auch von Säuren gelöst.

Das Hypoxanthinsilber löst sich schwer in siedender Salpetersäure; beim Erkalten scheiden sich zwei Hypoxanthinsilberverbindungen aus; behandelt man diese in der Wärme mit Ammoniak und überschüssigem Silbernitrat, so entsteht eine einzige unlösliche Silberverbindung $2(C_5H_2Ag_2N_4O)H_2O$, die sich durch Trocknen bei 120° quantitativ bestimmen lässt. Das Hypoxanthin giebt mit Pikrinsäure eine schwer lösliche Verbindung, nicht aber mit Metaphosphorsäure. Mit Salpetersäure wie das Xanthin behandelt, giebt das Hypoxanthin einen kaum gefärbten Rückstand, welcher beim Erwärmen mit Alkali nicht roth wird; auch die Weidel'sche Reaktion giebt das Hypoxanthin nicht. Dagegen nimmt eine Hypoxanthinlösung nach Kossel durch Behandeln mit Zink und Salzsäure sowohl für sich oder nach Zusatz von überschüssigem Alkali eine rubinrothe und darauf rothbraune Färbung an.

d) Adenin, Aminhypoxanthin $C_5H_5N_4(NH_2) = 6\text{-Aminopurin}$, Hauptbestandtheil der Zellkerne, findet sich in Pankreas, Thymusdrüse, Karpfensperma, im Harn bei Leukämie und in den Theeblättern.

Das Adenin krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in langen Nadeln, die an der Luft allmählich und beim Erwärmen rasch trübe werden. Bringt man dieselben in eine zur Lösung ungenügende Menge Wasser und erwärmt letztere, so werden die Krystalle bei $+53^\circ$ plötzlich trübe, was für Adenin besonders kennzeichnend ist.

Dasselbe ist in 1086 Theilen kalten Wassers, in warmem Wasser leichter löslich, in Aether unlöslich, in heissem Alkohol etwas löslich; in Säuren und Alkali wird es leicht gelöst, von Ammoniak leichter als das Guanin, aber schwerer als Hypoxanthin.

Das Adeninsilber ist schwer löslich in warmer Salpetersäure; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten mehrere Adeninsilbernitrate aus. Das Adeninpikrat $C_5H_5N_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ ist schwerer löslich als das Hypoxanthinpikrat, weshalb dasselbe zur quantitativen Bestimmung dienen kann. Mit Metaphosphorsäure giebt das Adenin einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Mit Goldchlorid giebt das salzsaure Adenin eine theils in blattförmigen Aggregaten, theils in würfelförmigen oder prismatischen Krystallen — oft mit abgestumpften Ecken — sich ausscheidende Doppelverbindung, die zur mikroskopischen Nachweise des Adenins dienen kann. Gegen die Salpetersäure- und Weidel'sche Reaktion, sowie gegen Zink und Salpetersäure verhält sich das Adenin wie das Hypoxanthin. Zur Gewinnung und Trennung¹⁾ der 4 Nucleinbasen befreit man den 5%igen schwefel-

¹⁾ Vergl. u. A.: Zeitschr. f. physiol. Chem. 1889, 13, 432; 1898, 24, 364; 1898, 26, 350; ferner P. Balke: Journ. f. prakt. Chemie 1894, [N. F.], 47, 537.

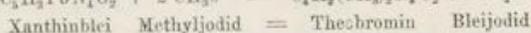
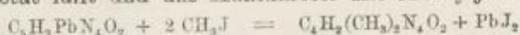
sauren Auszug der Organe und Gewebe durch Fällen mit Bleiessig von Eiweiss, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, dampft ein und fällt, nachdem man mit überschüssigem Ammoniak versetzt hat, mit ammoniakalischer Silberlösung. Die Silberverbindungen werden — unter Zusatz von etwas Harnstoff zur Verhinderung einer Nitrirung — in möglichst wenig kochender Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. gelöst und die Lösung heiss filtrirt. Beim Erkalten krystallisiren die Doppelverbindungen von Guanin, Hypoxanthin und Adenin aus, während das Xanthinsilbernitrat in Lösung bleibt. Aus letzterer lässt sich das Xanthinsilber durch Ammoniak abscheiden und als solches wägen oder man kann das Xanthin durch Zerlegen der Silberverbindung mit Schwefelwasserstoff rein gewinnen und bestimmen.

Die ausgeschiedenen Silbernitratverbindungen der 3 anderen Basen werden mit Schwefelammonium zerlegt, das Schwefelsilber abfiltrirt, das Filtrat eingedunstet, mit Ammoniak übersättigt und schwach erwärmt. Hierdurch scheidet sich Guanin als unlöslich aus — ein Theil desselben kann beim Schwefelsilber bleiben und hieraus durch Ausziehen mit Salzsäure und Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak gewonnen werden — und wird als solches bestimmt. Das warme ammoniakalische Filtrat — beim Erkalten und Eindunsten würde erst das Adenin ausfallen und das Hypoxanthin in Lösung bleiben — wird mit Salzsäure neutralisirt, eingeeengt und die kalte konc. Lösung mit Natriumpikrat bis zur Gelbfärbung der Flüssigkeit versetzt. Hierdurch fällt Adeninpikrat sofort aus und kann nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° gewogen werden. Das Filtrat wird siedend heiss mit Silbernitrat versetzt, wodurch eine Doppelverbindung von Hypoxanthinsilberpikrat $C_5H_3AgN_4O \cdot C_8H_2(NO_2)_2 \cdot OH$ ausgeschieden wird, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° ebenfalls gewogen werden kann.

Als Abkömmlinge des Xanthins kommen spurenweise im Harn vor: **Heteroxanthin** $C_5H_3(CH_3)N_4O_2 = 2, 6$ -Dioxy-, 7 Methylpurin oder 7-Methylxanthin, ferner **Paraxanthin** $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2 = 2, 6$ -Dioxy-, 3, 7-Dimethylpurin oder 3, 7-Dimethylxanthin (S. 60).

Von grösserer Bedeutung für die Nahrungsmittelchemie sind die zu dieser Gruppe gehörigen Basen: das Theobromin, Koffein und Theophyllin.

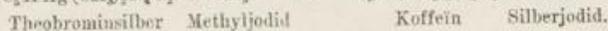
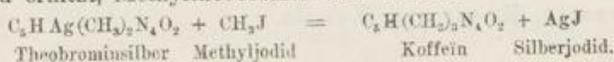
e) Das Theobromin $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2 = 2, 6$ -Dioxy-, 1, 7-Dimethylpurin oder 1, 7-Dimethylxanthin (S. 60), kommt vorwiegend in den Kakaosamen (Kernen wie Schalen) und in kleiner Menge auch in den Kolanüssen vor. Darstellung und quantitative Bestimmung vergl. in Bd. III unter „Kakao“. Das Theobromin lässt sich auch künstlich aus Xanthin in der Weise herstellen, dass man eine alkalische Xanthinlösung mit Bleiacetat fällt und das Xanthinblei mit Methyljodid erhitzt



Das Theobromin ist ein weisses krystallinisches Pulver (rhombisches System), sublimirt unzersetzt, schmilzt im zugeschmolzenen Rohr bei 329—330°, und ist unlöslich in Ligroin; 1 Theil Theobromin löst sich in 1600 Theilen Wasser von 17°; ferner lösen je 100 ccm:

Alkohol abs.	Aether	Benzol	Chloroform	
0,007 g	0,004 g	0,0015 g	0,025 g	Theobromin

Das Theobromin ist einerseits eine schwache Base, die sich mit einer Haloid-säure und mit Gold- und Platinchlorid, andererseits aber auch mit Basen (Natrium, Baryum, Silber etc.) verbindet. Löst man Theobromin in ammoniakalischem Wasser und setzt Silbernitrat zu, so erhält man Theobrominsilber und wenn man letzteres mit Methyljodid erhitzt, Methyltheobromin oder Koffein



Man kann das Theobromin durch Anwendung von titrirter Silbernitratlösung

sogar quantitativ bestimmen, indem man einen Ueberschuss der letzteren zusetzt und im Filtrat das überschüssige Silber durch Rhodanammonium zurücktitriert.

f) Theophyllin, $C_7H_{10}(CH_3)_2N_4O_2 = 2, 6$ -Dioxy-, 1, 3-Methylpurin oder 1, 3-Dimethylxanthin; das Theophyllin ist isomer mit den Theobromin, das eine Methyl hat nur eine andere Stellung im Purinkern (vergl. S. 60); es ist im Thee neben Thein zuerst von A. Kossel¹⁾ nachgewiesen.

Der alkoholische Auszug der Theeblätter wird bis zum Syrup eingedampft, wobei das meiste Kaffein auskrystallisirt; das Filtrat davon verdünnt man mit Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, filtrirt nach längerem Stehen, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak und fällt mit salpetersaurem Silber. Der hierdurch entstehende Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltrirt, in heisser Salpetersäure gelöst und erkalten gelassen; hierbei krystallisiren die Silbersalze des Adenins und Hypoxanthins aus; in Lösung bleiben die des Xanthins und Theophyllins. Das saure Filtrat wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Lösung krystallisirt beim Eindampfen zuerst das Xanthin, dann das Theophyllin. (Vergl. weiter A. Kossel an genannter Stelle.)

Das Theophyllin bildet monokline Tafeln oder Nadeln (aus heissem Wasser), die bei 264° schmelzen. Es ist leicht löslich in warmem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und giebt die Murexidreaktion. Aus Theophyllinsilber und Methyljodid kann ebenfalls wie aus Theobromin Koffein dargestellt werden.

g) Koffein oder Thein, Methyltheobromin $C_8H_{10}(CH_3)_3N_4O_2$; Trimethylxanthin oder Methyltheobromin = 2, 6-Dioxy-, 1, 3, 7-Trimethylpurin (S. 60), in Kaffeesamen (sog. Bohnen) und Kaffeeblättern, Kolanüssen, im chinesischen und Paraguaythee, in geringer Menge in Kakaosamen, in Guarana (aus den Früchten der Paulinia sorbilis zubereitet).

Das Koffein oder Thein kann synthetisch aus Theobromin und Theophyllin (beide Dimethylxanthin), wie schon vorhin gezeigt ist, dargestellt werden. Es krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Krystallen mit 1 Mol. H_2O , welches es bei 100° verliert; es sublimirt unzersetzt und schmilzt bei 234—235°. Es lösen je 100 Theile:

Bei 15—17°:

Wasser	Alkohol		Aether	Schwefelkohlenstoff	Chloroform
	85%iger	absol.			
1,35 g	2,3 g	0,61 g	0,044 g	0,059 g	12,97 g Koffein
In der Siedehitze:					
45,5 g (bei 65°)	—	3,12 g	3,6 g	0,454 g	19,02 g „

Das Koffein ist eine schwache Base; es schmeckt schwach bitterlich; die Salze desselben werden wie die des Theobromins durch Wasser leicht zerlegt.

Einem Hunde oder Kaninchen eingegeben geht es, ebenso wie das Theobromin in Methylxanthin und als solches in den Harn über. Das Koffein liefert wie Harnsäure die Murexid-Reaktion; es bildet beim Eindampfen mit konc. Salpetersäure einen gelben Fleck von Amalinsäure, der sich in Ammoniak mit purpurrother Farbe löst. Mit etwas Chlorwasser verdampft, hinterlässt das Koffein einen purpurrothen Rückstand, der beim stärkeren Erhitzen goldgelb, mit Ammoniak aber wieder roth wird.

4. Die Gruppe des Harnstoffs.

Zur Gruppe des Harnstoffs pflegt man zu rechnen: Harnsäure, Allantoin, Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Karnin.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 1889, 13, 298.

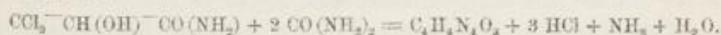
Diese stehen durch die Harnsäure mit der vorhergehenden Gruppe, den Purin- oder Nucleinbasen in Verbindung, dann aber haben sie unter sich vielfache Beziehungen, indem sie sich ineinander überführen lassen, bezw. bei der Spaltung Harnstoff liefern. Von den Gliedern dieser Gruppe ist nur das Allantoin auch in den Pflanzen vertreten.

a) Harnsäure $C_5H_4N_4O_3 = 2, 6, 8$ -Trioxypurin (S. 60), kann auch als Diharnstoff aufgefasst werden, in welchen das Radikal Trioxiakryl $-OC-C=$ getreten ist, also $CO \begin{array}{c} NH-CO-C-NH \\ | \quad | \quad | \\ NH \quad C \quad NH \end{array} CO$. Die Harnsäure kommt ausschliesslich als Erzeugniss des Stoffwechsels vor, sei es in den Körperorganen oder Säften (Blut, Leber, und als harnsaures Natrium in Gichtknoten), sei es im Harn oder in den Auswürfen besonders in dem breiigen Harn der Vögel (Guano), der Reptilien und wirbellosen Thiere (sowohl frei wie als harnsaures Ammon). Aus den Vögel- etc. Auswürfen (Guano) erhält man die Harnsäure durch Auskochen mit Natronlauge, so lange noch Ammoniak entweicht, und durch Fällen der Lösung mit Salzsäure; auch aus Harn scheidet sich die Harnsäure durch Zusatz von Salzsäure nach längerem Stehen quantitativ aus.

Künstlich erhält man die Harnsäure durch Erhitzen von Harnstoff mit Glykoll auf 200° :



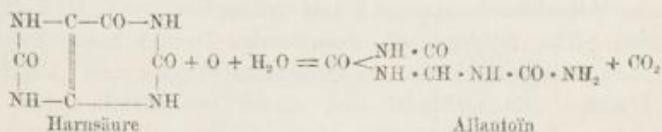
oder aus Acetessigestern und Harnstoff, oder durch Erhitzen von Trichlormilchsäureamid mit Harnstoff:



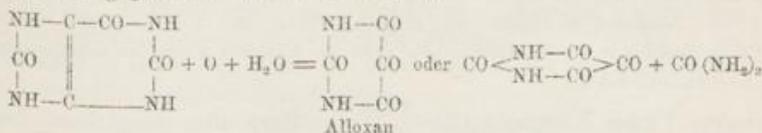
Umgekehrt zerfällt die Harnsäure durch längeres Erhitzen mit Wasser in Harnstoff und Dialursäure (bezw. in Kohlensäure und Ammoniak):



Beim Kochen der Harnsäure mit Oxydationsmitteln (wie Wasser und Bleisuperoxyd, Wasser und Braunstein, Kalilauge und Ferricyankalium, Ozon und Kaliumpermanganat) entsteht Allantoin:



Bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure oder Braunstein mit Schwefelsäure entsteht dagegen Alloxan und Harnstoff:



Durch weitere Oxydation zerfällt dann das Alloxan (Mesoxalylharnstoff) in Parabansäure $CO \begin{array}{c} NH-CO \\ | \quad | \\ NH-CO \end{array}$ (Oxalylharnstoff, $-CO-CO-$ Oxalyl).

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) entsteht 2, 6, 8-Trichlor-

purin (S. 60), woraus sich Xanthin und hieraus weiter Theobromin und Koffein herstellen lassen.

Die Harnsäure bildet weisse, kleine, schuppenförmige, bei langsamer Ausfällung wetzsteinförmige Krystalle, die fast unlöslich in Wasser (in 14 000–15 000 Theilen bei 20°), ferner unlöslich in Alkohol und Aether sind. Sie ist eine schwache zwei-basische Säure, bildet aber vorwiegend nur primäre Salze; auch diese sind meistens sehr schwer löslich in Wasser; dagegen sind harnsaurer Lithium, harnsaurer Piperazin ($C_4H_{10}N_2$ = Diäthylendiamin) und harnsaurer Formin (Urotropin = Hexamethylentramin $(CH_2)_6N_4$) leicht löslich; aus dem Grunde finden Lithiumkarbonat, Piperazin- und Forminverbindungen Anwendung zum Lösen von Harnsäure-Ausscheidungen. Auch in Glycerin, in heisser Natriumacetat- oder Natriumphosphatlösung löst sich ziemlich reichlich Harnsäure, ferner unzersetzt in konc. Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt.

Zum qualitativen Nachweis von Harnsäure verdampft man eine kleine Menge derselben mit etwas Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne; es hinterbleibt ein röthlicher Rückstand, der auf Zusatz von verd. Ammoniak (oder Ammoniumkarbonat) purpurroth und auf weiteren Zusatz von Aetzkalken roth- bzw. blauviolett wird (Murexid-Reaktion). Eine Auflösung von Harnsäure in etwas Soda erzeugt auf einem mit Silbernitrat getränkten Papier einen dunkelbraunen Fleck von metallischem Silber. Beim Kochen von Harnsäure mit Fehling'scher Lösung wird Cu_2O gefällt, indem sich gleichzeitig Allantoin bildet; wenn viel Kali zugegen ist, löst Harnsäure 1–1,5 Mol. CaO zur lasurblauen Flüssigkeit, die bald einen weissen Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul ausscheidet.

b) Allantoin $C_4H_6N_4O_3 = CO < \begin{array}{c} NH-CH-NH \\ | \quad | \\ NH-CO \quad NH_2 \end{array} > CO$ (Glyoxyldiureid), findet

sich im Harn der Kälber, der neugeborenen Kinder, der Schwangeren, der Allantoinflüssigkeit der Kühe, ferner in den jungen Trieben mehrerer Bäume (Platane, Rosskastanie, Ahorn).

Ueber seine Darstellung aus Harnsäure vergl. vorstehend. Da nach Fütterung von Harnsäure an Hunde, wie E. Salkowski gezeigt hat, eine vermehrte Menge Allantoin im Harn auftritt, so entsteht dasselbe im Thierkörper auch wahrscheinlich aus Harnsäure.

Bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd und Wasser, von Salpetersäure und Alkalien wird das Allantoin in Harnstoff und Allantursäure ($C_3H_4N_2O_3$) gespalten.

Das Allantoin bildet farblose, oft sternförmige Drusen bzw. Prismen, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in siedendem Wasser und Alkohol sowie in Aether leicht löslich. Es verbindet sich direkt mit Metalloxyden, mit Silber ($C_4H_5AgN_4O_3$) erst auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung; der Niederschlag ist im Ueberschuss von Ammoniak löslich.

Versetzt man eine wässrige Allantoinlösung mit einer konc. wässrigen Lösung von Furfurol und einigen Tropfen Salzsäure, so entsteht eine violette Färbung (aber nicht so schnell wie bei Harnstoff, Schiff'sche Reaktion); die Murexidreaktion giebt das Allantoin nicht; bei anhaltendem Kochen reducirt es Fehling'sche Lösung.

c) Harnstoff oder Karbamid $CO < \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array} >$, im Harn aller Säugethiere, besonders

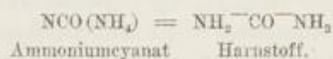
der Fleischfresser, der Amphibien etc.; Menschenharn enthält 2–3%. Da der Harnstoff das letzte Umsetzungsprodukt der Proteinstoffe im Thierkörper ist, so findet er sich in allen thierischen Flüssigkeiten und Organen (Blut, Lymphe, Leber, Niere, Muskel etc.); grössere Mengen in allen Organen der Plagiostomen; auch in

der Glasflüssigkeit des Auges, im Schweiß, Speichel, in den Molken ist Harnstoff nachgewiesen.

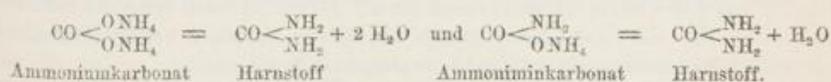
Aus Harn gewinnt man den Harnstoff durch Eindampfen und Fällen mit starker Salpetersäure; der Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst, mit etwas Kaliumpermanganatlösung entfärbt, mit Baryumkarbonat zersetzt, das Gemisch zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand der Harnstoff mit starkem Alkohol ausgezogen.

Der Harnstoff kann aber auf verschiedene Weise künstlich dargestellt werden;

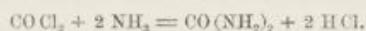
α) Die erste künstliche Darstellung war die von Wöhler (1828) aus cyansaurem Ammon beim Eindampfen der wässrigen Lösung desselben durch einfache Umlagerung:



β) Durch Erhitzen sowohl von kohlensaurem als karbaminsaurem Ammon auf 120° in verschlossenen Gefäßen:



γ) Aus Karbonylchlorid und Ammoniak

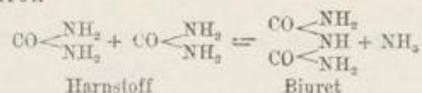


δ) Aus Kohlensäurediäthylester und Ammoniak durch Erwärmen auf 180° oder beim Durchleiten eines Gemenges von Ammoniak und Kohlensäure durch ein kaum zum Glühen erhitztes Rohr — wahrscheinlich in Folge vorher gebildeter Cyansäure $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NCOH} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NCOH} + \text{NH}_3 = \text{CO(NH}_2)_2$ — oder bei der Elektrolyse von konc. wässrigem Ammoniak mit Elektroden aus Gaskohle etc.

So einfach und vielseitig aber die künstliche Darstellung des Harnstoffs ist, so wenig Klarheit herrscht bis jetzt über die Entstehungsweise desselben aus den Proteinstoffen im Thierkörper. Die Ansichten hierüber werde ich weiter unten unter „Zersetzungs Vorgänge in den Geweben“ auseinandersetzen.

Der Harnstoff bildet lange, nadelförmige, gestreifte, tetragonale Krystalle, die kühlend, salpeterähnlich schmecken und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Derselbe schmilzt bei 132°.

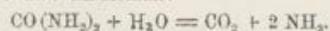
Erwärmt man bis zum wieder beginnenden Erstarren im Reagenzrohr, so bildet sich unter Ammoniak-Entwicklung Biuret.



Löst man die Schmelze in Wasser und Alkalilauge, setzt dann einige Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung hinzu, so erhält man wie bei den Proteinstoffen eine violette Färbung (Biuret-Reaktion).

Versetzt man Harnstoffkrystalle mit 1 Tropfen einer wässrigen Furfurolösung und 1 Tropfen Salzsäure, so entsteht eine violette bis purpurrothe Färbung.

Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, ferner beim Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt sich der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak:

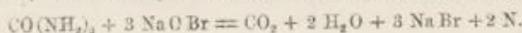


Dieselbe Umsetzung vollziehen sehr rasch gewisse Spaltpilze; daher der starke Geruch nach Ammoniak bezw. kohlensaurem Ammon in Bedürfnisaustalten, Viehställen etc.

Wie alle Amide, so wird auch der Harnstoff als Karbamid durch salpetrige Säure in Kohlensäure und freies Stickstoffgas zerlegt:



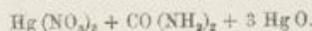
Natriumhypobromit (Brom bei Gegenwart von Alkalilauge) bewirkt dieselbe Umsetzung:



Wenn Alkali im Ueberschuss vorhanden ist, so entwickelt sich nur Stickstoffgas und kann aus dessen Raummass die Menge des zersetzten Harnstoffs berechnet werden (Verfahren von Knop-Wagner).

Der Harnstoff ist eine schwache einwerthige Base und verbindet sich durch direkte Anlagerung mit Säuren, Basen und Salzen. Harnstoffnitrat $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ ist in Wasser leicht, in Salpetersäure fast unlöslich; Harnstoffoxalat $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs besass bis jetzt grosse Wichtigkeit die Verbindung mit Merkurinitrat. Versetzt man eine verdünnte, bis 4% Harnstoff enthaltende Harnstofflösung mit verdünnter Merkurinitratlösung, so entsteht ein Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

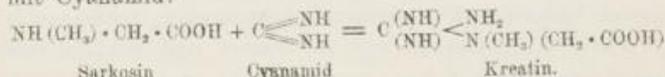


Erst wenn aller Harnstoff ausgefällt ist, wird ein herausgenommener Tropfen mit Sodalösung eine rothe Färbung oder Fällung von Merkurioxyd geben. 1 Theil Harnstoff entspricht 2 Theilen HgO . Das Verfahren ist aber mit verschiedenen Mängeln und Fehlern behaftet, weshalb jetzt die einfache Gesamtnstickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl vorgezogen wird.

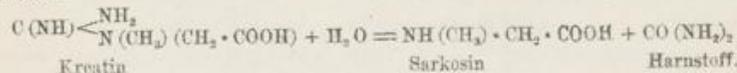
d) Kreatin $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$, leitet sich von Imidoharnstoff $\text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ oder Guanidin ab und ist als Methylguanidinessigsäure $= \text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}) \end{matrix}$ oder Methylglykocyamin aufzufassen. Es kommt vorwiegend im Muskelsaft, Fleischextrakt vor, ferner in geringerer Menge in Blut, Gehirn, Amniosflüssigkeit und Harn.

Man befreit Fleischsaft durch Kochen von Eiweiss, durch Fällern mit Bleiacetat (oder Barytwasser) von Sulfaten und Phosphaten, entfernt Blei durch Schwefelwasserstoff bezw. Baryumhydroxyd durch Kohlensäure, filtrirt, dampft ein und lässt an einem kühlen Ort stehen. Hierbei krystallisirt Kreatin aus.

Künstlich erhält man das Kreatin durch Erhitzen von Methylamidoessigsäure (Sarkosin) mit Cyanamid:



Beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd zerfällt das Kreatin wieder in Sarkosin und Harnstoff:



Das Kreatin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in farblosen, rhombischen Säulen, löst sich bei Zimmertemperatur in 74 Theilen Wasser und 9419 Theilen absolutem Alkohol, in der Wärme löst sich mehr; in Aether ist es unlöslich. Durch Erhitzen mit verd. Säuren geht es unter Wasserabspaltung über in:

e) Kreatinin $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ oder $\text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$ Glykolylmethylguanidin oder Methylglykocyandin, d. h. ein Methylguanidin, in welchem 2 H-Atome der Amidogruppe durch den zweiwerthigen Rest der Glykolsäure, das Glykolyl- $\text{CH}_2\text{---CO}$ -vertreten sind. Es findet sich vorwiegend im ermüdeten Muskel, ferner in geringer Menge im Blut und Harn und dann auch neben Kreatin im Fleischextrakt. Ohne Zweifel nimmt es überall seine Entstehung aus dem Kreatin durch Wasserentziehung.

Umgekehrt kann es durch Erwärmen mit Basen unter Wasseraufnahme wieder in Kreatin übergeführt werden. Das Kreatin bildet farblose, neutrale Prismen, löst sich bei 16° in 11,5 Theilen Wasser und 10,2 Theilen absol. Alkohol; es verbindet sich mit Säuren und Basen.

Kennzeichnend ist das Kreatininzinkchlorid $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$, welches sich bildet, wenn man eine Lösung des Kreatinins mit alkoholischer Chlorzinklösung versetzt. Der krystallinische Niederschlag giebt sich mikroskopisch zu erkennen.

Versetzt man ferner eine Kreatininlösung mit frisch bereiteter Lösung von Nitroprussidnatrium und setzt einige Tropfen Natronlauge zu, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend tiefroth bis rubinroth, wird dann strohgelb; nach Ansäuern mit Eisessig und nach längerem Erhitzen wird die Lösung grün und setzt nach längerem Stehen Berlinerblau ab.

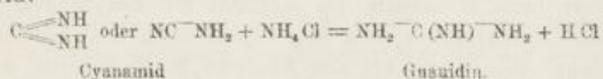
f) Karnin $C_5H_2(NH_3)_2N_4O_3 = 1, 3$ -Dimethylharnsäure oder 2, 6, 8-Trioxo-, 1, 3-Dimethylpurin; seine Zugehörigkeit zu dieser Gruppe ist auch dadurch begründet, dass es durch Oxydationsmittel in Hypoxanthin übergeführt werden kann. Es kommt in Froschmuskeln und Fischfleisch vor und ist zuerst im amerikanischen Fleisch-extrakt gefunden.

Der mit Wasser verdünnte Fleischextrakt wird zuerst mit Barytwasser, das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt, der Bleiniederschlag mit Essig ausgekocht, heiss filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, das Filtrat hiervon eingedunstet und mit Silbernitrat gefällt. Der gewaschene, weder in Ammoniak noch in Salpetersäure lösliche Niederschlag wird mit Ammoniak von Chlorsilber befreit, das Karninsilberoxyd in heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt etc.

Das Karnin ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Wasser.

Das Karnin giebt die sog. Weidel'sche Xanthinreaktion (S. 61).

g) Guanidin $CH_2N_3 =$ Imidoharnstoff $NH_2-C(NH)-NH_2$. Es entsteht bei der Oxydation des Guanins, ferner synthetisch durch Erhitzen von Cyanamid mit Ammoniumchlorid:



Das Guanidin kommt aber auch nach E. Schulze in den Pflanzen, besonders in den etiolirten Wickenkeimlingen¹⁾ natürlich vor und ist eine starke, einwerthige Base, welche sich direkt mit Säuren verbindet. Es bildet farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle.

Das Methylguanidin $NH_2-C(NH)-NH(CH_3)$ wird beim Kochen einer Kreatininlösung mit Quecksilberoxyd oder Bleisuperoxyd etc. erhalten; es gehört zu den Ptoomainen, findet sich in den Cholerabacillen-Kulturen, sowie nach L. Brieger (vergl. weiter unten S. 83) im faulen Fleisch und bildet giftige, zerfliessliche Krystalle.

5. Die durch Säuren und Enzyme entstehenden Hexonbasen.

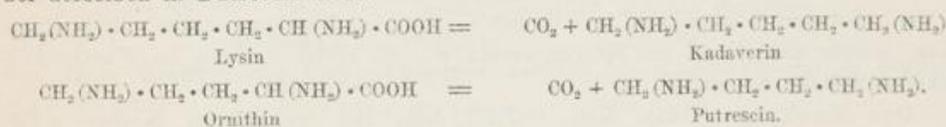
Bei der Zersetzung der Proteinstoffe, welche wie die durch Säuren, Verdauungsfermente bezw. Fäulniss auf Hydrolyse beruhen, bilden sich stets verschiedene Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff; A. Kossel hat daher für diese Verbindungen den allgemeinen Namen „Hexone“ eingeführt und versteht darunter ausser den Basen auch das Leucin; mit „Hexonbasen“ dagegen bezeichnet derselbe insonderheit die bei der Hydrolyse der Protamine entstehenden 3 Basen: Lysin, Arginin und

¹⁾ Ueber die Gewinnung des Guanidins aus Wickenkeimlingen vergl. E. Schulze: Zeitschr. f. Physiol. Chemie 1893, 17, 193 u. Landw. Versuchsstationen 1893, 46, 65.

Histidin. Um die Erforschung dieser Verbindungen haben sich vorwiegend verdient gemacht: E. Drechsel¹⁾, S. H. Hedin²⁾, A. Kossel³⁾ und seine Schüler, sowie E. Schulze⁴⁾ und seine Schüler, ferner auch W. C. Gulewitsch⁵⁾ u. A.

a) Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$, wahrscheinlich nach Henderson⁶⁾ α, ϵ -Diamidokapronsäure $CH_2(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$. Es ist zuerst von E. Drechsel und seinen Schülern bei der Spaltung verschiedener Proteinstoffe und Albuminoide durch Säuren (bezw. Salzsäure und Zinnchlorür) in der Siedehitze erhalten worden, entsteht auch bei der tryptischen, nicht aber bei der peptischen Verdauung der Proteinstoffe, ferner nach A. Kossel bei der Spaltung der Protamine. Die bis jetzt auf verschiedene Weise dargestellten Lysine haben sich als gleich erwiesen. Das Lysin ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert nicht; es ist rechtsdrehend, wird aber durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150° optisch inaktiv. Mit Platinchlorid giebt es ein durch Alkohol fällbares Chloroplatinat $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 + C_2H_5OH$, mit Silbernitrat zwei Verbindungen, eine von der Zusammensetzung $C_6H_{14}N_2O_2 + AgNO_3$, eine andere von der Zusammensetzung $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$ (Hedin), dagegen giebt es keine in Natronlauge unlösliche Silberverbindung (Kossel). Nach Drechsel liefert es mit Benzoylchlorid und Alkali eine gepaarte Säure, die Lysursäure $C_6H_{12}N_2(C_7H_5O_2)_2O_2$, welche der Ornithursäure $C_5H_{10}N_2(C_7H_5O_2)_2O_2$ homolog ist, und beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf $140-150^\circ$ in Benzoësäure und Lysin zerfällt. Man stellt erst das saure Baryumsalz her und kann dann die Lysursäure zur Abscheidung des Lysins benutzen.

Das dem Lysin homologe Ornithin $C_5H_{12}N_2O_2$, wahrscheinlich nach A. Ellinger⁷⁾ α, δ -Diamidovaleriansäure $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ wird nach Jaffe⁸⁾ durch Spaltung der Ornithursäure mit Salzsäure wie oben Lysin erhalten und entsteht nach E. Schulze auch wahrscheinlich bei der Spaltung aller Proteinstoffe, ferner beim Behandeln des Arginins mit Barythydrat neben Harnstoff (vergl. unten). Die Ornithursäure wird von Vögeln nach Einverleibung von Benzoësäure ausgeschieden. Wie Lysin bei der Fäulnis in Kadaverin, so geht Ornithin bei derselben in Putrescin über:



Kadaverin und Putrescin stehen zu den Pyridinabkömmlingen in Beziehung, die also aus Proteinstoffen entstehen können, ohne dass der Pyridinkern in den Proteinstoffen enthalten ist.

Eine weitere niedere Homologe, die Diamidoessigsäure $CH(NH_2)_2COOH$ ist von Drechsel ebenfalls bei der Spaltung der Proteinstoffe durch Salzsäure und

¹⁾ Du Bois Reymond's Archiv f. Physiol. 1891, 248 u. Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1890, 23, 3096; 1891, 24, 418; 1892, 25, 2455 u. 1895, 28, 3189.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 1895, 21, 297.

³⁾ Ebendort 1898, 25, 165, 551; 1898, 26, 586; 1899, 28, 382.

⁴⁾ Ebendort 1897, 24, 276; 1898, 25, 360; 1898, 26, 1; 1899, 28, 459, 465.

⁵⁾ Ebendort 1899, 27, 178, 368.

⁶⁾ Ebendort 1900, 29, 320.

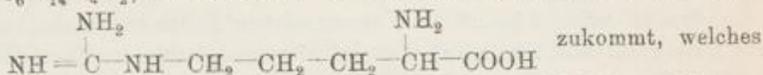
⁷⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1877, 10, 1925; 1878, 11, 406; ferner E. Schulze ebendort 1897, 30, 2879.

⁸⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 1900, 29, 334.

Zinnchlorür erhalten und kann aus der in Alkohol unlöslichen Monobenzoylverbindung gewonnen werden.

b) Lysatin und Lysatinin, entweder von der Formel $C_6H_{13}N_3O_2$ oder $C_6H_{11}N_3O + H_2O$, also entweder dem Kreatin $C_4H_9N_3O_2$ oder dem Kreatinin $C_4H_7N_3O_2$ homolog, weshalb dafür die Bezeichnungen Lysatin und Lysatinin gewählt worden sind. Diese Base entsteht unter denselben Verhältnissen wie das Lysin und scheint nach Hedin ein Gemenge von Lysin und Arginin zu sein. Sie giebt mit Silbernitrat ein in Wasser lösliches, in Alkohol-Aether unlösliches Doppelsalz von der Formel $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$, und liefert mit Barythydrat Harnstoff.

c) Arginin $C_6H_{14}N_4O_2$, welchem nach E. Schulze wahrscheinlich die Konstitutionsformel:



also in seiner Struktur dem Glykooyamin bzw. dem Kreatin ähnlich ist. Hieraus erklärt sich auch die Bildung von Harnstoff und Ornithin beim Behandeln der Base mit Barythydrat:



Das Arginin wurde zuerst von E. Schulze und seinen Schülern in etiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen, ferner besonders reichlich (bis 10%) bei der Zersetzung der in den Koniferensamen vorkommenden Proteinstoffe durch Salzsäure nachgewiesen; Hedin fand bei der Spaltung von Hornsubstanz 2,25%, von Leim 2,6%, Konglutin 2,75%, Eigelbalbumin 2,3%, Eiweissalbumin und Kasein je 0,8% Arginin; Kossel und seine Schüler wiesen dasselbe sowohl unter den Erzeugnissen der tryptischen Verdauung wie bei der Spaltung der Protamine (Häringssperma) nach; es findet sich in kleiner Menge in den Wurzeln von *Brassica rapa*, *Helianthus tuberosus*, *Ptelea trifoliata* und im Runkelrübensaft. Die aus thierischen und pflanzlichen Proteinstoffen gewonnenen Arginine haben sich als gleich erwiesen; dagegen zeigt das im Stoffwechsel der Pflanzen gebildete Arginin von dem bei der Proteinspaltung erhaltenen insofern einen Unterschied, als ersteres durch Merkuronitrat gefällt, letzteres nicht gefällt wird; E. Schulze glaubt dieses verschiedene Verhalten jedoch auf eine geringe Beimengung des Pflanzenarginins zurückführen zu müssen.

Das Arginin ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, schmeckt schwach bitterlich, ist nicht giftig, reagirt stark alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an und fällt Oxyde aus den Lösungen der Salze der Schwermetalle (Gulewitsch). Es krystallisirt aus einer zum Syrup eingedickten wässerigen Lösung in rosettenförmigen Drusen von rechtwinkeligen oder zugespitzten Tafeln und dünnen Prismen. Mit Säuren giebt das Arginin krystallisirende Verbindungen z. B. das Arginiinchlorid $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$, das Argininnitrat $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ und $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot 2HNO_3$, das Argininsulfat $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot H_2SO_4$, welche mehr oder weniger löslich in Wasser, dagegen in 85%-igem Alkohol unlöslich sind und polarisirtes Licht nach rechts drehen. Durch Kochen von Argininnitrat mit Kupferkarbonat bildet sich Argininkupfernitrat $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, durch Kochen von Argininsulfat mit Kupferhydroxyd Argininkupfersulfat $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot CuSO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Mit Silbernitrat bildet das Arginin mehrere Doppelsalze; das schwer löslichste, das basische Silbersalz $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, erhält man bei langsamer Krystallisation der Fällungen von Arginin-

lösungen mit Silbernitrat oder durch Versetzen einer Lösung des sauren Salzes $C_6H_{14}N_4O_3 \cdot HNO_3 + AgNO_3$ mit Barythydrat. Auch das Argininsilber, in Prismen krystallisirend, zieht Kohlensäure aus der Luft an und dreht polarisirtes Licht nach rechts; es beträgt nämlich $[\alpha]_{D}^{20}$ ebenso wie beim Argininnitrat $+ 9,61^\circ$.

Wahrscheinlich sind die einzelnen Arginine je nach dem Ursprung etwas verschieden.

d) Histidin $C_6H_9N_3O_2$. Dasselbe ist zuerst von A. Kossel bei der Spaltung der Protamine (des Sturins S. 19) durch Säuren nachgewiesen, dann auch von Hedin unter den Spaltungserzeugnissen der Proteinstoffe und von Kutscher unter den bei der tryptischen Verdauung entstehenden aufgefunden.

Das Histidin ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Es krystallisirt in nadel- und tafelförmigen farblosen Krystallen und ist optisch aktiv. Auch das Nitrat $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HNO_3$ sowie das Dichlorid $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HCl$ liefern kennzeichnende Krystalle und drehen polarisirtes Licht nach rechts.

Gegen Silbernitrat verhält sich das Histidin im allgemeinen wie Arginin; die wässrige Lösung wird von Silbernitrat allein nicht gefällt, wenn man aber vorsichtig etwas Ammoniak bezw. Alkali zusetzt, entsteht ein Niederschlag, der bei Histidin amorph ist und sich im Ueberschuss von Ammoniak löst.

Zur Trennung der drei Hexonbasen benutzt A. Kossel einerseits die Eigenschaft des Histidins, dass dessen kohlen-saures Salz mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag erzeugt, die Salze von Arginin und Lysin dagegen nicht; andererseits trennt er Arginin und Lysin durch Fällen mit Silbersulfat und Baryumhydroxyd, wodurch Arginin gefällt wird, Lysin dagegen nicht.

Die schwefelsaure Lösung (vom Kochen der Proteinstoffe oder Protamine mit Schwefelsäure her-rührend) wird durch Barytwasser von Schwefelsäure und durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssig zugesetzten Aetz-baryt befreit, nach dem Kochen filtrirt, eingeeengt und die eingeengte Flüssigkeit mit einer konc. wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, bis blaues Lackmus durch dieselbe roth gefärbt wird. Der ausgewaschene Niederschlag von Histidinquecksilberchlorid wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelquecksilber abfiltrirt und durch Eindampfen des Filtrats das Histidin gewonnen. Das Filtrat vom Quecksilberchlorid-Niederschlag wird mit einer genügenden Menge Silbersulfat — ein Theil dient zur Fällung des Chlors — und darauf mit einem Ueberschuss von Aetz-baryt versetzt. Der Gesamt-Silberniederschlag (Chlorsilber, Baryumsulfat und Argininsilbersulfat) wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat auf Arginin verarbeitet. In dem Filtrat vom Gesamt-Silberniederschlag befindet sich das Lysin; das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert, erwärmt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom Baryumsulfat und Silbersulfid abfiltrirt, die überschüssige Schwefelsäure durch Baryt genau ausgefällt etc. und das Filtrat zur Krystallisation des Lysins eingedampft.

Zur quantitativen Bestimmung der Basen kann in bestimmten Antheilen der jedesmaligen Lösungen der Stickstoff nach Kjeldahl¹⁾ bestimmt werden.

Die Fällung des Histidins ist aber nach weiteren Untersuchungen von A. Kossel²⁾ keine vollständige. Er hat daher das erste Verfahren in der Weise abgeändert, dass er zu der saueren Lösung der Basen, welche gleichzeitig einen Ueberschuss von Silbernitrat enthält, vorsichtig Barytwasser hinzusetzt und dadurch zuerst das Histidinsilber ausfällt. Nachdem die Ausscheidung des letzteren beendet ist³⁾, wird Barytwasser im Ueberschuss zugesetzt und das Argininsilber gefällt. Das Filtrat hiervon wird durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit, der Niederschlag mehrmals ausgekocht, die Lösung eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Phosphorwolframsäure das Lysin

¹⁾ Vergl. weiter A. Kossel: Zeitschr. f. physiol. Chemie 1898, 25, 165.

²⁾ Ebendort 1900, 31, 165.

³⁾ Die völlige Ausfällung des Histidins wird durch Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung geprüft, wodurch kein Niederschlag mehr entstehen darf.

gefällt. Dieser Niederschlag wird mit Baryumhydroxyd zerlegt, das Filtrat durch Kohlensäure von überschüssigem Baryumhydroxyd befreit, das Filtrat vom Baryumkarbonat eingedampft, der Rückstand mit Alkohol angerührt und so lange mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure gefällt, als noch ein Niederschlag entsteht; ein Ueberschuss von Pikrinsäure ist zu vermeiden.

Bezüglich der näheren Ausführung dieses Trennungsverfahrens vergl. die Quelle.

6. Amidoverbindungen.

Ausser den vorstehenden basischen Spaltungsstoffen, die als Diamido- oder Diaminoverbindungen aufgefasst werden können, giebt es noch mehrere Monoamidoverbindungen, welche regelmässig bei der Spaltung der Proteinstoffe neben den ersteren in grösserer oder geringerer Menge auftreten, daher auch häufig als solche in Thier- und Pflanzenzellen bezw. -Säften vorkommen. Es sind dieses die Monoamido- oder Monoaminoverbindungen a) der aliphatischen Reihe: Leucin, Asparagin- und Glutaminsäure, b) der aromatischen (homocyclischen) Reihe: Tyrosin, Phenylamidopropionsäure und Skaltoamidoessigsäure und vielleicht noch diese oder jene Verbindung in geringerer Menge. Die Monoamidoverbindungen unterscheiden sich dadurch vorwiegend von den Diamido- oder basischen Verbindungen, dass sie nicht wie letztere von Phosphorwolframsäure gefällt werden und giebt dieses Reagens ein allgemeines Mittel zu der Trennung der beiden Gruppen ab.

a) Amide der aliphatischen Reihe.

α) Leucin, Amidokapronsäure $C_6H_{19}(NH_2) \cdot COOH$ oder richtiger α -Amidoisobutylessigsäure $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2) \cdot COOH$. Dasselbe bildet sich neben Tyrosin aus den Proteinstoffen sowohl bei deren Spaltung durch Kochen mit Säuren und Alkalien (wie durch Schmelzen mit Alkalien), als auch bei der Spaltung durch Trypsinverdauung und Fäulniss. Man findet es neben Tyrosin, also stets unter den Spaltungserzeugnissen der Proteinstoffe, und lässt sich aus dem Grunde, wenn die beiden Stoffe in Organen oder Säften angetroffen werden, schwer entscheiden, ob sie regelrechte natürliche Bestandtheile derselben sind oder von der Zersetzung der Proteinstoffe herrühren. Als natürlich und regelrecht wird angesehen sein Vorkommen in Pankreas, Leber, Nieren, Milz, Thymus- und Lymphdrüsen, Speichel- und Schilddrüse, in den Evertebraten etc. Sein Vorkommen in vielen Pflanzensäften, besonders in Keimlingen, ferner im Schmutz der Wolle und der Haut beim Menschen — daher der übele Geruch des Fusschweisses — muss wohl Umsetzungsvorgängen von Proteinstoffen zugeschrieben werden, ebenso sein Auftreten in Blut, Eiter und Harn unter pathologischen Verhältnissen.

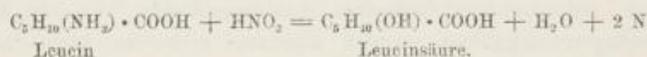
Das Leucin krystallisirt in glänzenden, weissen, ausserordentlich dünnen Blättchen; in weniger reinem Zustande bildet es runde Knollen oder Kugeln. Letztere lösen sich leicht in Wasser und Alkohol; das reine, wie das inaktive Leucin ist dagegen schwer löslich. Von Alkalien und Säuren wird das Leucin leicht gelöst.

Wird das salzsaure Leucin mit Alkohol, der 3—4% Salzsäure enthält, gekocht, so entsteht der salzsaure Leucinäthylester, der in langen, schmalen Prismen krystallisirt und bei 134° schmilzt. Das Leucin selbst schmilzt bei 170° und sublimirt bei langsamem Erhitzen in weissen wolligen Flocken.

Das Leucin löst Kupferhydroxyd auf, ohne es beim Kochen zu reduciren. Die wässrige Lösung wird im allgemeinen von Metalloxyden nicht gefällt. Versetzt man aber eine siedend heisse Lösung des Leucins mit einer siedend heissen Lösung von Kupferacetat, so entsteht eine Fällung von Leucinkupfer — löslich in 3045 Thln. kalten Wassers —, welches daher zur Abscheidung des Leucins dienen kann. Ebenso erhält man Leucinblei in glänzenden Krystallblättchen, wenn man eine Lösung von Leucin mit Bleiacetat kocht und vorsichtig zu der heissen Lösung Ammoniak setzt. Verdampft

man nach Scherer Leucin mit Salpetersäure vorsichtig auf einem Platinblech zur Trockne, so erhält man einen ungefärbten Rückstand, der mit einigen Tropfen Natronlauge erwärmt gelb bis braun wird und bei weiterem Verdampfen einen ölartigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet.

Beim Erhitzen des Leucins für sich allein entweicht Kohlensäure, Ammoniak und Amylamin; beim Erhitzen mit Alkali und bei der Fäulnis liefert es Ammoniak und Valeriansäure. Bei der Oxydation gehen die Leucine in die Oxy Säuren (Leucinsäuren) über. Mit salpetriger Säure giebt Leucin freies Stickstoffgas und Leucinsäure:



Die auf verschiedene Weise erhaltenen Leucine verhalten sich auch optisch verschieden. Das bei der Trypsinverdauung und Spaltung der Proteinstoffe durch Salzsäure entstehende Leucin scheint regelmässig rechtsdrehend zu sein; die spec. Drehung der salzsauren Lösung $[\alpha]_D$ ist $= +17,5^\circ$. Das bei der Spaltung der Proteinstoffe mit Baryt bei 160° entstehende Leucin ist nach Schulze und Barbieri, wie ebenso das aus Isovaleraldehydammoniak und Cyanwasserstoff von Häfner synthetisch dargestellte Leucin optisch inaktiv; durch Einwirkung von *Penicillium glaucum* wird das inaktive Leucin linksdrehend.

β) Asparaginsäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ oder Amidobernsteinsäure $\text{HOOC} \cdot \text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. Sie bildet sich unter denselben Verhältnissen wie Leucin und die anderen Amidverbindungen dieser Gruppe. Sie entsteht vielfach auch aus dem weit verbreiteten Asparagin (siehe unten). Bei der Zersetzung von Eiereiweiss mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielten Hlasiwetz und Habermann 23,8%, bei der von Kasein 9,3% Asparaginsäure.

Sie krystallisirt in kleinen farblosen Prismen; ist unlöslich in absol. Alkohol. 1 Theil löst sich in 376,3 Theilen Wasser von 0° , in 222,2 Theilen von 20° , in 18,6 Theilen von 100° ; in Salzlösungen ist sie leichter löslich als in Wasser.

Die Asparaginsäure verhält sich eigenartig gegen polarisirtes Licht; in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung ist sie linksdrehend, in stark saurer Lösung rechtsdrehend. Die neutrale Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur links dreht, wird beim Erwärmen auf 75° inaktiv und bei höherer Temperatur rechtsdrehend.

Man unterscheidet wie beim Asparagin je nach der Gewinnungsweise die gewöhnliche Links-, ferner die Rechts- und die inaktive Asparaginsäure.

Man pflegt die Asparaginsäure in der Weise darzustellen, dass man die Pflanzensäfte, z. B. Rübenmelasse, erst mit Bleiessig, das Filtrat davon mit Mercuronitrat füllt und die Fällung hiervon durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Fällen der siedend heissen wässerigen Lösung mit Kupferacetat kann man die Asparaginsäure reinigen; $\text{Cu} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4 + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ist erst in 2870 Thln. kalten Wassers löslich¹⁾.

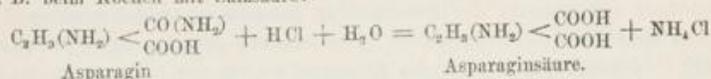
Im Anschluss hieran mag das zur Asparaginsäure in naher Beziehung stehende Asparagin erwähnt sein, welches als das Monoamid der Amidobernsteinsäure, oder Amidosuccinaminsäure $\text{HOOC} \cdot \text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$ aufzufassen ist. Es findet sich ausser in den Spargeln, wo es zuerst nachgewiesen wurde, in Kartoffeln, Rüben, Süssholz, Eibisch-, Schwarzwurzel und in vielen anderen Pflanzen; besonders ist es von E. Schulze und seinen Schülern in den Keimlingen nachgewiesen. Es ist hier ein stetiges Umsetzungserzeugniss der Proteinstoffe und kann von der wachsenden Pflanze in Proteinstoffe zurückverwandelt werden; es spielt daher im Leben der Pflanze eine wichtige Rolle.

Aus den Pflanzensäften lässt sich das Asparagin vielfach durch Dialysiren, Eindampfen und Krystallisiren gewinnen, in anderen Fällen benutzt man seine Fällbarkeit

¹⁾ Vergl. E. Schulze: Zeitschr. f. physiol. Chem. 1885, 9, 63 u. 253; 1886, 10, 134.

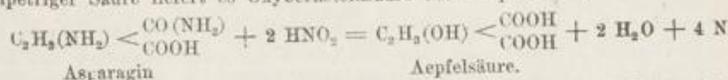
durch Merkurinitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ zur Gewinnung und Reindarstellung. Es verbindet sich mit Basen, aber auch mit Säuren und Salzen.

Durch Kochen mit Wasser, schneller unter Zusatz von Säuren und Alkalien geht es in Asparaginsäure über z. B. beim Kochen mit Salzsäure:



Destillirt man dann die Lösung mit Magnesia, so wird nur das Ammoniak des gebildeten NH_4Cl ausgetrieben und lässt sich hieraus der Säureamidstickstoff bzw. das Asparagin berechnen¹⁾.

Mit salpetriger Säure liefert es Oxybernsteinsäure oder Aepfelsäure:



Das aus den Pflanzen dargestellte Asparagin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O und bildet grosse (rechtshemiëdrische) rhombische Krystalle; 1 Thl. desselben löst sich in 105,3 Thln. Wasser bei 0° , in 28,3 Thln. bei 28° und in 1,89 Thln. bei 100° . Das wasserfreie Asparagin löst sich schwerer in Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Man unterscheidet Links-Asparagin, das eben besprochene, welches in neutraler und alkalischer Lösung linksdrehend ist, in stark saurer Lösung rechtsdrehend wird; ferner Rechts-Asparagin, welches neben Links-Asparagin in Wickenkeimlingen vorkommt und sich neben diesem aus Asparaginsäureäthylester und Ammoniak bildet, in grossen rhombischen, rechtshemiëdrischen Krystallen krystallisirt, einen süssen Geschmack hat, sonst aber mit dem Links-Asparagin gleiche Eigenschaften besitzt. Ausserdem hat man durch Erhitzen von Aminosuccinimid oder Asparaginsäureäthylester mit konz. wässrigem Ammoniak ein inaktives α -Asparagin in triklinen Tafeln dargestellt.

γ) Glutaminsäure $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4 = \text{Amidopyroweinsäure } \text{HOOC}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$. Sie tritt mehr oder weniger stets neben der Asparaginsäure sowohl bei der künstlichen Zersetzung der Proteinstoffe durch Alkalien und Säuren, als auch in den Keimlingen der Pflanzensamen sowie in Pflanzensäften (Rübensaft und Melasse auf). Bei der Zersetzung des Kaseïns mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielten Hlasiwetz und Habermann sogar 29% Glutaminsäure.

Die aus Proteinstoffen dargestellte Säure bildet rhombisch-sphenödrisch-hemiëdrische Krystalle, die bei $202-202,5^\circ$ schmelzen. Sie ist in 100 Thln. Wasser von 16° und 1500 Thln. Alkohol von 80% löslich; dagegen in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. In wässriger und saurer Lösung ist sie rechts-, in neutraler Lösung linksdrehend. Für eine 2%-ige Lösung ist $[\alpha]_D^{21} = +10,2^\circ$. Durch Erhitzen mit Barytwasser wird die Glutaminsäure optisch inaktiv, durch *Penicillium glaucum* wird sie wieder linksdrehend. Die inaktive Glutaminsäure wird aus α -Nitrosoglutarsäure erhalten. Sie krystallisirt rhombisch, ist im allgemeinen leichter löslich und schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

Die Glutaminsäure reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Beim Kochen mit Kupferhydroxyd bildet sie das blaue Kupfersalz $\text{Cu} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, welches erst in 3400 Thln. kalten Wassers löslich ist. Auch die Verbindung mit Salzsäure, das Chlorhydrat $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$, trikline Tafeln bildend, ist schwer löslich in kalter konz. Salzsäure und kann zur Gewinnung der Glutaminsäure dienen. Das Baryumsalz $\text{Ba} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ bildet eigenartige wawellitartige Nadelgruppen.

In derselben Beziehung wie zu der Asparaginsäure das Asparagin steht zu der Glutaminsäure das Glutamin $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ d. h. Glutaminsäureamid $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$. Es ist der ständige Begleiter des Asparagins in den Pflanzen bzw. Pflanzensäften, und verhält sich auch sonst wie dieses. Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Glutaminsäure und Ammoniak.

¹⁾ Vergl. d. Verf.'s: Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe. Berlin 1898. 2. Aufl., 198.

Das Glutamin krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, ist löslich in 25 Thln. Wasser von 16°, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung ist optisch inaktiv, die in Schwefelsäure oder Oxalsäure schwach rechtsdrehend. Auch das Kupfersalz des Glutamins $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2$ ist schwer löslich.

Die Darstellung und Trennung des Glutamins von den anderen Amidverbindungen dieser Gruppe ist schwierig und nicht genau. Die allgemeine Trennungswiese ist schon unter Asparaginsäure S. 74 angegeben. Das Glutamin führt man in den Pflanzensäften etc. am besten durch Kochen mit Salzsäure in Glutaminsäure über, versetzt die Flüssigkeit dann mit Bleiacetat, filtrirt, verdunstet das Filtrat auf einen kleinen Raumtheil ein, setzt Alkohol zu und zersetzt das sich ausscheidende glutaminsaure Blei mit Schwefelwasserstoff¹⁾ etc.

Orloff²⁾ schlägt zur Trennung der Amidosäuren Nickelcarbonat vor; dasselbe soll mit Glykokoll und Alanin schwer lösliche krystallisirende Salze, mit Leucin gar keine Verbindung und mit Asparaginsäure ein leicht lösliches, nicht krystallisirendes Nickelsalz bilden.

b) Amide der aromatischen (homocyclischen) Reihe.

a) Tyrosin $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ oder p-Oxyphenylamidopropionsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{COOH}$. Es entsteht aus allen Proteinstoffen und diesen nahestehenden Verbindungen — mit Ausnahme des Leimes — unter denselben Verhältnissen wie das Leucin, welches es stets begleitet. Bei der Zersetzung von Kasein hat man 3–4%, von Hornsubstanz 1–5%, von Elastin 0,25%, Fibrin etwa 5% Tyrosin gewonnen. Es wurde zuerst bei der Zersetzung des Kaseins durch Alkali gefunden, und ist reichlich in altem Käse (*τυρός*, woher der Name) enthalten. Fertigt gebildet soll es in der Leber und in Kürbiskernen vorkommen. Künstlich wird es aus p-Amidophenylalanin $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten.

Das Tyrosin unterscheidet sich von dem Leucin durch seine schwerere Löslichkeit; es löst sich erst in 2454 Theilen Wasser von 20° und in 154 Theilen siedenden Wassers; auch in Weingeist ist es schwer löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich; aus einer ammoniakalischen alkoholischen Lösung scheidet es sich bei der spontanen Verdunstung des Ammoniaks in Krystallen aus. Das reine Tyrosin bildet farblose, seideglänzende, feine Nadeln, welche sich zuweilen zu Büscheln vereinigen. Durch diese Eigenschaften lässt sich das Tyrosin von dem Leucin trennen bzw. unterscheiden³⁾.

Das aus den Proteinstoffen durch Säuren gewonnene Tyrosin ist schwach linksdrehend, das durch Baryhydrat erhaltene optisch inaktiv. Das Tyrosin verbindet sich mit Säuren und Basen. Besonders kennzeichnend ist das Kupfersalz $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3)_2$, welches durch Kochen von Tyrosinlösungen mit Kupferhydroxyd erhalten wird, kleine dunkelblaue, monokline Prismen bildet und erst in 1230 Thln. kalten Wassers löslich ist. Zum qualitativen Nachweis des Tyrosins dienen 1. Piria's Reaktion: Man stellt durch Lösen von Tyrosin in konc. Schwefelsäure unter Erwärmen Tyrosinschwefelsäure her, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Baryumcarbonat und filtrirt. Das Filtrat giebt mit Eisenchlorid bei Anwesenheit von Tyrosin, wenn keine freie Schwefelsäure vorhanden ist und nicht zu viel Eisenchlorid zugesetzt wird, eine schöne violette Farbe. 2. Hoffmann's Reaktion: Man übergießt in einem Reagenzrohre eine kleine Menge Tyrosin mit etwas Wasser, setzt einige Tropfen Millon'sches Reagens zu und kocht einige Zeit; die Flüssigkeit färbt sich erst schön roth

¹⁾ Vergl. auch hier E. Schulze an angegebener Stelle u. Journ. f. prakt. Chem. 1885, [N. F.] 31, 1433, ferner Zeitschr. f. analyt. Chem. 1883, 22, 325 u. Landw. Versuchsstationen 1887, 33, 89.

²⁾ Centralbl. f. d. medic. Wissenschaften 1897, 642.

³⁾ Vergl. E. Schulze: Journ. f. prakt. Chemie 1885, [N. F.] 32, 453; ferner Hlasiwetz und Habermann: Ann. d. Chem. u. Pharm. 169, 160; ferner E. Salkowski: Praktikum d. physiol. u. pathol. Chemie. Berlin 1893, 182, 286 u. s. f.

und giebt dann einen rothen Niederschlag. Man kann auch erst Merkurinitrat zusetzen, zum Sieden erhitzen und dann Salpetersäure zufügen, die etwas salpetrige Säure enthält. 3. Scherer's Reaktion: Beim vorsichtigen Verdampfen von Tyrosin mit Salpetersäure auf Platinblech verbleibt ein schön gelber Fleck (Nitrotyrosinnitrat), welcher mit Natronlauge eine tief rothgelbe Farbe annimmt. (Eine ähnliche Reaktion geben aber mehrere andere Stoffe).

β) Phenylamidopropionsäure $C_9H_{11}NO_2$, Amidohydrozimmtsäure oder auch Phenylalanin genannt, von der man zwei Homologen unterscheidet: Die Phenyl- α -amidopropionsäure $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ und die Phenyl- β -amidopropionsäure $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-COOH$. Die bei der Zersetzung der Proteinstoffe durch Säuren, Alkalien, Enzyme, Fäulniss wie bei der Keimung entstehende Phenylamidopropionsäure ist in den meisten Fällen mit der α -Modifikation übereinstimmend, die synthetisch aus der α -Amidozimmtsäure $C_6H_5-CH=C(NH_2)-COOH$ durch Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure erhalten wird.

Aus Keimlingen erhält man sie in der Weise, dass man die Achsenorgane mit 90 %-igem Weingeist auszieht, den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, die Lösung mit Bleiessig fällt, filtrirt, das Filtrat nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff eindunstet und krystallisiren lässt; das mit auskrystallisirende Asparagin trennt man von der Phenylamidopropionsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Weingeist, wobei etwas Asparagin ungelöst bleibt. Durch Sättigen der wässrigen Lösung der Phenylamidopropionsäure mit Kupferhydroxyd erhält man in Wasser unlösliches, blasblaue Schuppen bildendes Kupfersalz $Cu(C_9H_9NO_2)_2$, aus welchem sich durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Säure rein darstellen lässt.

Aus konc. warmen Lösungen krystallisirt die Phenylamidopropionsäure in Blättchen, aus verdünnten in feinen Nadeln; sie schmilzt bei 263—265° unter starker Gasentwicklung, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, wenig in Weingeist. Durch Chromsäuregemisch liefert sie Benzoesäure C_6H_5-COOH , bei der weiteren Fäulniss α -Tolylsäure $C_6H_4-CH_2-COOH$.

γ) Skatolamidoessigsäure oder Methyldolamidoessigsäure

$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix} > C \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$; sie entsteht neben Skatol $C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix} > CH$ und Skatolkarbonsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix} > C \cdot COOH$ aus Proteinstoffen bei der Fäulniss und unter denselben Bedingungen, unter denen Phenylamidopropionsäure gebildet wird.

Die Skatoleessigsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix} > C \cdot CH_2 \cdot COOH$ ist von Nencki in den vom Rauschbrandbacillus bei Abschluss von Sauerstoff gebildeten Erzeugnissen entdeckt worden. Nach E. Salkowski¹⁾ bildet sich dieselbe aber auch zuweilen an Stelle der gewöhnlich entstehenden Skatolkarbonsäure bei der Fäulniss des Fibrins. Sie ist demnach nicht ausschliesslich ein Erzeugniss anaërober Bakterien. Kennzeichnend für die bei 133—134° schmelzende Säure ist, wie Nencki beobachtet hat, die Reaktion mit Kaliumnitrit und Essigsäure, welche Reagentien zur Bildung einer unlöslichen gelben, krystallisirenden Nitroverbindung Veranlassung geben.

Man hat auch mehrfach das Mengenverhältniss ermittelt, in welchem die vorstehenden Diamido- und Monamino-Verbindungen, ferner Hexonbasen und Harnstoff aus den einzelnen Proteinstoffen entstehen.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 1899, 27, 302; vergl. auch Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 1900, 3, 243.

So fand H. Ritthausen¹⁾ bei der Zersetzung:

		Glutaminsäure	Asparaginsäure
		%	%
Pflanzenkaseïne (in der früheren Be- deutung)	Legumin	1,5	3,6
	Conglutin	4,0	2,0
	Glutenkaseïn	5,3	0,3
Kleber- Proteinstoffe	Ein Gemisch der in Alkohol löslichen Pro- teinstoffe des Klebers	8,8	1,1
	Macedin	25,0	Nicht bestimmt
	Maisfibrin	10,0	1,4

Die Kleber-Proteinstoffe liefern daher erheblich mehr Glutaminsäure als die Pflanzenkaseïne.

Milchkaseïn liefert nach Hlasiwetz und Habermann²⁾ durch Zersetzung mit Zinnchlorür und Salzsäure 29% Glutaminsäure.

U. Kreuzler¹⁾ fand unter den Zersetzungserzeugnissen der Samen-Proteinstoffe 2–3% Tyrosin und 5–12% Leucin; Hlasiwetz und Habermann bei Legumin und Pflanzenalbumin 17–18% Leucin, bei Milchkaseïn und Eialbumin dagegen 19–23%.

F. Cohn³⁾ und W. Hausmann⁴⁾ haben diese Verhältnisse noch genauer und unter Berücksichtigung auch der Diamine ermittelt, indem sie die Proteinstoffe mit siedender Salzsäure spalteten. Hausmann unterscheidet zwischen drei Stickstoffformen in den Spaltungstoffen, nämlich 1. Amidstickstoff, abdestillierbar durch Magnesia, 2. Diaminostickstoff, fällbar durch Phosphorwolframsäure, 3. Monaminostickstoff, weder austreibbar durch Ammoniak noch fällbar durch Phosphorwolframsäure (nach Kjeldahl bestimmt).

Er fand auf diese Weise:

	Amid- stickstoff	Diamino- stickstoff	Monamino- stickstoff	Stickstoff im Ganzen gefunden statt 100
	%	%	%	%
Eialbumin, krystallisiertes,	8,53	21,33	67,80	97,66
Serumalbumin, „	6,34	—	—	—
Serumglobulin	8,90	24,95	68,28	102,13
Kaseïn	13,37	11,71	75,98	101,06
Leim	1,61	35,83	62,56	(100)

E. Schulze fand in derselben Weise für die Proteinstoffe der Koniferensamen 10,3% Amid- und 32,8% Diaminostickstoff.

A. Kossel und F. Kutscher⁵⁾ ermittelten die Menge der bei der Spaltung entstehenden Hexonbasen und Ammoniak mit folgendem Ergebniss (S. 79 letzte Tabellen):

A. Jolles⁶⁾ hat durch Oxydation der Proteinstoffe in saurer (schwefelsaurer) Lösung allgemein Harnstoff, aber in verschiedenen Mengen und ferner neben diesem Basen-(Hexonbasen-)Stickstoff gefunden; Ammoniak trat nur in geringen Mengen und sonstige Stickstoffverbindungen in nennenswerthen Mengen nur bei

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem., [N. F.] 3, 314.

²⁾ Ann. d. Chemie u. Pharm., 169, 50 u. 157.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 1896, 22, 153; 1898, 26, 395.

⁴⁾ Ebendort 1899, 27, 95.

⁵⁾ Ebendort 1900/01. 31, 165.

⁶⁾ Ebendort 1901, 32, 361.

Fibrin und Pflanzenvitellin auf. A. Jolles fand z. B. in Procenten des Gesamtstickstoffs gebildet:

Stickstoff in Form von:	Oxyhämoglobin	Eieralbumin krystall.	Krystall. Serum-		Kasein	Fibrin	Vitellin aus	
			Globulin	Albumin			Eigelb	Pflanzen
Harnstoff . . .	91,24 %	78,77 %	75,28 %	80,86 %	72,67 %	45,43 %	78,16 %	46,44 %
Basen	8,87 "	20,82 "	24,65 "	19,82 "	25,49 "	24,57 "	20,98 "	18,32 "

Protamin bezw. Histon	In Procenten des Gesamt-Stickstoffs gebildet				Proteinstoff	In Procenten des Gesamt-Stickstoffs gebildet			
	Histidin %	Arginin %	Lysin %	Ammoniak %		Histidin %	Arginin %	Lysin %	Ammoniak %
Salmin	0	87,8	0	0	Leim (Handelsgelatine)	wenig	16,6	5-6	1,4
Kuplein ¹⁾	0	83,5	0	0	Glutenkasein	1,9	8,7	2,5	12,5
Cyklopterin ¹⁾	0	67,7	0	?	Glutenfibrin	2,4	5,8	0	18,8
Sturin	11,8	63,5	8,4	0	Mucedin	0,7	6,0	0	20,7
Histon (Thymus)	1,8	25,2	8,0	7,5	Gliadin	1,9	5,1	0	19,5
Histon (Fischhoden)	3,3	26,9	8,5	3,3	Zein	1,4	3,8	0	13,5

Mögen vorstehenden Bestimmungen auch noch manche Ungenauigkeiten und Fehler anhaften, so lassen sie doch das mit Sicherheit erkennen, dass in der Konstitution der Proteinstoffe bezw. proteinstoffartigen Verbindungen nicht unerhebliche Verschiedenheiten herrschen.

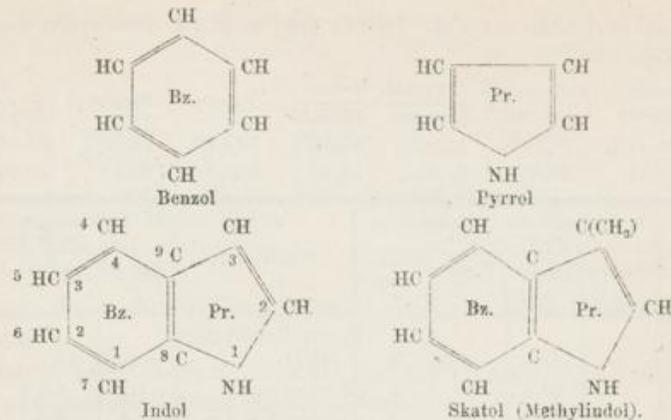
7. Die sonstigen durch Alkalien und Fäulnis aus den Proteinstoffen entstehenden Stickstoffverbindungen.

Wie durch Einwirkung von Säuren und proteolytischen Enzymen neben den vorstehenden Amidverbindungen die Hexonbasen, so entstehen durch Einwirkung von Alkalien und Fäulnis weiter: Indol, Skatol, Ptomaine, Ammoniak und mehrere stickstofffreie Säuren²⁾, wie: Essigsäure $\text{CH}_3\text{-COOH}$, Valeriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{=CH-CH}_2\text{-COOH}$, Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{:OH}$, Parakressol $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, Phenyllessigsäure (α -Toluylsäure) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Paraoxyphenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{smallmatrix}$, Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Paraoxyphenylphenylpropionsäure (Hydroparakumarsäure) $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \end{smallmatrix}$, Skatolkarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\text{-C-COOH}$, Bernsteinsäure $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Oxalsäure HOOC-COOH und Kohlensäure. Von diesen Verbindungen mögen die drei ersteren hier noch eine kurze Besprechung erfahren, die übrigen sind allgemein bekannt oder doch in jedem Lehrbuche der Chemie behandelt bezw. werden vereinzelt noch weiter unten besprochen.

a) Indol $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$; man kann dasselbe durch Aneinanderlagern oder richtiger durch Zusammenwachsen von einem Pyrrol- und Benzolkern entstanden denken:

¹⁾ Das Kuplein lieferte bei der Spaltung auch Amidovaleriansäure, das Cyklopterin neben 67,7% Arginin auch 8,3% Tyrosin.

²⁾ Ueber den Nachweis und die Trennung dieser Säuren, sowie von Indol und Skatol vergl. E. Salkowski: Praktikum d. physiol. u. pathol. Chemie. Berlin 1893, 291.



Das Indol wird durch Erhitzen vieler Indigoderivate, besonders von Oxindol, mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure, ferner durch Erhitzen von *o*-Nitrozimmsäure mit Kali und Eisentheilen erhalten etc. Es entsteht aber auch beim Schmelzen von Proteinstoffen mit Alkali und bei der Fäulniss derselben.

Man erhält es aus letzteren Umsetzungen durch Destillation derselben, Ansäuern des Destillates mit Salzsäure, Ausschütteln der letzteren Lösung mit Aether; in letzteren gehen neben den organischen Säuren Indol und Skatol über; schüttelt man die Aetherlösung mit Natronlauge, so bleiben Indol und Skatol gelöst und können nach Abheben und Verdampfen des Aethers gewonnen werden.

Das Indol ist mit heissen Wasserdämpfen leicht flüchtig und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden weissen Blättchen mit 52° Schmelzpunkt; es ist schwer löslich in kaltem Wasser, dagegen leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform. Setzt man zu der Lösung desselben in Benzol eine Lösung von Pikrinsäure in Ligroin, so scheidet sich das Pikrat $\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}$ in glänzenden rothen Nadeln aus.

Vermischt man 10 ccm einer sehr verdünnten Indollösung (von 0,03—0,05 g auf 1000) mit 1 ccm Kaliumnitratlösung (von 0,02 %) und unterschichtet mit conc. Schwefelsäure, so färbt sich die Berührungsschicht prächtig purpurfarben. Die Reaction ist als „Indol- oder Cholera-roth-Reaction“ bekannt, weil Kulturen der Cholera-bacillen gleichzeitig Indol und Nitrit enthalten und diese Reaction ebenfalls geben.

Im Thierkörper wird das Indol zu Indoxyl $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ oxydirt und erscheint im Harn als indoxylschwefelsaures Kalium (Indikan) $\text{SO}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_8\text{H}_6\text{N} \\ \text{OK} \end{array} \right.$.

b) Skatol (Methylindol) $\text{C}_8\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{N}$, vergl. Konstitutionsformel oben. Es ist ein wesentlicher flüchtiger Bestandtheil des menschlichen Kothes — fehlt in dem des Hundes —, entsteht bei der Fäulniss und der Zersetzung der Proteinstoffe mit schmelzendem Kali und entsteht ferner neben Indol bei der Reduktion des Indigos mit Zinnchlorür und dann mit Zinkstaub, sowie beim Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Glycerin auf 160—200°. Das künstlich aus Indigo dargestellte und das völlig gereinigte Skatol besitzt keinen stechenden Kothgeruch, sondern ist geruchlos.

Skatol ist mit Wasserdämpfen leichter flüchtig, aber in Wasser schwerer löslich als Indol, dagegen ist es leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol; aus Ligroin unkrystallisirt, bildet es glänzende Blättchen von 95° Schmelzpunkt. Durch Vermischen der heissen wässrigen Lösungen von Skatol und Pikrinsäure bildet sich das Pikrat in rothen Nadeln. In conc. Salpetersäure löst es sich mit violetter Farbe; mit Salpetersäure und Kaliumnitrit giebt es nicht wie Indol eine Rothfärbung, sondern eine weissliche Trübung.

Das Skatol wird ebenso wie das Indol im Thierkörper oxydirt, nämlich zu Skatoxyl, welches nach Brieger als Skatoxylschwefelsaures Kalium $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{OC}_6\text{H}_4\text{N} \\ \text{OK} \end{matrix}$ im Harn erscheint.

c) Fäulnissbasen, auch Fäulniss- oder Leichenalkaloïde, Ptomaine oder Septicine genannt (Fleisch- und Wurstgift). Schon im Jahre 1856 gelang es Panum¹⁾ aus faulendem Fleisch einen Körper zu isoliren, welchen er als putrides Gift bezeichnete und welchem später von A. Schmidt²⁾ der Name „Sepsin“ beigelegt wurde.

1865 wies Marquardt³⁾ in den Eingeweiden von Leichen ein Alkaloïd nach, welches grosse Aehnlichkeit mit dem Koniin hatte, und welches er „Septicin“ nannte. Bence Jones⁴⁾ fand ein Chinin-ähnliches Alkaloïd in den Nieren. Diese Beobachtungen fanden aber erst allgemeine Beachtung durch die Untersuchungen von F. Selmi⁵⁾, welcher zeigte, dass bei der Leichenfäulniss sowohl — daher der Name Ptomaine von *τὸ πτώμα* der Leichnam — als auch bei der freiwilligen Fäulniss von Proteinstoffen unter Luftabschluss zwei Alkaloïde entstehen, von denen das eine flüchtig und nicht giftig, das andere nicht flüchtig aber giftig ist. F. Selmi machte auch auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für die gerichtlichen Untersuchungen von Leichen auf organische Gifte aufmerksam, indem diese Fäulnissbasen leicht mit den Pflanzenalkaloïden (Koniin, Morphin, Delphinin) verwechselt werden können⁶⁾.

Nach dieser Zeit hat man den alkaloïdartigen Verbindungen, welche bei der Fäulniss der Leichen wie der Proteinstoffe entstehen, eine grosse Aufmerksamkeit geschenkt.

Rörsch und Fassbender⁷⁾ sowie L. Liebermann⁸⁾ konnten die Beobachtungen von Selmi bei Leichen bestätigen. Die Leichenalkaloïde hatten die grösste Aehnlichkeit mit dem Koniin, in anderen Fällen auch mit Brucia, Strychnin und Veratrin.

L. Brieger⁹⁾, der sich neben A. Gautier¹⁰⁾ durch Untersuchungen über die Leichen- und Fäulnissalkaloïde besondere Verdienste erworben hat, konnte in menschlichen Leichentheilen nicht weniger als 30 unterschiedliche Basen, darunter sechs gut gekennzeichnete, nämlich: Cholin, Neuridin, Kadaverin, Putrescin, Saprin und Trimethylamin feststellen.

¹⁾ Virchow's Archiv 60, 328.

²⁾ Centrbl. f. d. medic. Wissenschaften 1868, 397.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1875, 14, 231.

⁴⁾ Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. 1866, 348.

⁵⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1873, 6, 142; 1878, 11, 808 u. 1838 u. Jahresbericht 1879, 832.

⁶⁾ So hatte der plötzliche Tod des Generals Gibbone 1877 Veranlassung zur Untersuchung auf Vergiftung desselben gegeben. Der Sachverständige wollte in der Leiche das in den Ritterspornarten vorkommende „Delphinin“ gefunden haben; indess erregte es das Misstrauen der Richter, dass ein so seltenes, kaum allgemein bekanntes Gift verwendet sein sollte. Es wurde daher das Obergutachten Selmi's eingeholt, und dieser fand in den Leichentheilen allerdings ein Gift, welches mit dem Delphinin die grösste Aehnlichkeit hatte, welches sich aber auch in anderen nicht vergifteten Leichen fand. In einem anderen plötzlichen Aufsehen erregenden Todesfalle war auf Vergiftung durch Morphin erkannt worden, wo ebenfalls eine Verwechslung mit den Ptomainen vorlag.

⁷⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1874, 7, 1064.

⁸⁾ Ebendort 1876, 9, 151 u. Jahresbericht 1879, 831.

⁹⁾ L. Brieger: Ueber Ptomaine I. u. II. Berlin 1885; III. 1886.

¹⁰⁾ A. Gautier: Sur les alkaloïdes dérivés de la destruction des tissus des animaux. Bull. de Facad. de médecine Paris 1886; Traité de chim. appl. à la physiologie I, 523 u. Comptes rendu 94, 1600.

Da die Leichenalkaloide sich zum Theil als giftig¹⁾ erwiesen, so lag es nahe, die durch den Genuss von fauligem Fleisch etc. häufig auftretenden Vergiftungen ebenfalls ähnlichen Stoffen zuzuschreiben und in diesen nach solchen zu suchen.

In der That hat man auch in einer Reihe von Fällen, wo Fleisch, Käse oder Wurst giftig gewirkt haben, und wo man ein bestimmtes Fleisch-, Wurst- oder Käse- etc. Gift annehmen konnte, den Ptomainen gleiche oder ähnliche basische Körper nachgewiesen.

So fanden E. und H. Salkowski²⁾ in gefaultem Fleisch und Fibrin die nicht giftige Base $C_7H_{15}NO_2$ neben mehreren von der Formel $C_nH_{3n+1}NO_2$, also von der allgemeinen Formel der Glycine.

Gautier und Etard (l. c.) erhielten bei der Fäulniss von Fischfleisch (Makrele) die Basen: Koridin $C_{10}H_{15}N$, Kollidin $C_8H_{11}N$, Hydrokollidin $C_8H_{13}N$, Parvolin $C_9H_{13}N$, und eine Base $C_{17}H_{38}N_4$.

Nach Guareschi und Mosso³⁾ bildet sich beim Faulen von Fibrin ein effüssige Base $C_{10}H_{15}N$, welche mit Platinchlorid einen fleischfarbigen, unlöslichen Niederschlag giebt.

L. Brieger (l. c.) gelang es aus fauligem Fleisch die giftige Base der Hirnsubstanz, nämlich das Neurin⁴⁾ $C_5H_{15}NO = C_3H_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (Trimethylvinylammoniumhydroxyd), ferner das dem Neurin oder Cholin $CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (Trimethoxyäthylammoniumhydroxyd) nahestehende Neuridin $C_5H_{14}N_2$ nachzuweisen, welches letztere mit dem Kadaverin isomer und in dem gewonnenen Zustande so lange giftig ist als es noch andere Fäulnisstoffe beigemischt enthält, völlig rein aber nicht giftig ist.

Auch der giftige Bestandtheil des Fliegenschwammes, das Muskarin $C_5H_{15}NO_3 = CH_2 \cdot CH(OH)_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (Oxycholin), isomer mit dem Betain, konnte unter den Basen der Fäulniss von Rind- und Fischfleisch nachgewiesen werden; eine aus faulem Käse und Leim sowie faulender Hefe gewonnene Base hatte eine dem Muskarin ähnliche Wirkung.

Die meisten Basen, die sich bei der Fäulniss von Fleisch bezw. der Leichen bilden, scheinen indess Diamine zu sein; L. Brieger und O. Bocklisch konnten u. a. folgende Basen bei der Fäulniss unterscheiden:

Methylamin $NH_2(CH_3)$, Dimethylamin $NH(CH_3)_2$, Trimethylamin $N(CH_3)_3$, Diäthylamin $NH(C_2H_5)_2$, Aethylendiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 + H_2O$
Putrescin = Tetramethylendiamin $H_2N-(CH_2)_4-NH_2$, Kadaverin (Saprin) = Pentamethylendiamin $H_2N-(CH_2)_5-NH_2$, Hexamethylendiamin $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$.

¹⁾ Die starke giftige Eigenschaft der Leichenalkaloide ist den wilden Völkern schon lange bekannt; denn die Narijeris, die Bewohner des unteren Murray in Südastralien, bestreichen ihre Waffen mit der jauchigen Masse, welche bei der Fäulniss von Leichentheilen entsteht und welche bei nur leichtem Ritzen der Haut den Tod des Feindes unter heftigen Schmerzen bewirkt.

In Bergen (Norwegen) treiben die Bewohner den Walfisch, wenn er sich der Küste nähert, in die Bucht, sperren ihn dort ein und bewerfen ihn vom Ufer oder von Känen aus mit dem sog. „Todespfeil“; wenn letzterer in grösserer Anzahl einige Zeit im Fleische des Thieres gesteckt hat, wird dieses allmählich matt und verendet alsbald. Auch diese Wirkung muss wohl auf eine Vergiftung durch Fäulnis- oder Leichenalkaloide zurückgeführt werden, weil das Blut des getödteten Thieres an Speeren anhaften bleibt und fortgesetzt mit diesem verwendet wird. (Vergl. Archiv. f. animal. Nahrungsmittelkunde 1893, 122.)

²⁾ Berichte d. chem. Gesellschaft 1883, 16, 1191.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1883, 27, 425, 28, 504.

⁴⁾ Hier liegt also die merkwürdige, wenn auch nicht alleinstehende Thatsache vor, dass ein regelmässiger Bestandtheil des Körpers wie das Neurin, nach Einnahme auf diesen selbst giftig wirkt.

Ferner wurden bei der Fäulnis noch als Basen nachgewiesen:

Gadenin $C_7H_{18}NO_2$ bei der Fäulnis verschiedener Fische und in Leichen.

Mydin $C_8H_{11}NO$ in Leichen und bei der Einwirkung von Typhusbacillen auf peptonisiertes Bluteiweiß; das Pikrat desselben $C_8H_{11}NO \cdot C_6H_5(NO_2)_3O$ bildet breite Prismen.

Mydatoxin $C_6H_{13}NO_2$ in Leichen und faulem Pferdefleisch; die Base ist stark alkalisch und giftig; das Platinsalz $(C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ hat 193° Schmelzpunkt.

Mytilotoxin $C_6H_{15}NO_2$ in den giftigen Miesmuscheln (*Mytilus edulis*); sehr stark giftig, das Goldsalz $C_6H_{15}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ bildet mikroskopische Würfel von 182° Schmelzpunkt.

Eine andere Verbindung $C_7H_{17}NO_2$ fand sich in 4 Monate altem, faulem Pferdefleisch; sie reagiert schwach sauer, war giftig; das in Wasser schwer lösliche Goldsalz $C_7H_{16}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ kristallisiert in Nadeln oder Blättchen von 176° Schmelzpunkt.

A. B. Griffiths¹⁾ fand in fauligen Sardinen die giftige, alkalisch reagierende Base $C_{11}H_{11}NO_2$, die er Sardinin nennt, und welches mit Salzsäure ein kristallinisches Chlorhydrat und auch mit Platin- und Goldchlorid kristallinische Doppelsalze bildet.

Das Mydalein (*μδαλλος* = faul) fand sich in gefaulten menschlichen Lebern und Milzen nach 3-wöchentlicher starker Fäulnis; die chemische Konstitution desselben konnte noch nicht ermittelt werden; schon 5 mg des salzsauren Mydaleins töteten eine Katze in wenigen Stunden.

In gefaultem Pferdefleisch fand Brieger auch das Methylguanidin $C(NH) \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ NH(CH_3) \end{matrix}$, welches wahrscheinlich aus dem Kreatin des Fleisches stammt und von dem 2 mg ein Meerschweinchen schon nach 20 Minuten töteten.

A. Hilger und Tamba²⁾ theilen bezüglich des Wurstgiftes mit, dass sie aus dem Magen und Darminhalt von 6 an Wurstgift verstorbenen Personen und zwar aus jeder der 6 Leichen einen Körper von zähflüssiger Konsistenz und intensivem Geruch gewannen, welcher in hohem Grade giftige, nämlich dem Curare ähnliche Wirkungen besass, d. h. Lähmung der Endigungen der muskelbewegenden Nerven und gleichzeitig Betäubung des Grosshirns bewirkte.

Tamba hat dann weiter aus Leberwürsten, die mehr oder weniger lange an der Luft aufbewahrt waren — bei frischen nur in geringer Menge —, denselben Körper, d. h. von derselben Curare-ähnlichen Wirkung dargestellt. Aus Pferdefleisch und Lebern, welche 3 Monate der freiwilligen Zersetzung überlassen waren, gewann Tamba 3 basische Körper von ölicher Beschaffenheit; eine der 3 Basen roch nikotinartig; alle drei zeigten Curare-Wirkung.

C. Vaughan³⁾ gelang es aus giftigem Käse, durch dessen Genuss etwa 300 Personen erkrankt waren, durch Ausziehen mit Alkohol und Verdampfen des letzteren bei niedriger Temperatur nadelförmige Krystalle darzustellen, welche auf der Zungenspitze eine scharfe, brennende Empfindung, Trockenheit und Konstriktion im

¹⁾ Chem. News 1893, 68, 45.

²⁾ Tagebl. d. 59. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte 1886, 204.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1886, 10, 146 u. Chem. Centrbl. 1886, 405.

Schlunde, sowie Diarrhoe hervorriefen. Der giftige Körper scheint bei 100° flüchtig zu sein. Dieser Base „Tyrotoxin“ wird die Formel $C_6H_5N_2$ beigelegt.

C. Arnold¹⁾ entnahm aus einer grossen Grube, in der an der Thierarzneischule in Hannover alle todtten Thiere aufbewahrt wurden, von zwei mindestens 8 Tage in der Grube gelegenen, stark gefaulten Hunden im ganzen 500 g Muskelfleisch und erhielt daraus 1,6 g eines flüssigen Alkaloids, das bei Kaninchen, subcutan injicirt, Starrkrampf mit darauf folgendem Tode herbeiführte. Auch bei einem zweiten Versuch erhielt er aus 500 g faulem Pferdefleisch nahezu 0,5 g derselben Substanz.

Auch bei der Fäulniss pflanzlicher Proteinstoffe entstehen die Fäulnissalkaloide. Brugnatelli und Zenoni²⁾, sowie Th. Husemann fanden ein amorphes, in Wasser unlösliches Alkaloid (Lambroso's Pellagroin?) im verschimmelten Maismehl; nach Brugnatelli theilt das Alkaloid alle chemischen und physiologischen Eigenschaften des Strychnins. A. Pochl³⁾ hat ferner bei der Fäulniss des Roggenmehles unter Einwirkung von Mutterkorn Alkaloiden nachgewiesen und ist der Ansicht dass der Ergotismus, jene Kriebelkrankheit, welche durch den Genuss von Mutterkornhaltigem Mehl hervorgerufen wird, in diesen Alkaloiden ihre Ursache hat, weil ihre äusseren Krankheitserscheinungen den durch Fäulnissalkaloide hervorgerufenen wesentlich gleichen. Da weiter die in der Lombardei, infolge des Genusses von faulem Mais beobachtete Krankheit mit dem Ergotismus vieles gemeinsam hat, so ist die Ansicht gerechtfertigt, dass auch diese Krankheit in naher Beziehung zu den Fäulnissalkaloiden steht.

Es ist schon oben (S. 46) gesagt, dass die Fäulnissalkaloide in nahe Beziehung zu den Toxproteosen gebracht werden. In der That haben manche von den pathogenen Bakterien erzeugten Umsetzungsstoffe der Proteine eine Zusammensetzung, welche der Ptomaine näher steht, als der der Proteine bzw. der zugehörigen Peptone, z. B. die beiden von L. Brieger (l. c.) gewonnenen Basen, das Typhotoxin und Tetanin.

Das Typhotoxin $C_7H_{17}NO_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Typhusbacillen auf Fleisch, ist eine starke, giftige Base, welche mit Goldchlorid die in Prismen krystallisirende Verbindung $C_7H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ von 176° Schmelzpunkt bildet.

In ähnlicher Weise entsteht das Tetanin $C_{13}H_{20}N_2O_4$ durch Behandeln von Rindfleisch mit Tetanusbacillen; es findet sich ferner in gefaulten Kadavern, ist ebenfalls eine starke, sehr giftige Base, deren Platindoppelsalz $C_{13}H_{20}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ in Blättchen krystallisirt.

A. B. Griffith⁴⁾ hat ferner aus dem Harn bei Infektionskrankheiten hierher gehörige Basen dargestellt, so das Erysipelin $C_{11}H_{13}NO_3$ bei Rotlauf (Erysipelas), das Ekzenin $C_7H_{15}NO_2$ bei Ekzem, das Pleuricin $C_5H_5N_2O_2$ bei Pleuritis-kranken, ein Ptomain $C_{15}H_{10}N_2O_6$ bei Rotzkrankheit, ein desgleichen $C_9H_9NO_4$ bei Influenza-kranken. Auch diese Basen waren giftig und theilten die allgemeinen Eigenschaften der Ptomaine.

Wie aus dieser gedrängten Uebersicht hervorgeht, ist die Natur der von Fäulniss- und pathogenen Bakterien erzeugten Gifte noch sehr wenig aufgeklärt;

¹⁾ Archiv. f. Pharm. 21, 435.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1876, 9, 1437.

³⁾ Ebendort 1883, 16, 1975.

⁴⁾ Compt. rendus 1892, 114, 1382; 1893, 115, 667; 116, 1205; 1894, 117, 744.

die in ihrer Konstitution bekannten Diamine sind meistens nicht giftig oder können doch nicht die Hauptträger der äusserst heftigen Gifte bilden; von den anderen und vielleicht giftigeren Basen ist aber die Konstitution noch garnicht bekannt.

Auch ist anzunehmen, dass sich durch die Fäulnis- wie Infektionsbakterien in derselben Weise wie bei der Darmverdauung eine Reihe von Umsetzungsstoffen bilden, die sich bis jetzt vorwiegend nur in ihren Endgliedern unterscheiden lassen, deren eigentlichen giftigen Zwischenumsetzungsstoffe, die Toxproteosen, die den ursprünglichen Proteinstoffen noch sehr nahe stehen, gar nicht bekannt sind. Auch ist fraglich, ob sich diese Stoffe, die sich unter der Hand und durch chemische Reagenzien sofort verändern, völlig rein gewinnen lassen werden. Ohne Zweifel geht der Bildung von Ptomainen wohl die Bildung von Albumosen und Peptonen und bei den pflanzlichen Nahrungsmitteln auch die Bildung von Glukose aus Stärke etc. vorher und hat bei der Entstehung der Gifte ohne Zweifel die An- und Abwesenheit von Sauerstoff eine Bedeutung. So fand H. Scholl¹⁾ bei der Bildung giftiger Proteinstoffe bei Cholera-Erkrankungen und einigen Fäulnisvorgängen:

	Anaërobiöse		Aërobiöse	
	Lebendes Protein	Todtes Protein	Lebendes Protein	Todtes Protein
Bakterien-Wachstum	üppig	spärlich	spärlich	üppig
Toxine	sehr giftig	wenig giftig	wenig	wenig

Bei Aërobiöse wachsen die Bakterien besser auf todtem als lebendem (genuinem) Protein, die Toxinabspaltung ist aber in beiden Fällen gering; bei Luftabschluss dagegen bilden sich auf genuinem Protein sehr viel und heftig wirkende Toxine.

Die giftigen Miesmuscheln²⁾ bilden sich vorwiegend in stillstehendem Wasser und lassen sich entgiften, wenn sie an Stellen, wo das Wasser ständig fliesst oder häufig wechselt, gebracht werden, eine Erscheinung, welche offenbar ebenfalls mit dem Sauerstoffgehalt des Wassers zusammenhängt. Aus dem Grunde werden gegen die Aufhebung der giftigen Wirkung der Bakteriengifte Oxydationsmittel (Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganat etc.) empfohlen.

Kobert³⁾ unterscheidet bei den Erkrankungen durch Fleisch-, Wurst- etc. Gift zweierlei Arten, nämlich:

1. Fälle, in denen unzweifelhafte Ptomainsymptome (Mydriasis, Sekretionshemmung etc.) vorhanden waren;
2. Fälle, in denen mehr die Symptome der Intestinalmykose vorherrschen, wo also die Giftbildung durch Bakterien im Körper selbst vor sich geht.

Die meisten Forscher theilen jetzt wohl die Ansicht, dass wir es hier mit mehrererlei Arten Gift zu thun haben.

Dagegen, dass nicht oder doch bei weitem nicht immer die nur zum Theil giftigen Diamine (Ptomaine) die Vergiftung verursachen, spricht auch der Umstand, dass dieselben nur im Anfange der Fäulnis auftreten, bis meistens zum 3ten Tage sich vermehren, dann aber wieder abnehmen, wenn auch geringe Mengen von Putrescin Kadaverin und Hexamethyldiamin stets vorhanden sein mögen.

Wenn man bedenkt, dass häufig nur Spuren dieser Art Gifte z. B. das blosse Ritzen der Haut durch den mit Leichenflüssigkeit bestrichenen Pfeil der wilden Volksstämme, der winzige Stich eines Insektes etc. dazu gehört, um eine starke

¹⁾ Archiv f. Hygiene 1892, 15, 172.

²⁾ Vergl. M. Wolff u. König: Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. 104, 180.

³⁾ Kobert: Kompendium d. prakt. Toxikologie 3. Aufl. 1894.

Blutvergiftung oder gar den Tod eines Menschen zu bewirken, so liegt es nahe, das eigentliche Gift in enzymartigen Verbindungen zu suchen, weil diese in geringster Menge grosse Massenzersetzungen einzuleiten im Stande sind, ohne selbst durch die Zersetzung eine Einbusse zu erfahren (vergl. S. 50 u. 52).

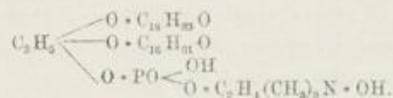
Chodunsky¹⁾ ist der Ansicht, dass die Fäulnissgifte Nitrile sind, die sich aus den Cyanabkömmlingen der Proteinstoffe bilden; so erwies sich das α -Aminopropionitril $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CN}$ als ein heftiges, der Blausäure ähnliches Gift. Diese Ansicht hat aber bis jetzt keine weiteren Vertreter gefunden.

Ueber den Nachweis und die Trennung der Fäulnissalkaloide (Ptomaine) vergl. III. Bd. unter Untersuchung von verdorbenem Fleisch.

B. Sonstige Stickstoffverbindungen des Thier- und Pflanzenreiches.

Ausser den vorstehenden theils im ursprünglichen Zustande theils als Spaltungstoffe der Proteine im Thier- und Pflanzenreich vorkommenden Stickstoffverbindungen, die sich in bestimmte Gruppen unterbringen lassen, giebt es noch verschiedene andere Stickstoffverbindungen in den Nahrungsmitteln, die zum Theil vereinzelt stehen, daher hier auch getrennt besprochen werden mögen. Hierzu gehören:

1. *Lecithin* (Protagon) $\text{C}_{44}\text{H}_{90}\text{NPO}_9$, welches als eine Glycerinphosphorsäure aufgefasst wird, worin zwei Hydroxylwasserstoffe des Glycerinrestes durch die Radikale der Fettsäuren (Oel-, Palmitin- oder Stearinsäure) und der Wasserstoff des Phosphorsäurerestes durch Cholin (Trimethyloxyäthylammoniumhydroxyd) ersetzt sind, also z. B. für das Oel-Palmitin-Lecithin:



Ebenso kennt man ein Distearin- und Dipalmitinlecithin.

Das Lecithin ist ausserordentlich weit verbreitet im Thier- wie Pflanzenreiche, besonders im Eigelb, welches nach A. Juckenack²⁾ 0,823% Lecithinphosphorsäure (entsprechend 9,35% Distearinlecithin oder 9,03% Palmitinstearinlecithin oder 9,0% Oelpalmitinstearin enthält), wovon 58,1% in Aether und 41,9% in Alkohol nach der Behandlung mit Aether löslich sind³⁾.

Ferner findet es sich im Kaviar, Gehirn, in der Retina des Ochsenauges (2–3% nach Cahn), im Blut, in der Milch (0,004% und in der Butter 0,15–0,17% nach Schmidt-Mülheim, nach Burow in der Milch 0,054%). Nicht minder weit verbreitet ist es im Pflanzenreich; E. Schulze⁴⁾ und Mitarbeiter fanden z. B. in den Samen von:

¹⁾ Chem. Centrbl. 1887, [3], 18, 119.

²⁾ Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 1899, 2, 965.

³⁾ Nach E. Schulze (Landw. Versuchsstationen 1897, 49, 203 und vorstehende Zeitschrift 1898, 1, 251) werden zur Bestimmung des Lecithins die Stoffe erst mit Aether, dann mit heissem Alkohol ausgezogen, die vereinigten Rückstände nach Zusatz von Soda und Salpeter verbrannt, im Glührückstände die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt und durch Multiplikation des gewogenen Magnesiumpyrophosphats mit 7,27 der Lecithingehalt berechnet. Der nur in Alkohol lösliche Bestandtheil des Lecithins ist wahrscheinlich an Proteinstoffe gebunden.

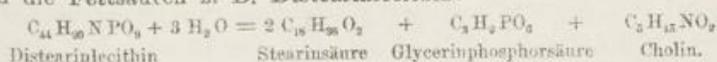
⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 1889, 13, 365 u. Landw. Versuchsstationen 1898, 49, 203. Ich habe vorwiegend nur die in letzterer Quelle angegebenen Zahlen als die richtigere berücksichtigt.

	Lecithin		Lecithin		Lecithin
Lupinen, gelbe ungeschält	1,64 %	Sojabohne	1,64 %	Mais	0,25 %
desgl., blaue geschält	2,19 "	Bohne	0,81 "	Buchweizen	0,53 "
Wicke	1,09 "	Weizen	0,43 "	Lein	0,73 "
Erbse	1,05 "	Gerste	0,47 "	Hauf	0,85 "
Linse	1,03 "	Roggen	0,57 "	Baumwollsaamen	0,94 "

Da die Oelkuchen weniger Lecithin (0,20—0,49 %) enthalten, als die Samen, so geht ein Theil desselben entweder mit ins Oel oder wird bei der Verarbeitung bezw. Aufbewahrung zersetzt.

Jul. Stocklaza¹⁾ findet das Lecithin in allen Pflanzentheilen besonders in den Keimlingen, Blättern sowie Blüthentheilen und schreibt ihm eine grosse Bedeutung im Lebensvorgang der Pflanzen zu.

Die Lecithine sind wachsartige, sehr hygroskopische Körper, in Wasser schleimig quellend und wie in Alkohol und Aether, so auch in Chloroform oder Oelen leicht löslich. Beim Behandeln mit Barytwasser zerfallen sie in Glycerinphosphorsäure, Cholin und die Fettsäuren z. B. Distearinlecithin:



Dieser Umsetzung verdankt auch wahrscheinlich das in thierischen und pflanzlichen Stoffen vorkommende Cholin zum Theil seine Entstehung.

Das Lecithin entsteht auch neben Fettsäuren und Cerebrin bei der Zersetzung des Protogons $C_{103}H_{308}N_5PO_{35}$ eines Bestandtheiles der weissen Substanz des Gehirns, welches nach Gamgee und Blankenborn folgende Elementarzusammensetzung hat: 66,39 % C, 10,69 % H, 2,39 % N, 1,09 % P und 0,51 % S.

Zu den sonstigen Umsetzungsstoffen des Protogons (durch Einwirkung von Alkalien entstehend) gehören:

Cerebrin mit	69,08 % C	11,47 % H	2,13 % N	17,32 % O
Kerasin mit	70,06 "	11,60 "	2,23 "	16,11 "
Enkephalin mit	68,40 "	11,60 "	2,09 "	16,91 "

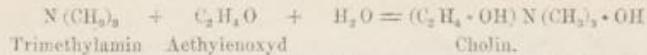
2. **Cholin** (Sinkalin, Bilinearin) $C_5H_{15}NO_2 = C_2H_4 \cdot OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ Trimethoxyäthylammoniumhydroxyd. Es kommt neben Muskarin im Fliegeschwamm sowie in anderen Schwämmen vor, ferner in 2—3 Tage alten Leichen, in Häringlake, aber besonders nach den Untersuchungen von E. Schulze²⁾ als regelmässiger Bestandtheil in einer Reihe von Samen, wie Wicke, Erbse, Hauf, Bockshorn, Areka-Nuss, Erdnuss, Linse, in verschiedenen Pilzen, Hopfen, Mutterkorn, in Baumwolle-, Buchenkern-, Kokosnuss-, Palmkern- und Sesamkuchen, in den Keimpflanzen von der Wicke, der gelben und weissen Lupine, der Sojabohne, der Gerste, dem Kürbis etc., in den Kartoffeln und Rüben.

Nach E. Schulze ist das Cholin durchweg vorgebildet in den Pflanzen enthalten, und bildet sich nicht erst durch Umsetzung des Lecithins bei seiner Gewinnung.

Aus Ochsenhirn, Eidotter, Galle wird es durch Kochen mit Baryumhydroxyd, aus dem Sinapin durch Kochen mit Alkalien gewonnen; künstlich erhält man es durch Erhitzen von Aethylenoxyd mit Trimethylamin und Wasser:

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1896, 29, 2761.

²⁾ Landw. Versuchstationen 1896, 46, 23. Hier findet sich die Gesamt-Literatur über das Vorkommen des Lecithins etc. zusammengestellt, wie auch die Verfahren über die Darstellung und Trennung des Cholins von anderen Stickstoffverbindungen.



Das Cholin bildet zerfliessliche Krystalle von stark alkalischer Reaktion, schmilzt unter Zersetzung bei 232–241°; die gut krystallisirenden Salze des Cholins sind meistens zerfliesslich; es wird allgemein als nicht giftig bezeichnet; E. Jahns¹⁾ schreibt demselben jedoch ziemlich starke Giftwirkung zu. Ueber die Trennung von ähnlichen Stickstoffkörpern vergl. E. Schulze, Ann. 2, S. 87.

3. Betaïn (Lycin, Oxynurin) $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3 = (\text{HOOC}-\text{CH})\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$ Trimethylhydroxyglykokoll. Es steht in naher Beziehung zum Cholin, indem es sich aus diesem durch Oxydation bildet; auch kommt es nach E. Schulze (l. c.) neben Cholin in den Keimlingen von Wicken, Weizen und Gerste vor; es wurde von C. Scheibler zuerst in der Zucker-(Runkel-)Rübe (zu 0,10–0,25%) bezw. in der Melasse, von Marmé und Husemann; unter dem Namen Lycin in den Stengeln und Blättern von *Lycium barbarum*, von Ritthausen im Baumwollsamene, von L. Brieger in der Miesmuschel gefunden. Letztere Untersucher nehmen an, dass das Betaïn nicht frei, sondern in festerer Verbindung, wie Cholin im Lecithin, enthalten ist, E. Schulze (l. c.) neigt jedoch der Ansicht zu, dass das Betaïn so lange als freie Base anzunehmen ist, bis der Körper, mit oder in dem es enthalten sein soll, nachgewiesen ist.

Ausser durch Oxydation des Cholins kann das Betaïn künstlich erhalten werden aus Trimethylamin und Chloressigsäure, aus Glycin, Methyljodid, Aetzkali und Holzgeist.

Es krystallisirt aus Alkohol in grossen Krystallen, die an der Luft zerfliessen und bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren; es wirkt, bis 1 g an Hunde verabreicht, nicht giftig.

Ueber die Gewinnung aus Pflanzen vergl. E. Schulze (l. c.), ferner C. Scheibler²⁾ und Liebreich³⁾.

4. Trigonellin $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, welches als das Methylbetaïn der Nikotinsäure $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{CO} \\ \text{---} \text{CH} \end{array} \\ \text{---} \text{CH} \\ \text{---} \text{CH} : \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{O}$ aufgefasst wird, wurde von E. Jahns⁴⁾ im Samen

von *Trigonella foenum graecum*, von E. Schulze (l. c.) in den Samen von Erbse und Hanf gefunden. Es ist nicht giftig.

5. Stachydrin. In *Stachys tuberosa* fand E. Schulze eine Stickstoffbase, welche in ihren Eigenschaften dem Betaïn gleicht, ohne mit demselben homolog zu sein; die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

6. Die Lupinen-Alkaloïde.⁵⁾ Ueber die Lupinen-Alkaloïde liegt eine grosse Anzahl von Untersuchungen vor und scheinen die verschiedenen Arten von Lupinen auch verschiedene Arten von Alkaloïden zu enthalten.

a) Lupanin $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$ kommt nach M. Hagen⁶⁾ in den blauen Lupinen

¹⁾ Archiv d. Pharm. 3. Folge, 25.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1869, 2, 292.

³⁾ Ebendort 1870, 3, 161.

⁴⁾ Ebendort 1885, 18, 2521; 1887, 20, 2840.

⁵⁾ Von den Pflanzen-Alkaloïden werden hier nur diejenigen besprochen, welche in den menschlichen Nahrungs- und Genussmitteln vorzukommen pflegen.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 1885, 230, 367.

(*Lupinus angustifolius*) und nach S. Shermann Davis¹⁾ und A. Soldaini²⁾ in den weissen Lupinen (*Lupinus albus*) vor.

Hagen zieht zur Gewinnung des Lupanins die mit wenig Wasser eingequollenen Samen wiederholt mit salzsäurehaltigem Alkohol aus, destillirt letzteren ab, verdampft die Auszüge im Wasserbade zur Trockne, übersättigt den Rückstand mit Kalihydrat und schüttelt mit Ligroin aus. Die Ligroinlösung wird mit Salzsäure durchgeschüttelt, der salzsaure Auszug wie vorhin verdunstet, der Rückstand mit Kalihydrat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Soldaini mischt das Lupinenmehl mit Kalk, zieht die Mischung mit Petroläther aus und behandelt die erhaltene Lösung mit Salzsäurehaltigem Wasser.

Es wird zwischen einem flüssigen und festen Lupanin unterschieden; das flüssige Lupanin krystallisirt beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure; die Krystalle sind sehr zerfliesslich und rechtsdrehend. Die Salze sind meistens weniger löslich und krystallisiren leichter als die des festen Lupanins. Das Chlorhydrat $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$ krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 132—133°; die Goldchloridverbindung $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ schmilzt bei 198—199°, ist unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol.

Das feste Lupanin ist neben dem flüssigen in den weissen Lupinen enthalten; es kann durch wenig Aether von dem löslicheren flüssigen Lupanin getrennt und aus Ligroin umkrystallisirt werden. Es bildet monokline Krystalle von 99° Schmelzpunkt, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, weniger in Benzol, fast unlöslich in Ligroin vom Siedepunkt 45—60°, schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch und ist optisch inaktiv. Das Chlorhydrat $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$ schmilzt bei 105—106°, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; das Platindoppelsalz $(C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ bildet glänzende, orangegelbe Krystalle, ebenso das Golddoppelsalz $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$, welches unter Zersetzung (wie das Platinsalz) bei 182—183° schmilzt.

b) Lupinin³⁾ $C_{21}H_{49}N_2O_2 = C_{21}H_{38}N_2(OH)_2$ in den Samen der gelben Lupinen (*Lupinus luteus*). Ueber die Feststellung der Natur der Alkaloide der gelben Lupinen sind wohl die meisten Untersuchungen angestellt, so von M. Cassola, Eichhorn, Beyer, Siewert, Wildt, E. Liebscher, C. E. Schulz, G. Baumert¹⁾ B. Scheibe⁴⁾, L. Berend⁵⁾ und K. Gerhard⁶⁾, welche beiden letzteren das Lupinin wie Lupinidin auch in der schwarzen Lupine (*Lupinus niger*) nachgewiesen haben.

Cassola und Eichhorn rechneten diese Körper unter dem Namen „Lupinin“ wegen des bitteren Geschmackes unter die Gruppe der Bitterstoffe, während Beyer und Siewert ihre Alkaloidnatur nachwiesen. Letzterer will in den Lupinenalkaloiden Konydrin und Dimethylkonydrin (die Schierlingsalkaloide), welchen nach Schulz die Formeln $C_8H_{17}NO_2$ und $C_7H_{15}NO$ zukommen, erkannt haben; G. Baumert findet jedoch durch eingehende Untersuchungen, dass die Lupinenalkaloide mit den Schier-

¹⁾ S. Shermann Davis: Inaug. Dissertation, Marburg 1896.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1893, 26, Ref. 325.

³⁾ Landw. Versuchsstationen 1882, 27, 15; 1884, 30, 295 u. 1885, 31, 139. G. Baumert giebt in diesen Abhandlungen eine übersichtliche Zusammenstellung der Literatur und Forschungsergebnisse. In Band 27, 24 u. f. bespricht er die Gewinnung und Trennung der Lupinen-Alkaloide.

⁴⁾ R. Scheibe: Krystallographische Untersuchung des Lupinins und seiner Salze. Inaug.-Dissertation, Halle 1882.

⁵⁾ L. Berend: Inaug. Dissertation, Marburg 1897.

⁶⁾ Archiv d. Pharmazie 1897, 235, 342.

lingsalkaloïden nicht in Beziehung gebracht werden dürfen, sondern als selbstständige Gruppe anzusehen sind. Für das gut krystallisirende Lupinin findet er die empirische Formel $C_{21}H_{40}N_2O_5$, welches als ein tertiäres Diamin aufzufassen ist; als ein weiteres flüssiges Alkaloïd erkannte G. Baumert das Lupinidin von der Formel $C_8H_{15}N$, welches als Monamin wahrscheinlich ein krystallisirendes Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$ bildet. Das Lupinidin ist mit dem Parakoniin, welches dem Koniin in seinen Eigenschaften sehr nahe kommt, isomer. In dem Alkaloïdgemisch von *Lupinus luteus* sind nach Baumert nur diese beiden Alkaloïde vorhanden.

Zerkleinerte Lupinenkörner wurden behufs Gewinnung der Alkaloïde 5-mal mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, die freie Salzsäure im Rückstande mit Soda abgestumpft, mit Kalihydrat alkalisch gemacht und darauf mit Petroläther ausgeschüttelt. Um aus der Lösung Fett und Farbstoff zu entfernen, wurde der Petroläther mit Salzsäure durchgeschüttelt, die wässrige Lösung der salzsauren Alkaloïde nach Abtrennung von dem Petroläther wiederum mit Soda und Kalilauge alkalisch gemacht und diese Flüssigkeit mit Aether völlig ausgeschüttelt. Nach Destillation des Aethers hinterbleiben die Alkaloïde als krystallinische Masse. Aus letzterer lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus reinem Aether das Lupinin in Krystallen des rhombischen Systems rein darstellen.

Das Lupinin schmilzt bei $67-68^\circ$, siedet im Wasserstoffstrom unzersetzt bei $255-257^\circ$, riecht fruchtartig und schmeckt stark bitter; es liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure bei 180° Anhydrolupinin $C_{21}H_{35}N_2O$ und bei 200° Dianhydrolupinin $C_{21}H_{36}N_2$.

Das salzsaure Lupinin $C_{21}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HCl$ bildet grosse rhombische Krystalle; durch Erhitzen desselben mit 3-4 Theilen Phosphorsäureanhydrid entsteht Oxylupinin $C_{21}H_{40}N_2O_5$ (ein gelbliches, unangenehm riechendes Oel). Das Platinsalz $C_{21}H_{40}N_2O_5 \cdot (HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ ist in Wasser löslich, das Goldsalz $C_{21}H_{40}N_2O_5 \cdot (HCl \cdot AuCl_3)_2$, in Nadeln krystallisirend, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

c) Lupinidin, ein Gemenge der öligen Base $C_8H_{15}N$ mit dem krystallinischen Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$ (d. h. eine Auflösung des letzteren in ersterer) verbleibt in dem flüssigen Antheil der obigen, von Lupinin befreiten Masse und kann daraus durch Umwandlung in das schwefelsaure oder jodwasserstoffsäure Salz rein gewonnen werden.

Die Base $C_8H_{15}N$ bildet ein dickflüssiges Oel, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem, riecht nach Schierling, schmeckt stark bitter, oxydirt sich rasch an der Luft und wirkt wie ein schwaches Gift, dem Kurare ähnlich.

Das Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$ ist in Wasser unlöslich, bei der Destillation des Gemisches verflüchtigt sich zuerst das wasserfreie Lupinidin; es liefert mit Säuren dieselben Salze, wie die wasserfreie Base; $C_8H_{15}N \cdot H_2SO_4$ ist in Wasser leicht, in absol. Alkohol sehr schwer löslich; $C_8H_{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2}H_2O$ bildet feine glänzende Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; das Platindoppelsalz $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, triklin krystallisirend, ist wenig löslich in Wasser, gar nicht in Alkohol.

7. *Glukoside* (stickstoffhaltige); diese sind esterartige Verbindungen, die durch Behandeln mit Säuren oder Enzymen in eine Zuckerart (meistens Glukose) in einen oder mehrere andere Körper gespalten werden (vergl. weiter unten unter Glukose bezw. Dextrose). Die meisten Glukoside sind stickstofffrei; von den stick-

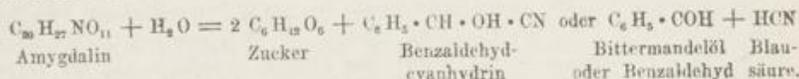
stoffhaltigen Glukosiden haben die folgenden eine Bedeutung für die Nahrungsmittelchemie:

a) Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O = C_6H_5 \cdot CH(CN)O \cdot C_{12}H_{21}O_{10}$, in den bitteren Mandeln (2,5—3,5%), in den Kernen der Aepfel (0,6%), Kirschen (0,82%), Pflaumen (0,96%), Pfirsiche (2,0—3,0%), in den Kirschlorbeerblättern, sowie zahlreichen Familien der Pomaceen, Amygdalaceen, Sorbusarten und der strauchartigen Spiraeaceen.

Behufs Darstellung werden die durch kaltes Pressen thunlichst vom Fett befreiten bitteren Mandeln zweimal mit 25%igem Alkohol ausgekocht, die Auszüge nach vollständiger Klärung filtrirt, durch Destillation von $\frac{1}{6}$ des Alkohols befreit und der Rückstand mit $\frac{1}{2}$ Vol. Aether gemischt. Hierdurch scheidet sich das Amygdalin krystallinisch aus; es wird abgepresst, mit Aether gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Es krystallisirt aus starkem Alkohol in wasserfreien, glänzend weissen Blättchen, aus wässerigen Lösungen mit 3 Mol. Wasser in durchsichtigen, rhombische Prismen.

Es löst sich in 12 Theilen kalten und in jeder Menge kochenden Wassers, in 904 Theilen kalten und 11 Theilen siedenden Alkohols von 95%, in Aether ist es unlöslich; die Lösungen drehen polarisirtes Licht nach links; es schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Von conc. Schwefelsäure wird es mit blass violetter Farbe gelöst. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure dagegen und mit einer geringen Menge Emulsin zerfällt es unter Aufnahme von Wasser nach folgender Gleichung in Glukose, Bittermandelöl und Blausäure:



Technisch wird das Bittermandelöl in der Weise hergestellt, dass man die entfetteten bitteren Mandeln in einer Destillirblase mit 80 Thln. Wasser — zur Darstellung von Bittermandelwasser mit 1 Thl. Alkohol — und 0,5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1:5) zu einer gleichmässigen Masse anrührt, 12—24 Stunden stehen lässt, darauf auf freiem Feuer oder besser mittelst gespannter Wasserdämpfe destillirt.

Dem Gehalt der Kirsch- und Pflaumenkerne an Amygdalin verdanken die Kirsch- und Zwetschenbranntwein ihren Gehalt an Blausäure.

b) Glycyrrhizin (Glycyrrhizinsäure, Süssholzzucker) $C_{44}H_{63}NO_{18}$, kommt bis 8% an Kalk und Ammoniak ($NH_4 \cdot C_{41}H_{62}NO_{18}$) gebunden in der Süssholzwurzel (*Glycyrrhiza glabra* und *echinata*), sowie in der Wurzel von *Polypodium vulgare* und *pennatifidum*, im Kraut von *Myrrhis odorata* und in der Rinde von *Chrysophyllum glycyphlaenum* vor.

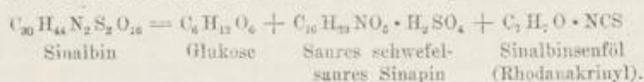
Das Glycyrrhizin verhält sich wie eine dreibasische Säure und wird wie folgt gewonnen:

Zerschnittene russische Süssholzwurzel wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Kochen von Eiweiss befreit, filtrirt, eingeengt und das Glycyrrhizin durch verdünnte Schwefelsäure (in hellgelben Flocken, die alsbald zu einer dunkelbraunen, zähen Masse zusammenfliessen) abgeschieden. Nach vollständigem Auswaschen der Schwefelsäure mit Wasser löst man die zähe Masse in verdünntem Ammoniak und verdampft die Lösung nach dem Filtriren bei mässiger Wärme zur Trockne; der zerriebene Rückstand wird mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit durchfeuchtet und bei möglichst niedriger Temperatur abernals eingetrocknet; es hinterbleibt das Glycyrrhinum ammoniacale oder Glycine ($NH_4)_3 C_{41}H_{60}NO_{18}$, welches sich leicht in Wasser und Weingeist zu einer stark süss schmeckenden Flüssigkeit löst; in absolutem Alkohol ist es schwer, in Aether unlöslich. Aus der Lösung wird

krystallisirt das Sinalbin aus, während das rhodanwasserstoffsäure Sinapin gelöst bleibt. Man wäscht das Sinalbin mit Schwefelkohlenstoff aus, löst es in wenig heissem Wasser, fällt die Lösung mit starkem Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

Das Sinalbin krystallisirt in kleinen glasglänzenden Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser und in 3,3 Theilen kochenden Alkohols von 85%, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es färbt sich durch die geringste Spur Alkali gelb, durch Salpetersäure vorübergehend roth, reducirt alkalische Kupferlösung.

In wässriger Lösung zerfällt es — ebenso wie in den angefeuchteten Senfsamen — durch Myrosin in Glukose, saures schwefelsaures Sinapin und Sinalbinsenföl:



Silberlösung und Quecksilberchlorid geben mit Sinalbinlösungen Niederschläge, welche aus den Metallverbindungen mit dem Sinalbin bestehen, während Glukose in Lösung bleibt.

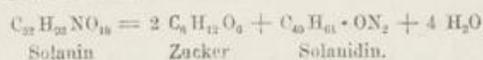
Ueber die Menge des Sinalbins im Senfsamen liegen keine Angaben vor; dagegen wird die Menge des rhodanwasserstoffsäuren Sinapins in den Senfsamen auch in dem schwarzen Senfsamen zu 10—13% angegeben.

H. Salkowski¹⁾ hat versucht, das Sinalbin künstlich herzustellen.

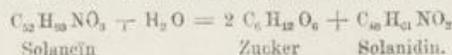
e) Solanin $C_{52}H_{93}NO_{18} + 4\frac{1}{2}H_2O$ ²⁾; es findet sich neben Solanein $C_{52}H_{83}NO_{15}$ in allen Theilen der Kartoffelpflanzen (in den Knollen zu 0,032—0,068%), besonders in den Schalen (0,24%) und Keimen der Kartoffel, ferner in anderen Solanum-Arten.

Zerstampfte Kartoffeltriebe werden 12 Stunden mit 2%-iger Essigsäure behandelt und die Lösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion mit Ammoniak versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Trocknen mit 85%-igem Alkohol ausgekocht und die heissfiltrirte Flüssigkeit mit wässrigem Ammoniak bis zur deutlichen Trübung versetzt. Das ausgeschiedene Gemenge von Solanin und Solanein kann durch fraktionirte Krystallisation aus 85%-igem Alkohol getrennt werden.

Das Solanin bildet feine seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 244°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, Aether und Essigäther, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Es reagirt schwach alkalisch, reducirt Silber-, aber keine alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit verd. Säuren zerfällt es in Zucker und Solanidin:



Auch das Solanein zerfällt in Zucker und Solanidin:



Das Solanin gilt als giftig.

f) Vicin $C_8H_{15}N_3O_6$ ³⁾. Diese Stickstoffverbindung ist von H. Ritthausen⁴⁾ im Samen der Wicken und Saubohnen, von v. Lippmann⁵⁾ in kleinen Mengen im Runkelrübensaft nachgewiesen werden.

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1889, 22, 2137.

²⁾ Dem Solanin werden verschiedene Formeln zugeschrieben, nämlich $C_{52}H_{83}NO_{15}$ nach Hüger, $C_{48}HN_{21}O_{16}$ nach Zwenger und $C_{52}HN_{21}O_{18}$ nach Fribas.

³⁾ Die ursprüngliche Formel $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$ hält Ritthausen nach den letzten Untersuchungen nicht für wahrscheinlich.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1881. [N.F.] 23, 202; 1899, 59, 480 u. Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1896, 29, 891.

⁵⁾ Ebendort 1896, 29, 2655.

Die gepulverten Samen wurden 12 Stunden lang unter wiederholtem Umrühren mit schwefelsäurehaltigem Wasser (20 g H_2SO_4 in 1 l) behandelt, die überstehende Lösung filtrirt, mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der gebildete Gyps abfiltrirt, das Filtrat fast eingedampft und der Rückstand mit 85%igem Weingeist behandelt. Oder der Samen wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die Lösung mit Kalk neutralisirt, mit Quecksilberchlorid und Kalk vollständig gefällt; der Niederschlag nach Zusatz von etwas Baryt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus heissem Wasser oder Alkohol von 80—85% wiederholt umkrystallisirt.

Das Vicin krystallisirt in fächerartigen Büscheln feiner Nadeln, löst sich in 108 Theilen Wasser von 22,5°, ist wenig löslich in kaltem Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol, dagegen leicht löslich in verd. Kalilauge Kalk- und Barytwasser, weniger in Ammoniak. Die Elementarzusammensetzung des Vicins ist im Mittel 38,5% C, 6,0% H, 17,2% N und 38,3% O.

Aus der salzsauren Lösung fällt Alkohol eine chlorwasserstoffsäure Verbindung nach der früheren Formel $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_4 \cdot 11HCl$, aus der schwefelsauren Lösung eine solche von $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_3 \cdot 4H_2SO_4$, (nach der früheren Formel) krystallinisch aus.

Beim Kochen mit verd. Kalilauge oder besser mit verd. Schwefelsäure zerfällt das Vicin in Zucker (Glukose oder Galaktose?) und Divicin $C_4H_7N_4O_2$ mit 33,24—33,84% C, 4,84—4,58% H, 38,86—38,45% N und 23,06—23,13% O. Man gewinnt letzteres aus dem Divicinsulfat durch Zerlegen mit Kali und Umkrystallisiren aus Wasser in flachen Prismen. Es reducirt Silberlösung und giebt gelöst mit Eisenchlorid und etwas Ammoniak versetzt, eine tiefblaue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali geben Vicin wie Divicin Ammoniak und Cyankalium.

g) Konvicin $C_{10}H_{15}N_3O_8 \cdot H_2O$ ¹⁾; es scheidet sich aus den syrupartigen Mutterlauge von der Darstellung des Wicken-Vicins aus und lässt sich von letzterem trennen durch Behandeln mit verd. Schwefelsäure, worin sich Vicin leicht und schnell löst. Aus Saubohnen gewinnt man das Konvicin durch Ausziehen mit 80%igem Weingeist; es krystallisirt, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, in glänzenden Blättchen aus. Dasselbe ist sehr wenig löslich in Wasser und in Alkohol; es bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert, beim Schmelzen mit Kali wird Ammoniak aber kein Cyankalium gebildet, es ist in Salz- und Schwefelsäure unlöslich; beim Kochen mit 25—30%iger Salz- oder Schwefelsäure liefert es Alloxantin.

Durch Oxydation mit Salpetersäure geht Vicin $C_8H_{15}N_3O_6$ in Allantoin $C_4N_4O_2, H_7$ Konvicin $C_{10}H_{15}N_3O_8 \cdot H_2O$ in Alloxantin $C_8H_5N_4O_8 \cdot 2H_2O$ über.

Hieraus erhellt die nahe Beziehung zwischen Vicin und Konvicin. Letzteres ist wahrscheinlich ebenfalls ein Glukosid.

8. Ammoniak und Salpetersäure. Ausser den vorstehenden Stickstoffverbindungen kommen in den Pflanzen noch Ammoniak und Salpetersäure vor. Wir finden sie in vielen Pflanzen und Pflanzentheilen, in einigen sogar in nicht unbedeutender Menge. In den reifen Samen kommt Salpetersäure nach Frühling und Grouven nicht vor; in den grünen Pflanzen der Gramineen und Leguminosen ist sie bis zu 0,1% enthalten.

Sehr bedeutend dagegen kann der Salpetersäuregehalt in den Rübensorten werden. Sutter und Alwens fanden in Runkelrüben bis zu 3,49% Salpetersäure

¹⁾ Für das Wicken-Konvicin hat Ritthausen zuerst die Formel $C_{10}H_{14}N_3O_7 \cdot H_2O$ angenommen; die nachträgliche Untersuchung des nochmals umkrystallisirten Konvicins führte aber zu der obigen Formel, so dass die Konvicine der Saubohne und Wicke als gleich anzusehen sind.

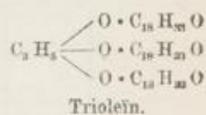
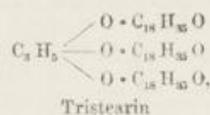
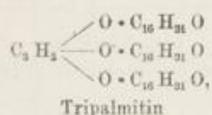
in der Trockensubstanz, E. Schulze und H. Schultze im Rübensaft 0,013—0,285% Salpetersäure und 0,0063—0,0285% Ammoniak; E. Schulze und A. Ulrich in den natürlichen Futterrüben 0,041—0,407% Salpetersäure und 0,005—0,008% Ammoniak. Die Zuckerrüben enthalten nach Zöllner 0,324—0,926% Salpetersäure. Dieselbe nimmt mit dem Reifen der Pflanzen ab (vergl. I. Bd. S. 774 u. ff.).

H. Pellet findet durch Ausziehen der Substanz mit salzsäurehaltigem Wasser und Destilliren des Filtrats mit Magnesia in der Trockensubstanz von Zuckerrüben 0,147 bis 0,196%, von Roggen 0,16% Ammoniak; er ist der Ansicht, dass das Ammoniak in den Pflanzen in Form von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium vorhanden ist.

In thierischen Nahrungsmitteln kommen Salpetersäure und Ammoniak unter regelrechten Verhältnissen nicht vor. Etwa gefundenes Ammoniak dürfte hier durchweg von theilweisen Zersetzungen herrühren.

Die Fette und Oele.

Die „Fette“ bezw. „fetten Oele“ des Thier- und Pflanzenreiches bestehen vorwiegend aus den Glycerinestern der Fettsäuren der Essigsäure- ($C_nH_{2n}O_2$) und Akrylsäure- ($C_nH_{2n-2}O_2$) Reihe und zwar in den bei weitem meisten Fällen neben wenigen anderen Bestandtheilen aus folgenden Triglyceriden:



Das Triolein bildet eine bei -6° erstarrende ölige Flüssigkeit, das Tripalmitin krystallisirt in glänzenden bei 63° schmelzenden, das Tristearin in desgleichen bei 67° schmelzenden Blättchen. Man unterscheidet je nach dem Verhältnisse des flüssigen Trioleins zu den festen Tripalmitin und Tristearin zwischen flüssigen Oelen — die von den Sesthieren stammenden heissen auch Thrane — und festen Fetten; letztere theilt man wieder in halbweiche, streichbare Fette (Butter- und Schmalzarten und feste Fette (Talg etc.) ein. Bei den flüssigen Oelen unterscheidet man trocknende und nicht trocknende Oele. Erstere, die trocknenden Oele, wozu z. B. Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl, Krotonöl und Ricinussöl gehören, nehmen bei dünner Ausbreitung an der Luft leicht Sauerstoff auf, trocknen zu firnissartigen Massen und liefern mit salpetriger Säure kein Elaidin; sie enthalten statt bzw. neben der Oelsäure die Leinöl- bezw. Ricinusölsäure (vergl. nachfolgende Uebersichtstabelle).

Die nicht trocknenden Oele enthalten vorwiegend Olein, nehmen an der Luft nur wenig Sauerstoff auf, trocknen nur sehr langsam und geben Elaidin.

Die Wachsorten unterscheiden sich von den Fetten in chemischer Hinsicht vorwiegend dadurch, dass sie durchweg aus den Estern von einatomigen, hoch zusammengesetzten Alkoholen und Fettsäuren bestehen¹⁾.

Die Fette fühlen sich ferner äusserlich fettig an, die Wachsorten dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur oder doch nach dem Erwärmen klebrig.

Die ausser den erwähnten in den Fetten, fetten Oelen und Wachsorten vorkommenden Säuren und Alkohole sind in gedrängter Uebersicht mit ihren wesentlichsten Eigenschaften, die in chemisch-analytischer Hinsicht Bedeutung haben, folgende:

¹⁾ Das „japanische Wachs“ besteht dagegen fast ausschliesslich aus Glyceriden.

A. Säuren.

I. Säuren der Essigsäure-Reihe $C_n H_{2n} O_2$. Gesättigte Fettsäuren.

Säure	Formel	Vorkommen	Krystallisation	Schmelzpunkt C°	Siedepunkt C°	Spec. Gewicht	Löslichkeit ¹⁾	Sonstige Eigenschaften
1. Butter-säure	$C_4 H_8 O_2$	Kuhbutter	flüssig, erstarrt bei -19° , blättrig	-2° bis $+2^\circ$	162,3°	0,958 (bei 14°)	l. l. in W., mischbar mit A. u. Ae. in allen Verhältnissen	Ranziger Geruch, schmeckt beissend sauer; 1 g = 5,939 Kal.
2. Isovaleriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	Meerschwein- u. Delphinthran	flüssig, erstarrt bei -57°	-51°	173,7°	0,931 (bei 20°)	In 23,6 Thln. W. bei 20°	Geruch des Baldrians und faulen Käses; 1 g = 6,634 Kal.
3. Kapron-säure (isobutylessig-säure)	$C_6 H_{12} O_2$	Kuhbutter u. Kokosfett	flüssig, erstarrt noch nicht bei -18°	—	199,7°	0,925 (bei 20°)	l. in W., aber mit W. nicht in jedem Verhältniss mischbar	Riecht schweiss-ähnlich
4. Kapryl-säure	$C_8 H_{16} O_2$	Desgl.	flüssig, erstarrt bei $+12^\circ$	16,5°	236 bis 237°	0,914 (bei 20°)	In 400 Thln. siedendem W.	Desgl. 1 g = 7,916 Kal.
5. Kaprin-säure	$C_{10} H_{20} O_2$	Desgl.	fest, feine Blättchen	31,3°	268 bis 270°	0,939 (bei 37°)	In 1000 Thln. siedendem W.	Bocksgeruch; schweissähnlich; 1 g = 8,427 Kal.
6. Umbel-lulsäure	$C_{11} H_{22} O_2$	Californ. Lorbeerfett, 60 % der Triglyceride	—	21—23°	Unzer- setzt bei 275 bis 280°	—	—	Unangenehmer Geschmack
7. Laurin-säure	$C_{12} H_{24} O_2$	Lorbeer- u. Fangkallakfett (85 % Laurin)	Aus A. in Nadeln	43,6°	Nicht un- zersetzt flüchtig	0,883 (bei 20°)	l. in siedendem W.	Destillirt noch mit W.-Dämpfen; 1 g = 8,844 Kal.
8. Myristin-säure	$C_{14} H_{28} O_2$	Muskatbutter	Blättchen	53,8°	250,5° (bei 200 mm Druck)	0,862 (bei 53,8°)	Unl. in W., schw. l. in kaltem A. u. Ae.	Nur mehr in Spuren mit W.-Dämpfen destillierbar; 1 g = 9,004 Kal.
9. Isocetin-säure	$C_{15} H_{30} O_2$	" rkasöl	Blättchen	55°	—	—	—	—
10. Palmi-tinsäure	$C_{16} H_{32} O_2$	In allen Fetten	Büschel-förmige Nadeln oder Schuppen	62°	Bei etwa 350° (un- zersetzt)	0,855 (bei 62°)	In kaltem A. schw. l.; 100 Thle. absol. A. lösen 9,32 Thle.	Geruch- und ge- schmacklos, erzeugt Fettflecken auf Papier 1 g = 9,226 Kal.

¹⁾ W. = Wasser, A. = Alkohol, Ae. = Aether; l. = löslich, l. l. = leicht löslich, schw. l. = schwer löslich.

Säure	Formel	Vorkommen	Krystallisation	Schmelzpunkt C°	Siedepunkt C°	Spec. Gewicht	Löslichkeit	Sonstige Eigenschaften
11. Daturinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$)	Oel von Datura stramonium	Aus A. in feinen Nadeln	55°	—	—	l. l. in A.	—
12. Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	In allen Fetten	Glänzende Blättchen	71 bis 71,5°, bei 69,3° erstarrend	360° unter theilweiser Zersetzung	0,854 (bei 69,2°)	Unl. in W., l. in 40 Thln. absol. A., l. l. in heissem A. u. in Ae.	Verhalten wie Palmitinsäure 1 g = 9,429 Kal.
13. Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	Erdnussöl	Kleine glänzende Blättchen	77°	—	—	Schw. l. in kaltem, l. l. in siedendem A.	—
14. Behen-säure	$C_{22}H_{44}O_2$	Behenöl aus Samen von Moringa oleifera	In Nadeln	83 bis 84°, bei 77—79° erstarrend	—	—	—	1 g = 9,800 Kal.
15. Lignocerinsäure	$C_{24}H_{48}O_2$	Erdnussöl. Buchenholztheerparaffin	Aus A. verfilzte Nadeln	80,5°	—	—	Schw. l. in kaltem A., l. in Ae.	—
16. Karnaubasäure	$C_{24}H_{48}O_2$	Karnaubawachs	—	72,5°	—	—	l. l. in siedendem A., in Ae.	—
17. Hyacinsäure	$C_{25}H_{50}O_2$	Analdrüsentasche von Hyacina striata	Krystallkörner	77—78°	—	—	—	—
18. Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$	Frei im Bienen- u. Karnaubawachs ²⁾	Desgl. u. Nadeln	78—82°, rein 78,5°	—	—	—	—
19. Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	Bienenwachs	Aus Ae. glänzende Schuppen	90°	—	—	—	—

2. Säuren der Akrylsäure-Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$. Ungesättigte Fettsäuren.

1. Tiglin-säure (Methylkrotonsäure)	$C_5H_8O_2 = CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$	Krotonöl	Triklone Tafeln oder Säulen	64,5°	198,5°	—	l. l. in heissem W., A. u. Ae., schw. l. in kaltem W.	Mit W.-Dampf flüchtig; riecht wie Benzoesäure.
2. Hypogaeasäure ⁴⁾	$C_{16}H_{30}O_2$	Erdnussfett u. Wallrath	Nadeln	33°	(236° bei 15 mm Druck)	—	—	Giebt mit salpetriger Säure Gaidinsäure $C_{16}H_{30}O_2$.

¹⁾ Die der Daturinsäure isomere sog. Margarinsäure ist ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure.

²⁾ Nach anderen Angaben bei 77° schmelzend.

³⁾ Als cerotinsaurer Ceryläther auch im chinesischen Wachs, ferner an Alkohole gebunden in Wollschweiss der Schafe.

⁴⁾ Mit der Hypogaeasäure hat die im Wallrath vorkommende Physcölösäure gleiche Zusammensetzung; sie unterscheidet sich von der Hypogaeasäure dadurch, dass sie bei der Destillation keine Sebacinsäure liefert und durch salpetrige Säure nicht verändert wird.

Säure	Formel	Vorkommen	Krystallisation	Schmelzpunkt C°	Siedepunkt C°	Spec. Gewicht	Löslichkeit	Sonstige Eigenschaften
3. Oelsäure (Olein- oder Elaünsäure)	$C_{18}H_{34}O_2$	In allen Fetten	flüssig, bei 4° erstarrend	bei 14° wieder schmelzend	(232,5° bei 15 mm)	0,898 (bei 14°)	Unl. in W., l. l. in kaltem A.	Mit salpetriger Säure geht sie in Elaüdsäure $C_{18}H_{34}O_2$ über.
4. Döglin- säure	$C_{19}H_{38}O_2$	Döglintheran	flüssig, bei 4° erstarrend	—	—	—	—	—
5. Eruka- oder Brassicä- säure	$C_{22}H_{42}O_2$	Oel der Samen der Brassica- arten	Aus A. in langen feinen Nadeln	33—34°	(265° bei 15 mm)	—	l. l. in A.	1 g = 9,738 Kal. liefert mit HNO_2 Brassicänsäure $C_{22}H_{42}O_2$.
3. Ungesättigte Fettsäuren von der Formel $C_n H_{2n-4} O_2$.								
1. Oleo- margarin- säure	$C_{17}H_{30}O_2$	Oel der Samen von <i>Elaeococca vernicia</i>	Rhombische Tafeln	48°	—	—	l. l. in Ae. u. A. ¹⁾	An der Luft schnell verharzend.
2. Leinöl- säure [Linol- säure ²⁾]	$C_{18}H_{32}O_2$	Lein-, Mohnöl etc.	Bei -18° noch flüssig	—	—	0,921 (bei 14°)	l. l. in A. u. Ae.	Wird mit HNO_2 nicht fest.
4. Ungesättigte Fettsäuren von der Formel $C_n H_{2n-6} O_2$.								
Linolen- säure ³⁾	$C_{18}H_{30}O_2$	Lein-, Hanf-, Mohn-, Nussöl etc.	flüssig	—	—	—	Riecht nach Fischtheran, wird mit $KMnO_4$ zu Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ (Hexaoxystearinsäure) oxydirt.	
5. Säuren von der Formel $C_n H_{2n-2} O_2$.								
1. Ricinus- ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	Ricinusöl	Dickes Oel, bei -6 bis -10° erstarrend	bei 16—17° wieder schmelzend	250° bei 15 mm unter Zersetzung	0,940 (bei 15°)	Mit A. u. Ae. in jedem Ver- hältniss mischbar	Mit HNO_2 liefert sie Ricinelaüdin- säure $C_{18}H_{34}O_2$ von 52—53° Schmp.
2. Rapsin- säure	$C_{18}H_{34}O_2$	Rüböl	flüssig, in der Kälte nicht erstarrend	—	—	—	—	Wird mit HNO_2 nicht fest.

Die letzten beiden Fettsäuren werden zu den Oxyfettsäuren gerechnet; ausser diesen sind noch gesättigte Oxyfettsäuren wie Monoxyystearinsäure ($C_{18}H_{35}O_2 \cdot OH$), Dioxystearinsäure [$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$] bis Hexaoxystearinsäure [$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$] bekannt; dieselben treten aber in den natürlichen Fetten nicht auf, sondern nur bei Verarbeitung der Fette in der Fettindustrie, weshalb sie hier übergangen werden können.

¹⁾ In alkoholischer Lösung geht sie am Licht in die isomere, bei 71° schmelzende Elaöstearinsäure über.

²⁾ Man kennt mehrere flüssige Fettsäuren von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$, die von einander in etwa verschieden sind, z. B. die Hanfölsäure (Linolsäure) aus Hanföl, Taririnsäure aus dem Oel des Samens von *Pierammia Sow* oder Tariri, Hirseölsäure aus Hirseöl. Das Leinöl soll 3 verschiedene Leinölsäuren enthalten.

³⁾ Fahrion will (Chem.-Ztg. 1893, 17, 521) im Sardinetheran eine Jecorinsäure von der gleichen Zusammensetzung gefunden haben, jedoch bedarf diese Angabe noch der Bestätigung.

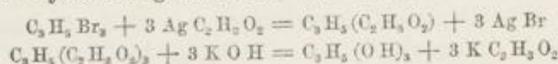
Säure	Kaliumsalz $K\bar{A}$	Natrium- salz $Na\bar{A}$	Baryumsalz $Ba\bar{A}_2$	Calcium- salz $Ca\bar{A}_2$	Bleisalz $Pb\bar{A}_2$	Zinksalz $Zn\bar{A}_2$	Silbersalz $Ag\bar{A}$
4. Kaprinsäure (Dekansäure) $CH_3(CH_2)_8COOH$	—	—	Schw. l. in kochendem W., l. in kochendem A.	Gleicht dem Ba-Salz, etwas leichter l.	—	—	Wenig l. in kochendem W., daraus in Nadeln krystall.
5. Palmitinsäure $C_{15}H_{31}\cdot COOH$	L. in W. u. A.; durch viel W. in freies Alkali u. saures Salz zerfallend; das Na-Salz wird durch A. blättrig		Glänzendes Krystall- pulver; unl. in W., l. in 28751 Thln. abs. A. bei 20°	l. in 9708 Thln. abs. A. bei 20°	Pulver, Schmp. 112°, in 37037 Thln. abs. A. bei 19°	—	Amorpher Nieder- schlag.
6. Stearinsäure $C_{17}H_{33}\cdot COOH$	Nadeln,	Blättchen	Krystall- pulver; in W. u. kochendem W. unl.	Pulver, Verhalten wie Ba-Salz	Amorph, Schmp. 125°, 50 com Aether l. 0,0074 Thle. Salz	—	Desgl.
7. Oelsäure $C_{17}H_{17}\cdot CH:CH\cdot$ $(CH_2)_7\cdot COOH$	Durchsich- tige Gallerte, l. in 2,15 Thln. Wein- geist (0,821) bei 10°, in 4 Thln. kal- tem W. u. 29,1 Thln. siedendem Ae.	Aus abs. A. krystalli- sirend; l. in 20,6 Thln. Weingeist (0,821) bei 13°, in 10 Thln. W. bei 12°, in 100 Thln. siedendem Ae.	Krystall- pulver, unl. in W., s. schw. l. in kochendem A., bakt bei 100° zu- sammen	Pulver, l. in A. u. Ae.	Pulverig, Schmp. 80°, l. in Ae.; basisches Salz $Pb(C_{17}H_{33}O)_2 + 2PbO$ unl. in A. u. Ae.	—	Nahezu unl. in Ae. (Unter- schied von harzsaurem Silber).
8. Leinölsäure $C_{17}H_{31}\cdot COOH$	—	—	Sämtlich nicht krystallisirend u. l. in kochendem A. auch l. in Ae.				

B. Alkohole.**1. Alkohole der Formel $C_nH_{2n+2}O_2$.**

Glycerin, (Oelsüss, Glycerinum, Propenylalkohol oder Propantriol) $C_3H_5O_3$ oder $C_3N_5(OH)_3$ oder $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$. Es ist der einzige in der Natur (in den Fetten) vorkommende, 3 werthige Alkohol.

Das Glycerin entsteht auch in kleineren und grösseren Mengen bei der alkoholischen Gährung und findet sich daher in Wein und Bier.

Synthetisch kann es dargestellt werden aus Propenylbromid und Silbernitrat und Verseifen des Glycerinessigsäureesters mit Basen:



Das Propenyltrichlorid oder Trichlorhydrin geht mit Wasser bei 160° ebenfalls in Glycerin über. Auch aus Aethylalkohol $CN_2=CH-CH_2OH$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder aus Dioxyaceton $CH_2(OH)-CO-CH_2(OH)$ durch Reduktionsmittel kann Glycerin dargestellt werden. Im Grossen erhält man dasselbe durch Verseifen der Fette entweder:

a) mit Alkali (z. B. aus Tristearin)



b) oder mit Bleihydroxyd (z. B. aus Triolein)



c) oder mit überhitztem Wasserdampf (z. B. aus Tripalmitin)



Das Glycerin ist eine farblose, rein süss schmeckende — daher der Name von $\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{\iota}\varsigma$ süss — schwer bewegliche, syrupartige Flüssigkeit von neutraler Reaktion, welche in wasserfreiem Zustande bei 15° ein spec. Gewicht von 1.265 hat, unter 0° zu einer weissen, erst wieder bei $+17^\circ$ schmelzenden Krystallmasse erstarrt, und bei 290° bezw. unter 12 mm Druck bei 170° unzersetzt siedet und mit überhitztem Wasserdampf bei $140-200^\circ$ übergetrieben werden kann. Es fühlt sich schlüpfrig an und verursacht in Folge Wasserentziehung auf der Haut besonders aber auf den Schleimhäuten das Gefühl von Wärme bezw. ein brennendes Gefühl. Denn das Glycerin zieht begierig Wasser — an der Luft bis 50% — an, ist mit diesem, wie mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar; in Aether, Chloroform und fetten Oelen ist es unlöslich.

Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft das Glycerin nur äusserst langsam, in merklicher Menge dagegen bei 100° , bei welcher Temperatur und bei 760 mm Barometerstand seine Spannkraft schon 64 mm beträgt. Von 5 g über Schwefelsäure völlig ausgetrocknetem Glycerin entweicht nach Clausnitzer¹⁾ regelmässig in je 2 Stunden 0,1 g = 2% desselben. In einem mit Papierkappe bedeckten Kölbchen kann Glycerin im Luftbade bei $100-110^\circ$ völlig eingetrocknet werden, ohne dass merkliche Mengen — nämlich nur 1–2,2 mg in je 2 Stunden — entweichen.

Verdünnte Glycerinlösungen können nach Hühner ohne Glycerinverlust eingedampft werden, bis der Glyceringehalt 70% beträgt; wasserfreies Glycerin dagegen kann in einer Schale bei $150-200^\circ$ ohne jeden Rückstand abgedampft werden.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1883, 20, 65.

Die Menge des Glycerins in einem wasserhaltigen Glycerin kann aus dem spec. Gewicht bezw. dem Brechungsindex ermittelt werden.

Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew. bei 15°	Brechungsindex bei 12,5--12,8°	Siedepunkt C°	Dampftension bei 760 mm
100	1,2653	1,4758	290	64
90	1,2400	1,4613	138	247
80	1,2130	1,4467	121	306
70	1,1850	1,4321	113,6	496
60	1,1570	1,4140	109	565
50	1,1290	1,4007	106	618
40	1,1020	1,3860	104	657
30	1,0750	1,3719	102,8	690
20	1,0490	1,3595	101,8	717
10	1,0245	1,3454	100,9	740

Das Glycerin besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für viele Salze; 100 Theile Glycerin lösen z. B.

98 Thle. krystall. Soda	40 Thle. Alann	20 Thle. Bleizucker u. Chlorammon
60 " Borax	40 " Jodkalium	10 " Chlorbaryum
50 " Chlorzink	30 " Kupfervitriol	8 " Natriumkarbonat

Auch in Wasser unlösliche Seifen (wie ölsaures Eisen, Magnesium und Calcium) werden von Glycerin (1,114) in geringen Mengen (0,7—1,2 in 100 Thln. Glycerin) gelöst.

Das Glycerin verbindet sich mit Basen; es löst Kaliumhydroxyd, alkalische Erden und Bleioxyd auf; Kalk, Strontian und Baryt können aus solchen Lösungen bis auf einen geringen Rest ausgefällt werden. Glycerin verhindert die Ausfällung von Eisenoxyd, Kupferoxyd etc. durch Kalilauge.

Das Natriumglycinat ($C_3H_7O_3Na$) wird durch Mischen einer Lösung von Natrium in absol. Alkohol mit Glycerin und durch Trocknen des Niederschlages ($C_3H_7O_3Na + C_2H_6O$) bei 100° erhalten; es ist ein weisses hygroskopisches Pulver, welches durch Wasser in Glycerin und Aetznatron zerfällt.

Monoplumboglycerid $C_3H_6O_3Pb$ entsteht, wenn man 22 g Bleiacetat in 250 ccm Wasser löst, mit 20 ccm Glycerin und sodann in der Wärme mit einer konzentrierten Lösung von 15 g Kalihydrat versetzt; die von einem geringen Niederschlage abfiltrirte Lösung scheidet nach einigen Tagen das Monoplumboglycerid in feinen weissen Nadeln ab. Wendet man basische Bleiacetate an, so erhält man basische Bleiglycerinate.

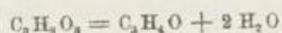
Durch Eintröpfeln von Glycerin in ein abgekühltes Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure erhält man Glycerintrinitrat (oder fälschlich Nitroglycerin genannt) $C_3H_5(ONO_2)_3$ als farb- und geruchloses, giftiges Oel, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, bei -20° krystallisirend.

Ebenso bildet sich durch Erwärmen von 2 Mol. Glycerin mit 1 Mol. arseniger Säure auf 150° das Glycerinarsenit (Arseoisäureglycerinester $C_3H_5AsO_3$) als eine sehr zerfließliche, fettartige, bei 50° zu einer dicken Flüssigkeit schmelzenden Masse, die mit Glycerindämpfen flüchtig ist. Hieraus erklärt sich der etwaige Arsengehalt bei sog. „chemisch reinem Glycerin“, wenn die Verseifung der Fette mit konzentrierter arsenhaltiger Schwefelsäure vorgenommen wird.

Beim Kochen mit Eisessig giebt Glycerin Diacetin $C_3H_5OH(OC_2H_3O)_2$, mit

Essigsäureanhydrid dagegen Triacetin $C_3H_5(OC_2H_3O)_3$. Beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid bilden sich Di- und Tribenzoat.

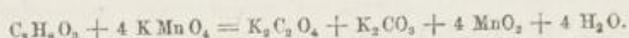
Durch wasserentziehende Mittel (wie Kaliumbisulfat) oder durch rasches Erhitzen des Glycerins — auch beim Verbrennen der Glyceride — entsteht Akrolein $CH_2 \cdot CH \cdot CHO$:



Das Akrolein, welches bei 50° siedet, ist an seinem äusserst unangenehmen stechenden Geruch und daran zu erkennen, dass es die Augen zu Thränen reizt.

Durch vorsichtige Oxydation des Glycerins mit verdünnter Salpetersäure oder Brom entsteht ein Gemenge von Glycerinaldehyd $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHO$ und Glycerinketon $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$, die sog. Glycerose, welche durch Kondensation mit Aetznatron in inaktive Akrose, eine der Glukose verwandte Verbindung, umgewandelt wird.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das Glycerin zu Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Propionsäure zerlegt; wenn man hierbei genau nach der Vorschrift von Benedikt und Zsigmondy¹⁾ — 0,3 bis 0,4 g Glycerin in 500 ccm Wasser, 10 g Kalihydrat und dazu gepulvertes Permanganat — verfährt, zerfällt das Glycerin glatt in Oxalsäure und Kohlensäure:



Kaliumbichromat und Schwefelsäure verbrennen Glycerin vollständig zu Kohlensäure und Wasser:



Reaktionen auf Glycerin: 1. Eine mit Glycerin oder glycerinhaltiger Flüssigkeit befeuchtete Boraxperle färbt die Flamme grün.

2. Glycerin treibt Borsäure aus Boraxlösungen aus. Man versetzt zu dem Zweck eine glycerinhaltige Flüssigkeit und Boraxlösung mit einigen Tropfen Lackmustinktur und mischt; bei Gegenwart von Glycerin tritt Rothfärbung auf, die beim Erwärmen verschwindet, beim Erkalten aber wieder eintritt.

3. Auf Fehling'sche Lösung wirkt Glycerin nur dann nach 10 Minuten langem Kochen und nach 24—48 stündigem Stehen, wenn es mit nur wenig Wasser verdünnt wird. Es löst Kupferoxyd nicht auf; Kupfersalzlösungen, mit genügenden Mengen Glycerin versetzt, geben mit Kallauge eine dunkelblaue Färbung.

4. Erwärmt man Glycerin mit Silberlösung im kochenden Wasserbade und setzt dann einige Tropfen Ammoniak, Kali- oder Natronlauge zu, so wird Silber ausgeschieden. Eine Lösung von Platinchlorid in überschüssigem Aetznatron scheidet beim Erwärmen mit Glycerin ebenfalls metallisches Platin ab.

5. 2 Tropfen Glycerin, 2 Tropfen geschmolzenes Phenol und ebensoviel Schwefelsäure vorsichtig auf 120° erwärmt, liefern in der harzartigen Schmelze bald eine braune feste Masse, die sich nach dem Abkühlen in Ammoniak mit schön karmoisinrother Farbe löst²⁾.

6. Kocht man eine kleine Menge der auf Glycerin zu prüfenden Flüssigkeit mit wenig Pyrogallol und mehreren Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:1), so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Glycerin deutlich roth, nach Zusatz von Zinnchlorid violettroth³⁾.

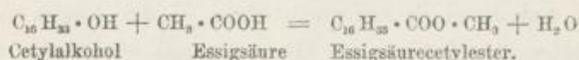
¹⁾ Chem.-Ztg. 1885, 9, 975.

²⁾ Zum Gelingen der Reaktion dürfen aber keine anderen organischen Stoffe vorhanden sein, welche mit Schwefelsäure verkohlen.

³⁾ Es dürfen aber keine Kohlenhydrate und Alkohole gleichzeitig vorhanden sein, weil diese ähnliche Reaktionen geben können.

2. Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O$.

Ausser dem Glycerin in den eigentlichen Fetten und Oelen kommen, besonders in den wachsartigen Bestandtheilen, einatomige Alkohole der Fettsäure-Reihe, nämlich Cetyl-, Oktadekyl-, Ceryl- und Myricylalkohol vor, die sämmtlich fest, weiss, krystallisirbar sind und unzersetzt schmelzen. Durch Erhitzen derselben mit organischen Säuren oder deren Anhydriden entstehen unter Wasseraustritt zusammengesetzte Aether z. B. aus Cetylalkohol beim Erhitzen mit Essigsäure und Schwefelsäure der Essigsäureester:



Beim Erhitzen mit Natronkalk bildet sich die entsprechende Fettsäure unter Austritt einer äquivalenten Menge Wasserstoff:



Die sonstigen Eigenschaften dieser Alkohole erhellen aus folgender Uebersicht:

Alkohol	Formel	Vorkommen	Krystallisation	Schmelzpunkt C°	Siedepunkt C°	Spec. Gewicht	Löslichkeit und sonstige Eigenschaften
1. Cetylalkohol (Aethal)	$C_{16}H_{34}O$	Wallrath u. Talg- (Bürzel-)Drüse der Gänse u. Enten	Aus A. in kleinen Blättchen	49—50°	344° unzersetzt	0,8176 bei 49,5°	Unl. in W., l. in A., sehr l. l. in Ae.
2. Oktadekylalkohol	$C_{18}H_{38}O$	Wallrath	desgl.	59°	210,5° bei 15 mm	0,8048 bei 59°	—
3. Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$	Als Cerotinat im chines. Wachs, als Palmitat im Opiumwachs, frei im Wallrath	Aus A. in Nadeln	79°	Nicht unzersetzt siedend	—	Liefert mit Natronkalk Cerotinsäure
4. Myricylalkohol	$C_{30}H_{62}O$	Als Palmitat im Bienenwachs, ferner im Karnaubawachs	Aus Ae. in Nadeln	85°	—	—	In kaltem A. fast unl., in heissem l. Gibt mit Natronkalk Melissinsäure

3. Alkohole der aromatischen Reihe.

Die hierzu gehörigen Alkohole sind in ihrer Konstitution noch wenig erforscht kommen auch in den Fetten und Oelen — mit Ausnahme des Wollfettes — nur in geringer Menge vor.

a) Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ ¹⁾, neben Isocholesterin, vorwiegend reichlich im Wollschweissfett, ferner ziemlich reichlich im Eieröl (4,49 %) und in den Leberthranen (0,81 %), dagegen in anderen thierischen Fetten (Butter, Schweinefett, Rindstalg etc.) nur in geringer Menge (0,10—0,35 %); es ist der Hauptbestandtheil

¹⁾ Reinitzer giebt dem Cholesterin aus Gallensteinen, ebenso Walitzki dem anderen Ursprungs die Formel $C_{27}H_{46}O$, Mauthner und Suida geben ihm die Formel $C_{27}H_{44}O$.

der Gallensteine, kommt im Blut, Gehirn, in den Vogelauswürfen (Guano), in der Retina des Ochsenauges (0,7 %), in der Milz, also allgemein verbreitet in thierischen Fetten und Organen vor.

Das ebenfalls im Wollfett vorkommende Isocholesterin unterscheidet sich von dem Cholesterin durch einen verschiedenen Schmelzpunkt und den Benzoësäureester, ferner dadurch, dass es einige qualitative Reaktionen des Cholesterins nicht besitzt. Es hat gleichen Schmelzpunkt mit dem Phytosterin.

b) Phytosterin $C_{26}H_{44}O$. An Stelle des Cholesterins kommt in den Pflanzenfetten das Phytosterin vor. A. Bömer¹⁾ fand in den Oelen verschiedener Oelsamen zwischen 0,23–1,28 % unverseifbare Bestandtheile, die im wesentlichen aus Phytosterin bestehen.

Das in der Samenschale von Phaseolus vulgaris vorkommende Paraphytosterin unterscheidet sich von dem Phytosterin der anderen Fette durch einen höheren Schmelzpunkt. Hierher gehören ferner:

c) das Phasol $C_{15}H_{24}O$, welches von A. Likiernik²⁾ neben dem Paraphytosterin in den Samenschalen von Phaseolus vulgaris gefunden worden ist;

d) das Lupeol $C_{26}H_{42}O$, welches nach E. Schulze³⁾ an Stelle von Phytosterin in den Samenschalen der Lupinen vorkommt. Auch die beiden letzteren Körper sind alkoholischer Natur.

Man gewinnt diese Verbindungen im allgemeinen in der Weise, dass man die Fette verseift, die Seifen in Wasser löst und diese Lösung mit Aether ausschüttelt. Durch Wiederholung der Verseifung, Ausschüttelung und Umkrystallisierung des Rückstandes vom Aetherauszuge aus Alkohol lassen sich die Körper rein gewinnen (vergl. A. Bömer l. c. u. III. Bd.). Durch Erhitzen mit Benzoësäure im zugeschmolzenen Rohre auf 200°, durch Erhitzen mit Ameisensäure, Eisessig oder Essigsäureanhydrid sowie anderen Fettsäuren geben sie leicht esterartige Verbindungen, die ebenfalls unterschiedliche Eigenschaften besitzen.

Ich lasse die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Alkohole in umstehender Uebersicht (S. 106 u. 107) folgen:

Qualitative Reaktionen auf Cholesterin⁴⁾: 1. Wird eine Spur Cholesterin auf einem Platindeckel mit einem Tropfen Salpetersäure zur Trockne verdampft, so erhält man einen gelben Fleck, welcher beim Uebergiessen mit Ammoniak gelbroth wird, darauf folgender Zusatz von festem Alkali bewirkt keine Veränderung (Unterschied von Harasäure). 2. Wird eine Probe Cholesterin auf einem Platindeckel mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Vol. konc. Salzsäure und 1 Vol. Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockne verdampft, so nehmen die ungelöst gebliebenen Stückchen eine violettrothe, dann ins Bläuliche sich ziehende Färbung an. 3. Löst man einige Centigramm Cholesterin in Chloroform, fügt ein etwa gleiches Vol. konc. Schwefelsäure zu und schüttelt durch, so färbt sich die Chloroformlösung schnell blut-, dann schön kirschroth bis purpurn und diese Farbe hält sich tagelang unverändert. Die unter dem Chloroform befindliche Schwefelsäure zeigt eine starke grüne Fluorescenz. Giesst man einige Tropfen der rothen Chloroformlösung in eine Schale, so färbt sie sich sehr schnell blau, dann grün, endlich gelb. Verdünnt man die purpurfarbene Chloroformlösung, die über der Schwefelsäure steht, mit Chloroform, so wird sie fast farblos oder stahlblau,

¹⁾ Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel 1898, 1, 21 u. 81.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 1891, 15, 426.

³⁾ Ebendort 415 u. Landw. Versuchsstationen 1889, 36, 411.

⁴⁾ Vergl. E. Schulze: Journ. f. prakt. Chem. 1873, 115, 164, E. Salkowski: Zeitschr. f. anal. Chem. 1887, 26, 569 und Liebermann: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1885, 18, 1804.

nimmt aber beim Schütteln mit der darunter befindlichen Schwefelsäure ihre frühere Färbung wieder an. Diese Erscheinung beruht auf einem geringen Wassergehalt des Chloroform. 4. Wird Cholesterin in Chloroform gelöst und in soviel Essigsäureanhydrid eingetragen, als in der Kälte gelöst bleiben kann, dann unter Abkühlen tropfenweise conc. Schwefelsäure zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit rosaroth, dann aber und zwar besonders auf Zusatz einer neuen, kleinen Menge Schwefelsäure blau. Man kann nach Burchard das Cholesterin auch erst in 2 ccm Chloroform lösen, hierzu 20 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure hinzufügen. 5. L. Tschugaew löst Cholesterin in Essigsäureanhydrid, setzt Acetylchlorid im Ueberschuss und ein Stückchen Zinkchlorid zu; beim Erwärmen tritt je nach dem Cholesteringehalt eine eosinähnliche rothe oder Rosa-Färbung auf, welche auch eine grünlich gelbe Fluorescenz zeigt. Die Reaktion tritt am stärksten nach 5 minutenlangem Kochen auf. Empfindlichkeit 1 : 80000.

Das Isocholesterin giebt mit dem ersten Tropfen Schwefelsäure eine gelbe, dann rothgelb werdende Färbung, während die Flüssigkeit grün fluorescirt. Das Phytosterin theilt die Reaktionen mit dem Cholesterin, nur wird nach Nr. 3 die Chloroformlösung nach mehrtägigem Stehen beim Phytosterin mehr blauröth, beim Cholesterin mehr kirschroth.

Alkohole	Löslichkeit ¹⁾	Krystallisation	Schmelzpunkt	Optisches Verhalten [α (D)]	Benzoösäureester	Essigsäureester	Ameisensäureester
1. Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ in thierischen Fetten, Organen etc.	Unl. in W., schw. l. in kaltem verd. A., l. in 9 Thln. kochenden A. von 0,84, in 5,5 Thln. von 0,82 spec. Gew., l. l. in Ae., Chlf., Schwk. u. Petr.	Aus A. durchweg rhombischen Tafeln bzw. Blättchen des triklinen Systems	146—148° Mittel 147°	In Ae.-Lösung = —31,12°, in Chlf.-Lösung = —(36,61 + 0,249c)	In kochendem A. fast unl., aus Ac. in rechtwinkeligem Tafeln, bei 150—151° schmelzend, nach Obermüller bei 145,5°	Monokline Krystalle nach Raymann bei 113° schmelzend, Bömer u. Winter bei 112,5 bis 113°	Feine Nadeln des monoklinen Systems, Schmlzp. 95,5 bis 96,0°
2. Isocholesterin $C_{26}H_{44}O$ im Wollschweissfett	Schw. l. in kaltem, l. l. in heissem A., Ae. u. Eisessig	Aus Ae. in feinen Nadeln	137—138°	In Ae.-Lösung = + 60°	In kochendem A. s. schw. l., feine Nadeln, Schmp. 190—191°	Nicht krystallisirend, bei 100° schmelzend	—

¹⁾ W. = Wasser, A. = Alkohol, Ae. = Aether, Chlf. = Chloroform, Schwk. = Schwefelkohlen off, Petr. = Petroleum, B. = Benzol.

Alkohol	Löslichkeit	Krystallisation	Schmelzpunkt	Optisches Verhalten [α (D)]	Benzoösäureester	Essigsäureester	Ameisensäureester
3. Phytosterin $C_{28}H_{48}O$ in Pflanzenfetten	Unl. in W. u. Alkalien, l. in 6,65 Thln. Chlf., l. l. in Ae.	Erste Kry- stallisation meist in feinen büschel- förmigen Nadeln, spätere Krystalli- sationen meistens 6-seitige Tafeln des monoklinen Systems	135,5 bis 141° Mittel 137,5°	In Chlf.- Lösung = -34,2°	Nach Jacobson 144,5 bis 147,0° (aus Legami- nosen)	Nach Jacobson bei 117 bis 126°; nach Bömer u. Winter bei 123,5 bis 134,5°, je nach den Fetten	Dünne Blättchen, Schmlzp. 103—113°, je nach den Fetten
4. Paraphytosterin ($C_{28}H_{48}O + H_2O$)? in Samenschalen von Phaseolus vulgaris	S. schw. l. in kaltem A., l. l. in Ae., Chlf., Schwk. u. B.	Aus A. in breiten Blättern	149—150°	In Chlf.- Lösung = -44,1°	—	—	—
5. Phasol $C_{28}H_{48}O$ in desgl.	In A. lös- licher als No. 4	Aus A. in Tafeln	189—190°	In Chlf.- Lösung = + 30,6°	—	—	—
6. Lupeol ($C_{30}H_{52}O$)? in Saucenschalen von Lupinen	Schw. l. in kaltem A., l. l. in Ae., Chlf., Schwk., B. u. Petr.	Aus A. in langen Nadeln	204°	In Chlf.- Lösung = + 27,1°	Aus Ae. in rhom- bischen Prismen, Schmlzp. 250°, schw. l. in A.	Aus A. in langen Nadeln, Schmlzp. 223°, ziemlich l. l. in Ae. u. kochendem A.	—

C. Sonstige Bestandtheile und Eigenschaften der Fette und Oele sowie deren Elementarzusammensetzung.

Die thierischen wie die aus Pflanzensamen oder -theilen gewonnenen Fette bezw. Oele bezw. Wacharten, sei es auf mechanischem Wege durch Pressen oder auf chemischem Wege durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther (Naphta, Kanadol, Benzin) im Grossen erhaltenen Fette enthalten verschiedene Beimengungen, Farbstoffe aller Art, proteinartige Stoffe und dergl.; hiervon werden sie entweder durch natürliches Bleichen an der Luft mit und ohne Zusatz von Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganat, Kaliumpyrochromat, Waschen mit Wasser, mit

kleinen Mengen Schwefelsäure (0,5—1,5 %) oder Zinkchloridlösung (1,5 %), durch Einblasen von Luft oder mittelst Filtration durch Knochenkohle gereinigt.

Auch die im Kleinen durch Ausziehen der Stoffe mit Aethyläther behufs quantitativer Bestimmung gewonnenen Fette und Oele weisen dergleichen Verunreinigungen auf und werden in dem Aetherauszug mit gewogen.

Aber abgesehen von diesen an sich fremdartigen Stoffen schliessen die Fette und Oele auch noch verschiedene Bestandtheile ein, die nicht an Glycerin oder Fettalkohol gebunden sind und die sich von den eigentlichen Fetten und Oelen nicht trennen lassen. Hierzu gehört z. B. das fast regelmässig in den Fetten und Oelen enthaltene, S. 86 erwähnte Lecithin.

Wenn oben S. 95 gesagt ist, dass die Fette und Oele durchweg aus den Triglyceriden der Palmitin-, Stearin- und Oelsäure in wechselndem Mengenverhältniss bestehen, so scheint es doch auch Fette zu geben, welche gemischte Triglyceride ent-

halten; so hält Bell das Vorkommen eines Oleopalmitobutyrats $C_3H_5 \begin{matrix} OC_{18}H_{33}O \\ OC_{16}H_{31}O \\ OC_4H_7O \end{matrix}$

in der Kuhbutter für wahrscheinlich. Allen glaubt, dass im Japanwachs Dipalmitin vorkommt, während Reimer und Will das Stearin aus älterem Rüböl für Dierucin halten.

Derartige Abweichungen dürften wohl nicht vereinzelt dastehen. Von allgemeiner Wichtigkeit für die Beurtheilung der Fette und Oele sind auch noch folgende Bestandtheile und Eigenschaften:

I. Gehalt der Fette und Oele an Glycerin und freien Fettsäuren.

Ueber den Gehalt der Fette an Glycerin liegen verschiedene Angaben¹⁾ vor, die durch Anwendung verschiedener, an sich nicht sehr genauer Verfahren (vergl. III, Bd.) bedingt sind. Am wahrscheinlichsten sind die von Benedikt und Zsigmondy²⁾ ermittelten Werthe, nach denen enthalten:

	a. Verseifungszahl	b. Glycerin	
		berechnet aus a,	gefunden
Olivenöl	191,8—203,0	10,49—11,10 %	10,15—10,38 %
Leinöl	188,4—195,2	10,24—10,66 "	9,45— 9,97 "
Cocosöl	270,0—275,0	14,76—14,83 "	13,30—14,50 "
Talg	196,5	10,72 "	9,94—10,21 "
Kuhbutter	227,0	12,51 "	11,59 "
Leberthran	—	—	9,87 "

Die aus den ersten Untersuchungen gezogene Schlussfolgerung, dass die Pflanzenfette durchweg weniger Glycerin und dementsprechend mehr freie Fettsäuren enthalten, hat sich nach den letzten Untersuchungen bezüglich des ersten Punktes nicht bestätigt, dagegen bleibt die Annahme, dass die Pflanzenfette durchweg etwas mehr freie Fettsäuren zu enthalten pflegen, bestehen.

¹⁾ Die ersten Ermittlungen hierüber rühren von J. Kiesow und B. Aronheim (Landw. Versuchsstationen 1874, 17, 1) u. W. v. d. Becke (Zeitschr. f. anal. Chemie 1880, 19, 291) her.

²⁾ Chem.-Ztg. 1885, 9, 975 und 1887, 11, 68, vergl. auch Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette 1897, 3. Aufl. 185.

v. Rechenberg¹⁾ untersuchte unreifen und reifen Samen auf freie Fettsäuren, indem er die Menge Kalihydrat ermittelte, welche 100 g Fett zur Neutralisation erforderten, und fand:

	Geernteter Samen			Käufliche Oele			
	1 Aus unreifem Samen frisch	2 Samen nach 4 Wochen	3 Reifere Samen	Rüböl	Olivenöl	Mohnöl	Leinöl
1. Rübsen (Brassica rapa)	0,133 g	0,074 g	0,036 g	1,321 g	0,449 g	0,416 g	0,347 g
2. Raps (Brassica napus)	2,137 g	0,138 g	0,032 g	oder wenn man diese Mengen Kalihydrat auf Oelsäure umrechnet, enthalten 100 g Oel an freier Oelsäure:			
3. Leindotter (Came- lina sativa)	2,070 g	—	0,324 g	6,64 %	2,25 %	2,09 %	1,74 %
4. Lein (Linum usi- tatissimum)	— g	0,445 g	0,053 g				

Hieraus schliesst v. Rechenberg, dass das Fett aus reifem Samen nur wenig freie Fettsäuren enthält, dagegen dasjenige aus unreifem Samen erheblich mehr; die freien Fettsäuren nehmen ebenso wie beim Reifen, so auch beim Liegen des unreifen Samens ab, ein Beweis, dass in letzterem auch nach dem Trennen von der Pflanze noch Umsetzungen vor sich gehen.

E. Salkowski²⁾ giebt für 100 g Fett folgende Mengen freie Fettsäuren (auf Oelsäure berechnet) an:

Rüböl	Olivenöl	Leinöl	Erdnussöl	Mohnöl	Cocosnussöl	Palmkernöl
4,28 %	1,17 %	3,45 %	1,66 %	2,29 %	2,96 %	13,39 %

In derselben Weise erhielt H. Nördlinger³⁾ für verschiedene Handelsorten dieser Oele folgende procentige Mengen freier Fettsäuren:

Niedrigstgehalt	0,52 %	3,87 %	0,41 %	0,85 %	0,70 %	1,00 %	3,30 %
Höchstgehalt	6,26 "	27,16 "	4,19 "	10,61 "	17,73 "	14,35 "	17,65 "
Mittel	1,67 "	12,97 "	1,57 "	4,16 "	7,01 "	6,09 "	7,70 "
Anzahl der Sorten	111	3	10	41	36	12	37

Für einige weitere Oele findet Nördlinger an freier Oelsäure im Mittel mehrerer Sorten:

Sesamöl	Ricinusöl		Candlenussöl
	gepresstes	ausgezogenes	
gepresstes Speiseöl, technisches Oel, ausgezogenes Oel			
1,97 %	17,94 %	4,89 %	9,28 %
			2,78 %
			56,45 %

Nur das Baumwollensamenöl scheint wenig freie Säure zu enthalten; Salkowski fand letztere zu 0,29 %, Nördlinger zu 0,15—0,50 %.

Nach den Untersuchungen Nördlinger's enthält das Oel der ersten Pressung am wenigsten, das der zweiten und dritten Pressung, welche Oele für technische Zwecke bestimmt sind, steigende Mengen freier Säuren, während die grösste Menge der letzteren in den Presskuchen zurückbleibt; so ergaben 100 g Oel aus Presskuchen an freier Säure (auf Oelsäure berechnet) im Mittel mehrerer Sorten:

Raps-,	Lein-,	Erdnuss-,	Mohn-,	Cocosnuss-,	Palmkern-,	Sesamkuchen
10,55 %	9,75 %	18,62 %	58,89 %	10,51 %	14,28 %	40,29 %

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1884, 24, 512.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, 26, S. 557.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889, 28, 183 u. 1890, 29, 6.

Dieses Ergebniss ist durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt; die Pressrückstände enthalten, allerdings vielfach in Folge nachträglicher Zersetzungen, bis gegen 80 % freie Fettsäuren und mehr.

A. Stellwaag ¹⁾ untersuchte verschiedene Pflanzensamenfette auf freie Fettsäuren mit folgendem procentigen Ergebniss:

Gerste	Hafer	Mais	Erbsen	Wicken	Pferdeböhen	Lupinen	Buchweizen	Sojaböhen
14,00%	27,56%	6,67%	11,22%	14,81%	9,82%	8,13%	12,45%	1,99%

Die thierischen Fette sind zwar auch nicht frei von freien, unlöslichen Fettsäuren und zeigen ebenfalls beim Aufbewahren eine Zunahme hieran, aber beides in viel geringerem Grade. So fand E. Salkowski in 8 Sorten Leberthran 0,25–0,69 % freie Säure als Oelsäure berechnet; nur eine Handelssorte ergab 6,5 %; Schmalz- und Talgfette sind in den besseren Sorten durchweg neutral oder enthalten in den geringeren Sorten keine grösseren Mengen freier Säure, wie Leberthran. Für das Butterfett erhielten St. Bondzynski und H. Ruffi ²⁾ folgende Menge freier Säure in 100 g Fett:

	Butterprobe 1	Butterprobe 2		
		am 22. Mai	am 1. Juni	am 11. Juni
Feste freie Fettsäure . . .	0,50%	0,27%	1,29%	3,60%
Freie Oelsäure	0,17 "	0,16 "	0,47 "	0,71 "

Also auch das Kuhbutterfett enthält im frischen Zustande nur wenig freie Säure; dasselbe zersetzt sich bekanntlich, besonders bei Licht- und Luftzutritt unter Abspaltung freier Säuren sehr leicht, indess scheint die Bildung von unlöslichen freien Fettsäuren nicht so schnell und weit zu verlaufen, wie bei den Pflanzenfetten.

2. Das Ranzigwerden der Fette und Oele.

Das Ranzigwerden der Fette hängt sehr enge mit dem Gehalt derselben an freien Fettsäuren bezw. mit der Spaltung der Glyceride zusammen und möge daher dieser Abschnitt an die vorstehenden Mittheilungen angeschlossen werden, ob schon das Ranzigwerden vorwiegend nur bei dem Kuhbutterfett in Betracht kommt.

Unter Ranzigsein der Fette versteht man allgemein das Vorhandensein jenes eigenartigen Geruches und Geschmackes, welche verdorbener (ranziger) Kuhbutter eigen sind und welche nach C. Amthor ³⁾ in erster Linie von Buttersäureester bedingt sind. Nachdem nämlich O. Schweissinger ⁴⁾, B. Fischer ⁵⁾, Besana ⁶⁾ und R. Sendtner ⁷⁾ nachgewiesen haben, dass der Grad der Ranzigkeit nicht immer im Verhältniss steht oder gleichen Schritt hält mit der Menge der gebildeten freien Fettsäuren, indem stark ranzige Butter nicht immer einen hohen Säuregrad zeigt bezw. Butter mitunter stark sauer ist, ohne ranzig zu sein, da erscheint es wahrscheinlich, dass der ranzige Geruch und Geschmack der Butter in etwas anderem als dem Gehalt an freien Fettsäuren ihre Ursache haben. Freilich werden freie Fettsäuren hierbei nicht ohne Einfluss sein.

¹⁾ Landw. Versuchszt. 1890, 37, 135.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890, 29, 1.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, 38, 19.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 696.

⁵⁾ Jahresber. d. chem. Untersuchungsanstalt Breslau 1890/91.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1891, 15, 410.

⁷⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 2, 290.

Denn J. Mayrhofer¹⁾ findet, dass in den Destillaten ranziger Butter auch säureartige Verbindungen sind, durch welche anscheinend der ranzige Geruch und Geschmack einer Butter nicht in geringem Grade mitbedingt ist.

J. Hanus²⁾ hat in ranziger Butter, die nur verhältnissmässig geringe Mengen freier Säure enthielt, aldehydartige Verbindungen nachgewiesen und hält es für richtig, zwischen saurer und ranziger Butter zu unterscheiden.

A. Schmidt³⁾ unterscheidet ebenfalls saure, ranzige, sowie saure und gleichzeitig ranzige Fette. Erstere enthalten viel freie Fettsäuren, aber das Glycerin ist noch unverändert; bei ranzigen Fetten ist der Gehalt an freien Fettsäuren nicht sehr hoch, aber das freie Glycerin ist ganz oder theilweise zu Aldehyd oder Keton oxydirt. Sauer und gleichzeitig ranzig dagegen ist ein Fett, welches neben einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren auch Oxydationserzeugnisse des Glycerins (Aldehyd etc.) enthält.

Wenn somit schon der Begriff der Ranzigkeit der Fette noch nicht völlig feststeht, so sind die Ansichten über die Ursache des Ranzigwerdens noch weniger aufgeklärt.

Auf der einen Seite [so von Hagemann⁴⁾, Schädler⁵⁾, Duclaux⁶⁾, Gröger⁷⁾, Ritsert⁸⁾, Fr. Soxhlet⁹⁾, E. Späth¹⁰⁾, Heyerdahl¹¹⁾] wird angenommen, dass das Ranzigwerden der Butter und anderer Fette einzig auf einem rein chemischen Vorgange beruht.

Hierzu sind in erster Linie Wasser und Sauerstoff erforderlich; das Wasser soll die Glyceride spalten und der Sauerstoff die Spaltungsstoffe weiter oxydiren; während aber nach den einen vorwiegend das Butyrin der Spaltung unterliegt, werden davon nach anderen (E. Späth) nur das Olein bezw. die Glyceride der ungesättigten Säuren betroffen, die zu Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt bezw. zu Oxyfett-säuren umgesetzt werden sollen. Hagemann nimmt an, dass die aus dem Milchzucker entstehende Milchsäure die Spaltung des Butyrins zu freier Buttersäure bewirke; allgemein wird angenommen, dass vor allem Licht und ferner Wärme diese Umsetzungen (Spaltung und Oxydation) begünstigen.

Die Annahme eines rein chemischen Vorganges beim Ranzigwerden der Fette erscheint jedoch sehr wenig wahrscheinlich.

Schon v. Liebig¹²⁾, Löwig¹³⁾ und v. Fehling¹⁴⁾ nahmen an, dass das Ranzigwerden der Fette von Verunreinigungen, besonders stickstoffhaltigen Stoffen herrühre, welche wie Fermente bezw. Sauerstoffüberträger wirken; denn das Ranzigwerden könne durch Kreosot und andere Mittel verhindert werden. Auch Fermi¹⁵⁾ nimmt

¹⁾ Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr. u. Genussmittel 1898, 1, 552.

²⁾ Ebendort 1900, 3, 524.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 37, 301.

⁴⁾ Hagemann: Ein Beitrag zur Butterconservirung 1882.

⁵⁾ Schädler: Technologie der Fette u. Oele 1883, 31.

⁶⁾ Ann. de l'Inst. Pasteur 1888.

⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 61.

⁸⁾ Ritsert: Untersuchung über Ranzigwerden d. Fette (Inaug. Dissertation), Bern 1890.

⁹⁾ Jahresbericht über d. Fortschritte a. d. Gesamtgebiete d. Agrik. Chem. 1885, 597.

¹⁰⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, 35, 471.

¹¹⁾ P. Möller: Cod. liveroil and chemistry London u. Christiania 1895.

¹²⁾ v. Liebig: Handbuch d. organ. Chemie 1843.

¹³⁾ Löwig: Ebendort 1847, 115.

¹⁴⁾ v. Fehling: Ebendort 1878.

¹⁵⁾ Archiv f. Hygiene 1890, 10, 1.

ein aus lebendem Protoplasma sich bildendes Enzym an, welches Fette in Glycerin und freie Fettsäuren zu spalten im Stande sein soll. Nach anderen so C. Virchow¹⁾, C. Amthor²⁾, Lafar³⁾, Sigismund⁴⁾, v. Klecki⁵⁾ sind es ohne Zweifel Bakterien, welche beim Ranzigwerden der Fette (besonders der Kuhbutter) eine Hauptrolle spielen und die Spaltung bewirken, während die weitere Oxydation der Spaltungsstoffe mit oder ohne Hülfe von Bakterien durch den Luftsauerstoff erfolgen soll. Von anderen Forschern werden hierfür schon bestimmte Bakterien angenommen; nach Escherich⁶⁾ und Müller⁷⁾ besitzen die Darmbakterien, nach Gottstein⁸⁾ allgemein anaerobe Bakterien, nach Baumann⁹⁾ der *Bacillus diatripeticus* ein Fettspaltungsvermögen. R. Reinmann¹⁰⁾, der sich ebenfalls eingehend mit dieser Frage beschäftigte, vertritt entschieden die Ansicht, dass das Ranzigwerden entweder auf einer Ferment- oder Bakterienwirkung beruht; am wahrscheinlichsten ist eine Fermentwirkung; gegen diese spricht nur die Verzögerung des Ranzigwerdens durch Kochsalzzusatz, wodurch sonst eine Fermentwirkung nicht beeinträchtigt wird. Gegen eine ausschliessliche Wirkung von Bakterien sprach der Umstand, dass es nicht gelang, mit Reinkulturen und Bakteriengemischen Sterilrahmbutter ranzig zu machen. Im übrigen steht nach Reinmann die Menge der in der Butter sich bildenden freien Säuren mit dem ranzigen Geruch und Geschmack in keiner Beziehung; ein hoher Gehalt der Butter an Kasein und Milchzucker beschleunigt sehr das Ranzigwerden. Dem Luftzutritt kommt bei demselben nur in zweiter Linie eine Wirkung zu, insofern als Sterilrahmbutter auch bei freiem Luftzutritt nicht ranzig wird; dem Licht spricht Reinmann jegliche Rolle bei diesem Vorgang ab.

Die vorstehenden Beobachtungen beziehen sich vorwiegend auf Kuhbutter; aber auch andere Fette (Schmalz, Thran und Pflanzenfette) unterliegen dem Ranzigwerden und wird letzteres auch bei diesen dieselbe Ursache haben.

Von dem Ranzigwerden der nicht trocknenden Fette muss das sog. Trocknen der Oele (Lein-, Mohn-, Hanf- und Nussöl) an der Luft unterschieden werden; es beruht anscheinend nur auf Sauerstoff-Aufnahme aus der Luft; sie werden dick und trocknen, in dünnen Lagen auf Glas, Holz etc. aufgestrichen, zu einer durchscheinenden, gelblichen, geschmeidigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Schicht ein, indem sie an Gewicht zunehmen. Diese Umwandlung kann durch Beimengung von gewissen Metallen, wie Kupfer und Blei, in feiner Vertheilung unterstützt werden. Besonders das Leinöl hat die Eigenschaft, beim Kochen mit Blei- und Manganoxyden bzw. deren Salzen in Firniss überzugehen, d. h. in ein Oel, welches innerhalb kurzer Zeit einen vollkommen trockenen Anstrich liefert. Diese Eigenschaft besitzen vorwiegend die Oele, welche die Glyceride der Linolsäure bzw. deren Verwandte enthalten.

¹⁾ Repertorium d. anal. Chemie 1886, 489.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1899, 35, 19.

³⁾ Archiv f. Hygiene 1891, 13, 1.

⁴⁾ Sigismund: Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette (Inaug. Dissert.) Halle 1893.

⁵⁾ v. Klecki: Desgl. Leipzig 1894.

⁶⁾ Escherich: Die Darmbakterien d. Kindes (Inaug. Dissert.) 1886, 158.

⁷⁾ Zeitschr. f. klin. Med. 12, 61.

⁸⁾ Berliner klin. Wochenschr. 1887, Nr. 48.

⁹⁾ Landw. Versuchsstationen 1893, 42, 211.

¹⁰⁾ Centralbl. f. Bakteriologie, 2. Abth., 1900 6, 131, 166, 209.

3. Gehalt der Fette und Oele an unverseifbaren Bestandtheilen.

Fast alle Fette enthalten ausser Cholesterin, Phytosterin oder Lecithin eine geringere oder grössere Menge nicht verseifbarer Bestandtheile (entweder Kohlenwasserstoffe oder ungebundene Alkohole), die in Petroläther löslich sind.

Allen und Thomson¹⁾ (vergl. auch S. 105) fanden in folgenden Fetten an unverseifbaren Bestandtheilen:

Schweinefett	Leberthran	Olivenöl	Rüböl	Baumwollsaatöl	Japanwachs
0,23 %	0,46—1,32 %	0,75 %	1,00 %	1,64 %	1,14 %

Aehnliche Zahlen giebt A. Stellwaag (l. c.) in Fetten der Oelpresskuchen an; für sonstige Pflanzenfette erhielt er jedoch weit höhere Werthe für den unverseifbaren Antheil, nämlich in Fett aus:

Weizen- kleie	Roggen- kleie	Gerste	Hafer	Mais	Erbsen	Wicken	Pferde- bohnen	Lupinen	Buch- weizen	Soja- bohnen
7,45 %	7,64 %	6,08 %	2,53 %	3,74 %	7,37 %	7,14 %	5,92 %	6,83 %	7,24 %	1,50 %

Für Fett aus Kartoffeln betrug die Menge an Unverseifbarem 10,92 %, für das aus Rüben 10,66 %, aus Malzkeimen 34,55 % und aus Heu 30,84 %.

In dem unverseifbaren Antheil aus Heufett konnte Verf. auch einen bei 70,4 bis 71,4° schmelzenden Kohlenwasserstoff nachweisen, welcher 84,49 % Kohlenstoff und 14,89 % Wasserstoff enthielt, und welchem daher etwa die empirische Formel $C_{20}H_{42}$ zukommen würde.

Für den unverseifbaren Antheil im Baumwollsaatöl von dickflüssiger Beschaffenheit und brauner Farbe fanden wir 81,61 % C, 11,29 % H und 7,10 % O.

Das Sesamöl enthält nach Villavechia und Fabris²⁾ zwei eigenartige unverseifbare Antheile, das Sesamin und ein rothes Oel, welches letztere der Träger der Baudouin'schen Sesamöl-Reaktion ist. Das Sesamin krystallisirt im monoklinen System, hat einen Schmelzpunkt von 121° und nach Bömer und Winter³⁾ eine Elementarzusammensetzung von 67,55 % C, 5,15 % H und 27,30 % O; dieser entspricht die empirische Formel $C_{33}H_{80}O_{10}$.

Für das sog. rothe Oel, welches die Sesamöl-Reaktion (mit Salzsäure und Furfuröl) noch in einer Verdünnung von 1:500000 gab, fanden Bömer und Winter 77,07 % C, 11,17 % H und 11,76 % O. Jedoch ist nicht ausgeschlossen, dass das schwer zu reinigende Oel noch nicht ganz rein war.

4. Elementarzusammensetzung der Fette.

Wenngleich die thierischen wie pflanzlichen Fette nach vorstehenden Ausführungen manche Verschiedenheiten aufweisen, so sind sie in ihrer Elementarzusammensetzung doch im wesentlichen gleich oder doch nur zum geringen Theil von nennenswerthem Unterschiede.

Der verschiedene Gehalt an den drei wesentlichsten Bestandtheilen, dem Triolein, Tristearin und Tripalmitin, kann auch keine wesentlichen Unterschiede in der Elementarzusammensetzung bedingen, weil diese selbst keine wesentlich abweichende Elementarzusammensetzung besitzen. Es verlangt nämlich:

¹⁾ Chem. News 43. 287.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 505.

³⁾ C. Winter: Ueber einige Ester des Cholesterins und Phytosterins etc. Inaug. Dissertation. Münster i. W. 1901.

Triolein	Tristearin	Tripalmitin
77,38% C, 11,76% H, 10,86% O	76,85% C, 12,36% H, 10,79% O	75,93% C, 12,16% H, 11,91% O.

E. Schulze und A. Reinecke¹⁾ untersuchten verschiedene thierische Fette auf Elementarzusammensetzung und fanden im Mittel mehrerer Analysen:

Fett vom:	Zusammensetzung des Fettzellgewebes			Elementarzusammensetzung des Fettes		
	Wasser	Membran	Fett	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Hammel	10,48 %	1,64 %	87,88 %	76,61 %	12,03 %	11,36 %
Ochsen	9,96 "	1,16 "	88,88 "	76,50 "	11,91 "	11,59 "
Schwein	6,44 "	1,35 "	92,21 "	76,54 "	11,94 "	11,52 "
Pferd	— "	— "	— "	77,07 "	11,69 "	11,24 "
Kuhbutter	— "	— "	— "	75,63 "	11,87 "	12,50 "

Verfasser²⁾ hat in derselben Weise verschiedene Pflanzenfette untersucht und für dieselben folgende Elementarzusammensetzung gefunden:

Fett aus	Gehalt der Samen			Elementarzusammensetzung des Fettes			Aggregatzustand	Farbe	
	Wasser %	Fett %	Fett in Proc. oder Trockensubstanz %	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %			
Olivenöl	—	—	—	77,20	11,30	11,50	flüssig	hellgelb	
	2.	—	—	76,67	11,95	11,38	"	—	
Leinsamen ³⁾	9,29	31,94	35,21	76,80	11,20	12,00	"	—	
Desgl. ³⁾	—	—	—	77,80	11,20	11,80	"	—	
Desgl. ³⁾	—	—	—	78,00	11,60	11,00	"	—	
Leindottersamen	7,25	29,86	32,37	77,12	11,95	10,93	"	—	
Mohnsamens ³⁾	—	—	—	76,50	11,20	12,30	"	—	
Desgl. ³⁾	—	—	—	76,63	11,63	11,74	"	—	
Hanfsamen ³⁾	8,17	32,27	35,25	76,00	11,30	12,70	"	—	
Rapsamen	7,90	41,90	45,49	77,99	12,03	9,98	"	wasserhell	
	2.	—	—	78,20	12,08	9,72	"	—	
	3.	—	—	77,91	12,02	10,07	"	—	
Rübensamen	7,86	33,53	36,39	77,21	13,36	9,43	"	—	
Bucheckern	18,09	23,08	28,18	76,65	11,47	11,88	"	hellgelb	
Madiasamen	7,73	37,32	40,44	77,23	11,41	11,36	"	—	
Weisser Sesam	6,09	49,31	52,50	77,38	11,59	11,03	"	schwach gelb	
Schwarzer Sesam	6,62	46,02	49,28	76,17	11,44	12,39	"	—	
Baumwollensamen	10,28	19,49	21,72	76,50	11,33	12,17	"	stark gelb	
	2.	—	—	76,30	11,73	12,39	"	—	
Erdnuss	6,77	51,51	55,25	75,83	11,44	12,73	fest	weiss	
	2.	—	—	75,63	11,70	12,67	"	—	
Palm-kerne	In Alkohol löslich	9,24	48,07	52,85	72,89	11,47	15,64	flüssig	gelblich
	In Alkohol unlöslich	—	—	—	73,17	11,81	15,02	"	—
	1.	—	—	74,99	14,73	13,28	fest	weiss	
	2.	—	—	75,47	11,93	12,60	"	—	

¹⁾ Landw. Versuchsstationen 1867, 9, 97.

²⁾ Ebendort 1870, 13, 241.

³⁾ Diese von Sacc (Knapp's Lehrb. d. Technol. 3. Aufl. Bd. I S. 371) ausgeführten Analysen stimmen mit der mittleren Zusammensetzung der von mir untersuchten Fette so gut überein, dass ich diese Fette nicht untersucht habe.

Fett aus	Gehalt der Samen			Elementarzusammensetzung des Fettes			Aggregatzustand	Farbe	
	Wasser %	Fett %	Fett in Proc. der Trocken- Substanz	Kohlen- stoff %	Wasser- stoff %	Sauer- stoff %			
Cocosnussschale	1.	4,85	64,48	67,76	74,28	11,77	13,95	fest	weiss
	2.	64,64 (frisch)	35,93	67,35	74,03	11,68	14,29	"	—
Nigersamen		6,72	43,08	48,18	76,42	11,82	11,76	flüssig	—
Nigerkuchen	1.	—	—	—	74,39	11,19	14,42	fest	wachsähnlich
	2.	—	—	—	74,38	11,09	14,65	"	—
Ricinusamen		6,46	51,37	55,33	74,00	10,26	15,71	diok- flüssig	—
Candlenuss		3,69	60,93	—	76,82	11,91	11,27	flüssig	stark gelb
Roggen		6,40	1,35	1,44	76,71	11,79	11,50	"	gelb
Weizen		7,23	1,14	1,23	77,19	11,97	10,84	"	—
Gerste	1.	6,55	1,44	1,54	76,27	11,78	11,95	fest	weissgelb
	2.	—	1,57	1,68	76,31	11,75	11,94	"	—
Hafer	1.	10,88	3,97	4,45	75,67	11,77	12,56	flüssig	stark gelb
	2.	—	4,11	4,61	75,74	11,60	12,66	"	—
Mais	1.	7,75	4,43	4,80	75,79	11,43	12,78	"	hellgelb
	2.	—	4,51	4,89	75,61	11,28	13,11	"	—
Lupinen		14,79	5,20	6,10	75,94	11,59	12,47	"	stark gelb
Erbsen		13,22	0,81	0,93	76,71	11,96	11,33	"	hellgelb
Bohnen		12,53	0,83	0,96	77,50	11,81	10,69	"	—
Kartoffeln	1.	—	—	—	76,06	11,77	12,17	fest	schmutzig weiss
	2.	—	—	—	76,27	11,93	11,80	"	—
Runkelrüben		—	—	—	76,12	11,69	12,19	"	—
Reismehl		—	—	—	76,17	11,51	12,32	flüssig	gelb
Kakaosamen		5,25	48,75	51,45	78,91	12,33	9,66	fest	weiss
Wallnuss (Kerne)		7,18	57,43	61,87	77,46	11,83	10,71	flüssig	—

Hiernach zeigen nur das Palmkern-, Kokosnuss- und Ricinusfett eine abweichende Elementarzusammensetzung; die der übrigen Pflanzenfette ist mehr oder weniger gleich.

D. Allgemeine Eigenschaften der Fette, Öle und Wachsarten.

Die in der Natur vorkommenden festen Fette schmelzen sämtlich unter 100° unzersetzt, die flüssigen Fette (Öle) erstarren in der Kälte, die festen Fette werden härter; beim Erwärmen werden flüssige wie geschmolzene Fette dünnflüssiger. Bis 250° können sie meist unzersetzt erhitzt werden, bei höheren Hitzegraden zersetzen sie sich unter Bildung einer Anzahl flüchtiger Stoffe, unter denen das aus dem Glycerin sich bildende, scharf und unangenehm riechende Akrolein sich besonders bemerkbar macht.

Die reinen Triglyceride sind geruch-, farb- und geschmacklos; der verschiedenartige Geschmack und Geruch natürlicher Fette und Öle rührt von geringen Beimengungen fremder Stoffe her.

Die flüssigen oder geschmolzenen Fette ziehen leicht in die Hohlräume fester Körper und erzeugen z. B. auf Papier einen durchscheinenden Fleck, den sog. Fettfleck, der sich weder durch Trocknen, noch Waschen mit Wasser und darauf folgendes Trocknen entfernen lässt (Unterschied von Glycerin-Flecken).

Die geringste Menge Fett lässt sich nach Lichtfort¹⁾ dadurch erkennen, dass zwischen Papier zerdrückter, mit den Fingern nicht berührter Kampher auf Wasser hin und her kreist, diese kreisende Bewegung aber sofort aufhört, sobald auf die Oberfläche des Wassers eine Spur Fett gebracht wird, z. B. wenn man sie mit einer Nadel berührt, die man über das Kopfhaar gestrichen hat.

In Wasser sind die Fette und Oele unlöslich; zwar nimmt Wasser beim Schütteln flüssiger Oele oder geschmolzener Fette Spuren davon auf, wie ebenso umgekehrt letztere etwas Wasser; im ersteren Falle aber befindet sich Fett, in letzterem Wasser nicht eigentlich gelöst, sondern mechanisch, fein vertheilt in der Schwebel. In kaltem Alkohol sind alle Fette bis auf Ricinus-, Kroton- und Olivenkernöl sehr schwer löslich; 100 Thle. Alkohol von 0,83 spec. Gewicht lösen z. B. nur:

0,534 Thle. Rüböl, 0,642 Thle. Leinöl u. 0,561 Thle. Traubenkernöl.

Dagegen sind die Fette und Oele sehr leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroleum und Petrolaether, nur Ricinusöl ist in Petroleum und Petrolaether unlöslich. Die Löslichkeit des Tristearins, wovon sich 1 Thl. nur in 200 Thln. Aether löst, wird durch die Gegenwart anderer Triglyceride erhöht.

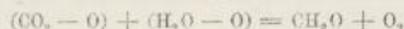
Umgekehrt lösen sich einige Körper in Oelen, z. B. Schwefel und Phosphor in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur; auch Seifen werden von den Fetten gelöst und nehmen Lösungen von Fett in Aether und Petroleumäther nicht unbedeutende Mengen Seife auf.

Die Wachsorten unterscheiden sich dadurch von den Fetten und Oelen, dass sie, wenn sie keine Triglyceride enthalten, beim Erhitzen kein Akrolein liefern und beim längeren Liegen nicht ranzig werden. In den anderen Eigenschaften gleichen sie den Fetten.

E. Entstehung bezw. Bildung der Fette und Oele.

Ueber die Entstehung bezw. Bildung der Fette herrscht bis jetzt noch keine Klarheit. Man nimmt an, dass die Pflanzenfette gerade so wie die thierischen Fette (vergl. weiter unten) sowohl aus Proteinstoffen wie Kohlenhydraten gebildet werden können. Am wahrscheinlichsten scheint jedoch die Bildung des Pflanzenfettes aus Kohlenhydraten, und zwar aus Stärke. Denn man hat beobachtet, dass ölreiche Samen, wie Rapssamen, vor ihrer Reife reichlich mit Stärkekörnern erfüllt sind, dass diese aber beim Reifen in dem Maasse verschwinden, als der Oelgehalt zunimmt, wie umgekehrt bei der Keimung der Oelsamen schon nach wenigen Tagen transitorische Stärke auftritt, welche in den Keimlappen vorwiegt, während das Öl zurücktritt.

Von dem Stärkemehl aber nimmt man an, dass es aus dem ersten Spaltungserzeugniss der Kohlensäure und des Wassers, dem Ameisensäurealdehyd oder Formaldehyd (CH₂O) entsteht. Letzterer soll sich durch die Thätigkeit des Chlorophylls unter Mitwirkung des Sonnenlichtes aus der Kohlensäure und dem Wasser unter Abspaltung von Sauerstoff nach der Gleichung:

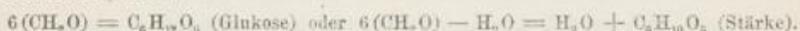


bilden. Bokorny hat nämlich gefunden, dass Blätter, denen keine Kohlensäure zur Verfügung stand, aus formaldehydschwefligsaurem Natrium Stärke bildeten, während

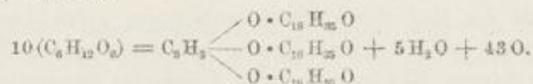
¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1863, 2, 409.

G. Pollacci glaubt, in den dem Sonnenlicht ausgesetzten Blättern durch Eintauchen in eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung Formaldehyd nachgewiesen zu haben.

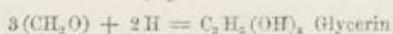
Durch Kondensation des Formaldehyds unter dem Einfluss der Zellthätigkeit des Protoplasmas kann entweder direkt „Glukose“ oder unter Abspaltung von Wasser Stärke entstehen, z. B.



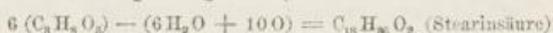
Aus 10 Mol. Glukose können aber 1 Mol. Stearin + 5 Mol. Wasser + 43 Mol. Sauerstoff entstehen, nämlich:



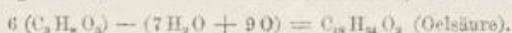
Oder es können durch Kondensation des Formaldehyds auch direkt die Fettbestandtheile (Glycerin und Fettsäure) gebildet werden, z. B.



und aus 6 Glycerin unter Abspaltung von (6 Wasser und 10 Sauerstoff) Stearinsäure:



oder unter Abspaltung von (7 Wasser und 9 Sauerstoff) Oelsäure:



Pringsheim hat gefunden, dass bei der Zerstörung des Chlorophylls im grellen Sonnenlicht ein eigenthümlicher, ölarziger Körper, „Hypochlorin“, entsteht, welcher sich in den Poren des Chlorophylls ansammelt; er nimmt an, dass derselbe im engsten Zusammenhange mit den fetten, ätherischen und wachsartigen Körpern steht.

C. v. Nägeli hat die Vermuthung ausgesprochen, dass ähnlich wie im Thierkörper, so auch in den Pflanzen wenigstens ein Theil des Fettes durch Spaltung oder Zersetzung von Proteinstoffen erzeugt werden kann.

Die stickstofffreien Extraktstoffe bezw. Kohlenhydrate.

Unter „stickstofffreien Extraktstoffen“ versteht man in der Futter- und Nahrungsmittel-Analyse diejenigen organischen Verbindungen, welche ausser Wasser, Proteïn, Fett, Rohfaser und Mineralstoffen in den Nahrungs- bezw. Futtermitteln vorhanden sind und dadurch berechnet werden, dass man Wasser, Proteïn, Fett, Rohfaser und Mineralstoffe addirt und diesen Betrag bei der Berechnung auf Procent von 100 abzieht. Die stickstofffreien Extraktstoffe schliessen demgemäss die verschiedenartigsten Körper ein, nämlich ausser den eigentlichen Kohlenhydraten und ihren Abkömmlingen Pektin-, Bitter- und Farbstoffe, organische Säuren etc.; auch ist einleuchtend, dass sich alle Fehler und Mängel der chemischen Analyse für die sonstigen Bestandtheile der Futter- und Nahrungsmittel in dieser Gruppe vereinigen, so dass die Angabe für die „stickstofffreien Extraktstoffe“ auch der Menge nach höchst ungenau ist.

In den meisten Fällen bilden die Kohlenhydrate den Hauptantheil dieser Nährstoffgruppe, weshalb dieselbe auch mit der einfachen Bezeichnung „Kohlenhydrate“ zusammengefasst wird. Die hierher gehörigen organischen Stoffe mögen hier, soweit sie die Nahrungsmittelchemie betreffen, kurz beschrieben werden.

Die Kohlenhydrate.

Die Gruppe der Kohlenhydrate verdankt ihren Namen dem Umstande, dass sie neben Kohlenstoff den Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse enthält, in welchem diese beiden letzteren Elemente Wasser bilden.

Da indess neben denjenigen Stoffen, welche die Eigenart der Kohlenhydrate besitzen, noch andere Verbindungen bestehen, in denen 2H und 1O oder ein Vielfaches hiervon mit Kohlenstoff verbunden ist, wie beispielsweise Essigsäure $C_2H_4O_2$, Milchsäure $C_3H_5O_3$, Pyrogallol $C_6H_6O_3$, Erythrit $C_4H_{10}O_5$ etc., Verbindungen, welche eine ganz andere Beschaffenheit haben, als die mit dem Namen Kohlenhydrate bezeichneten, so musste die Begriffserklärung noch enger gefasst werden und man bezeichnete eine zeitlang¹⁾ mit Kohlenhydraten nur die wahren Zuckerarten, die stets mindestens 6 Atome Kohlenstoff oder Vielfache hiervon, ferner mindestens 5 Atome Sauerstoff mit 10 Atomen Wasserstoff oder Vielfache von diesen enthalten.

Nachdem aber von Kiliani und Tollens erwiesen ist, dass es auch Zuckerarten bezw. diesen nahestehende Körper giebt, die nur 5 Atome Kohlenstoff enthalten, so geht heute der Begriff Kohlenhydrate wieder weiter, indem man zu denselben auch solche Verbindungen rechnet, welche weniger oder mehr als 6 Atome Kohlenstoff enthalten, die aber bezüglich der Konstitution, des chemischen und optischen Verhaltens, sowie gegen Enzyme ein gleiches oder ähnliches Verhalten als die wahren Zuckerarten zeigen, und als mehrwerthige Alkohole bezw. deren Abkömmlinge aufgefasst werden können.

Wenn über die sonstigen chemischen Baustoffe des Thier- und Pflanzenreiches noch manche Unklarheit herrscht und wenig Einsicht in die Natur derselben vorhanden ist, hat die Konstitution der Kohlenhydrate im letzten Jahrzehnt eine wesentliche Aufklärung erfahren, die wir vorwiegend den wichtigen Untersuchungen von Kiliani, B. Tollens, E. Fischer u. A.²⁾ verdanken.

Konstitution der Kohlenhydrate. Die Kohlenhydrate werden jetzt allgemein als die Aldehyde oder Ketone mehrwerthiger Alkohole bezw. Abkömmlinge hiervon aufgefasst und rechnet man hierzu im weiteren Sinne alle ähnlich konstituirten Verbindungen, welche Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie Wasser enthalten und die je nach dem Gehalt an Kohlenstoff in den Aldehydalkoholen in Diosen, Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, Oktosen, Nonosen etc. eingetheilt werden, also:

CHO	CHO	CHO	CHO	CHO	CHO	
CH ₂ OH	CHOH	(CHOH) ₂	(CHOH) ₃	(CHOH) ₄	(CHOH) ₅	
Glykolyl-	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	etc.
aldehyd, Diase	Glycerose,	Erythrose,	Arabinose,	Glukose,	Heptose	
	Triose	Tetrose	Pentose	Hexose	Heptose	
C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₃	C ₄ H ₈ O ₄	C ₅ H ₁₀ O ₅	C ₆ H ₁₂ O ₆	C ₇ H ₁₄ O ₇	

¹⁾ Vergl. Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Breslau 1888.

²⁾ Aus der reichen Litteratur über diese Verbindungen mögen folgende Quellen angegeben werden:
R. Sachsse: Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen. Leipzig 1877.

Edm. O. v. Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten. Braunschweig. 2. Aufl. 1895.

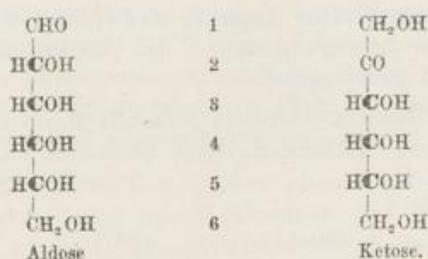
B. Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Breslau. 2. Aufl. 1898.

E. Fischer: Die Chemie der Kohlenhydrate und ihre Beziehungen für die Physiologie. Berlin 1894.

Die besonders wichtigen Untersuchungen von E. Fischer und seinen Schülern finden sich in einer Reihe von Abhandlungen in: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin von 1886—1896, 19—29, ferner Zeitschr. f. physiol. Chemie 1898, 29, 60.

Von diesen Aldehydalkoholen kommen in den Nahrungsmitteln nur die Pentosen und Hexosen in Betracht; die bekannten Aldehydalkohole mit weniger oder mehr Kohlenstoff-Atomen kommen entweder in Nahrungsmitteln nicht vor oder sind nur künstlich dargestellt. Auch von den Pentosen sind bis jetzt nur die Anhydride derselben $C_5H_8O_4$, die Pentosane oder die zugehörigen Alkohole $C_5H_{12}O_5$, die Pentite (d. h. in einer Form „Adonit“) natürlich fertig gebildet in den Pflanzen vorgefunden; nur die Gruppe der eigentlichen Zuckerarten, die Hexosen, ist sowohl durch die zugehörigen Alkohole, als die Anhydride bzw. deren Vielfache in der Natur weit verbreitet.

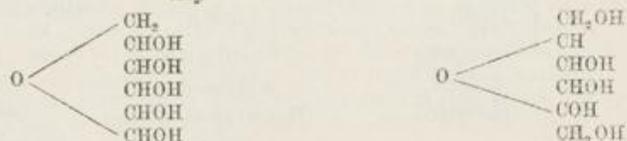
Bei den Hexosen unterscheidet man, je nachdem sie als Aldehyd- oder Ketonalkohole aufgefasst werden, zwischen Aldohexosen und Ketohexosen, denen man folgende Konstitutionsformeln¹⁾ beilegt:

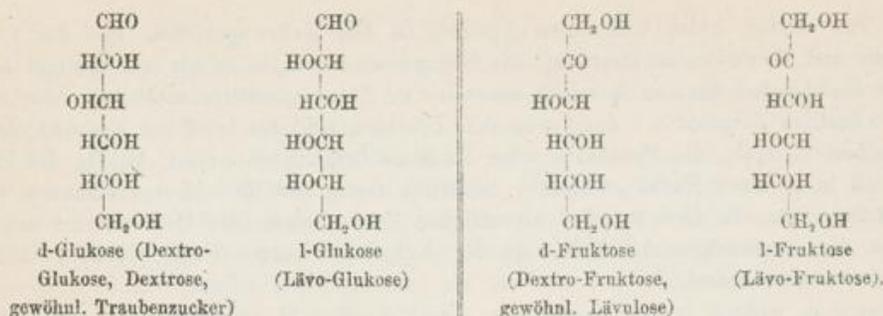


Bei den Aldosen sind 4, bei den Ketosen gleich wie bei den Pentosen 3 asymmetrische Kohlenstoff-Atome vorhanden, indem z. B. bei den Aldosen das mit No. 2 bezeichnete C-Atom mit CHO, H, OH und $C_4H_8O_4$, das mit No. 3 bezeichnete C-Atom mit $C_2H_5O_2$, H, OH und $C_3H_5O_3$ etc. verbunden ist. Aus dem Grunde sind nach der van t'Hoff'schen Regel bei den Aldohexosen $2^4 = 16$, bei den Ketohexosen $2^3 = 8$ stereoisomere Verbindungen möglich. Die Stereoisomerie beruht auf der Asymmetrie des 2. Kohlenstoff-Atoms.

Die meisten Hexosen drehen das polarisirte Licht je nach der Stellung der H- und OH-Atome entweder nach rechts oder links oder bilden durch racemische Vereinigung der beiden aktiven Formen inaktive Modifikationen; man unterscheidet daher zwischen dextrogyren = d-, lävoogyren = l- und inaktiven = i-Hexosen; jedoch beziehen sich die Vorzeichen nach E. Fischer nicht auf das wirkliche Drehungsvermögen, sondern auf die Lagerung der H- und OH-Atome, die sich wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbilde verhalten, z. B.:

¹⁾ B. Tollens (l. c. 10) hält auch nicht für ausgeschlossen, dass die Zuckerarten ähnlich wie Äthylen- oder Propylenoxyd ($O \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$) etc. konstituiert sind, also

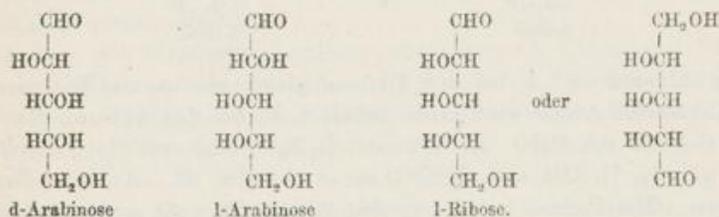




Die d-Fruktose dreht das polarisirte Licht in Wirklichkeit nicht nach rechts, sondern nach links.

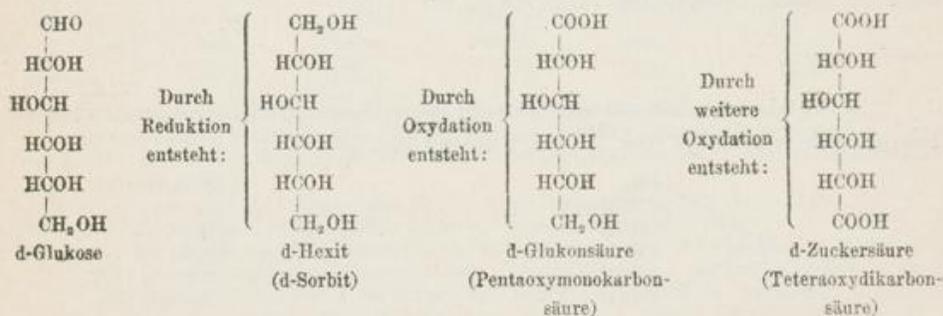
Ausser durch die verschiedene Lagerung der H- und OH-Atome ist auch eine Verschiedenheit dadurch bedingt, dass bei den Aldosen die Gruppen CHO und CH₂OH bald oben, bald unten stehen.

Aehnlich wie die Hexosen verhalten sich die Pentosen, bei welchen jedoch, weil nur 3 asymmetrische Kohlenstoff-Atome vorhanden sind, nur 2³ = 8 Stereoisomere möglich sind, z. B.:

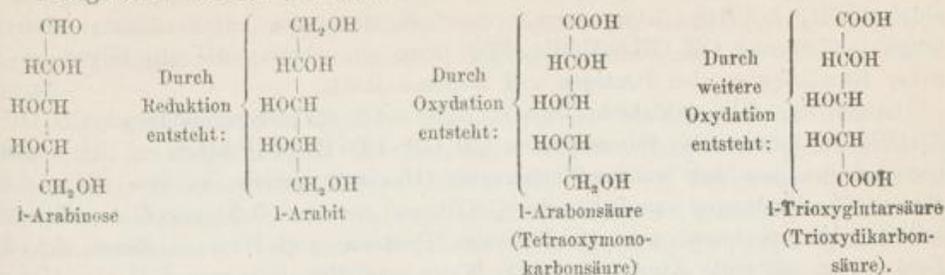


Von den stereoisomeren Zuckerarten sind die meisten bekannt.

Durch Reduktion der Hexosen bezw. Pentosen mit Natriumamalgam erhält man die zugehörigen Alkohole, Hexite bezw. Pentite, durch schwache Oxydationsmittel (Chlor, Brom oder Salpetersäure) die entsprechenden einbasischen Hexon- bezw. Pentonsäuren (Pentaoxy- bezw. Tetraoxymonokarbonsäuren), durch stärkere Oxydation die entsprechenden zweibasischen Dikarbonsäuren (Zuckersäuren bezw. Glutarsäuren), also bei den Hexosen:



Desgleichen bei den Pentosen:



Umgekehrt lassen sich die Alkohole durch Oxydation, die Karbonsäuren durch Reduktion wieder in die Zuckerarten überführen.

Von den Hexiten sind bis jetzt in den Pflanzen gefunden: Mannit, Sorbit und Dulcitol, von den Pentiten nur der der Ribose entsprechende Adonit. Von den Pentiten wie Trioxylglutarsäuren mit je 2 asymmetrischen Kohlenstoff-Atomen sind 4 Raumisomere, von den Tetraoxymonokarbonsäuren ebenso wie von den Pentosen 8, von den Hexiten und Tetraoxydikarbonsäuren (Zuckersäuren) 10, von den Hexonsäuren wie bei den Hexosen 16 Raumisomere möglich.

Synthese der Zuckerarten. Schon oben S. 116 ist erwähnt, dass man als erstes Umwandlungserzeugniss aus Kohlensäure und Wasser in den Pflanzen Formaldehyd CH_2O annimmt, aus welchem durch 6-fache Kondensation Zucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ entstehen kann. Auch haben Butlerow, Tollens und Loew durch Kondensation des Formaldehyds mit Kalk einen syrupartigen Körper erhalten, der einige Eigenschaften der Zuckerarten (Reduktion von Fehling'scher Lösung, Eingehen einer Verbindung mit Phenylhydrazin) besitzt, von Tollens „Formose“ genannt wurde und der auch α -Akröse im Gemenge enthalten soll.

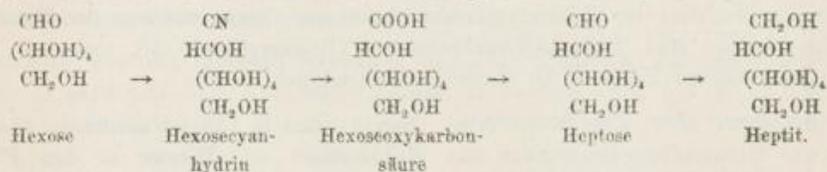
Wichtiger ist der Aufbau der d-Glukose aus der Glycerose von E. Fischer. Bei der Oxydation des Glycerins¹⁾ $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ mit Salpetersäure oder Brom oder Wasserstoffsperoxyd entsteht die Glycerose, ein Gemenge von Glycerinaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$ und Glycerinketon $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, welches sich durch verdünnte Natronlauge zu α -Akröse bzw. i-Fruktose kondensirt. Letztere geht durch Reduktionsmittel (Natriumamalgam in i-Mannit, dieser durch Oxydation der Reihe nach in i-Mannose und i-Mannonsäure über. Die i- (oder d- + l-) Mannonsäure lässt sich aber durch das Strychnin- und Morphinsalz bzw. durch Erhitzen mit Pyridin in d- und l-Mannonsäure spalten. Aus dem d-Mannonsäurelaktone (Anhydrid derselben) entsteht einerseits durch Reduktion d-Mannose und d-Mannit, andererseits aus d-Mannose und Phenylhydrazin das d-Glukosazon, welches letztere durch Kochen mit Salzsäure Glukoson und dieses durch Reduktion d-Fruktose liefert.

Einen anderen Ausgangspunkt für den künstlichen Aufbau der Zuckerarten bildet das Glykol $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (erhalten aus Aethylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$)

¹⁾ Das Glycerin lässt sich künstlich herstellen: Aus rohem Holzgeist oder Calciumacetat durch Destillation lässt sich Aceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ gewinnen, hieraus durch Reduktion Isopropylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$; dieser liefert durch Behandeln mit Chlor Propylchlorid $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und durch Behandeln mit Chlorjod weiter $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ Propyltrichlorid (Allyltrichlorid oder Trichlorhydrin). Hieraus aber entsteht durch Erhitzen mit viel Wasser auf 160° Glycerin $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, so dass es möglich ist, die Zuckerarten durch das Glycerin hindurch künstlich aus ihren Elementen aufzubauen.

bezw. der Glykolaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}$ (erhalten aus Chlor- oder Brom- oder Jodacet-
aldehyd $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO}$); letzteres geht durch Kondensation mit verdünnter Natron-
lauge in Tetrose $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CHO}$ über, die ebenso wie die Glycerose in
naher Beziehung zu den Pentosen und Hexosen steht.

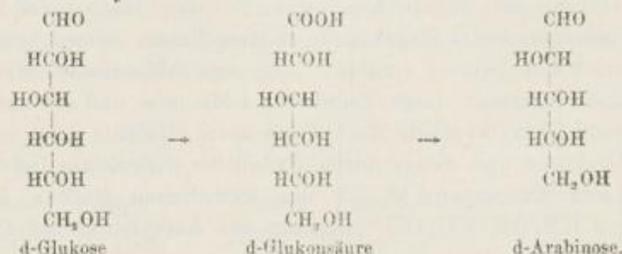
Auch der Glykolaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}$ und der Glycerinaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot$
 $\text{CHOH} \cdot \text{CHO}$ bzw. das Glycerinketon $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ haben an sich manche
Eigenschaften mit den wahren Zuckerarten (Hexosen) gemein, so dass wir zucker-
ähnliche Verbindungen von 2 Atomen C (Diosen) und von 3 Atomen C an (Triosen)
kennen; hieraus bzw. aus den Tetrosen, Pentosen und Hexosen lassen sich die
Zuckerarten mit mehr Atomen C in der Weise herstellen, dass man z. B. eine Hexose
mit mässig konc. Blausäure behandelt; es bildet sich unter direkter Anlagerung von
HCN das Cyanhydrin des Hexose; dieses giebt durch Behandeln mit Salzsäure oder
Alkali unter Abspaltung von Ammoniak die Hexose-Karbonsäure und diese lässt
sich durch Behandeln mit Natriumamalgam in das nächst höhere Glied, in eine
Heptose und durch weitere Reduktion in Heptit umwandeln, also:



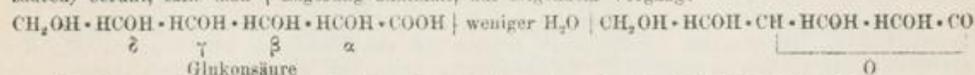
Oder man erwärmt eine Hexose längere Zeit mit Blausäure und Ammoniak,
wodurch das Ammoniaksalz der Hexosekarbonsäure $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8 \cdot \text{NH}_4$ erhalten wird;
durch Kochen des letzteren mit Baryumhydroxyd erhält man das Baryumsalz
($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8$)₂ · Ba, welches mit Schwefelsäure zerlegt wird; die freie Säure spaltet sich
beim Verdampfen in Wasser und das Lakton¹⁾ (Anhydrid) $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7$, welches mit
Natriumamalgam in die Heptose $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$ übergeht.

In dieser Weise sind weiter die Oktose und Nonose aufgebaut worden.

Abbau der Zuckerarten. Umgekehrt kann man aus den Hexosen Pen-
tosen gewinnen, indem man die durch Oxydation der Hexosen mit Chlorwasser er-
haltenen Hexonsäuren, bzw. deren Kalium- oder Calciumsalze bei Gegenwart von
Ferriacetat mit Wasserstoffsperoxyd behandelt²⁾; so lässt sich auf diese Weise aus
d-Glukose d-Arabinose synthetisch darstellen:



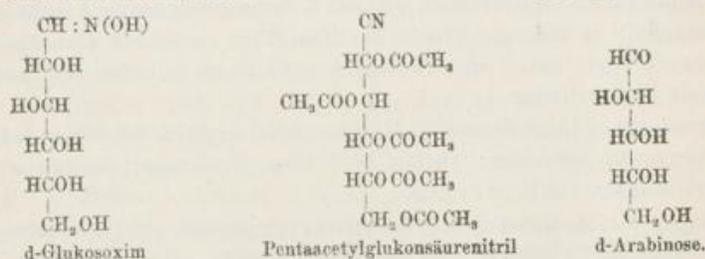
¹⁾ Die Laktonbildung beim Eindampfen oder Stehenlassen der Hexosenkarbonsäuren (Hexon-
säuren) beruht, falls man γ -Lagerung annimmt, auf folgendem Vorgang:



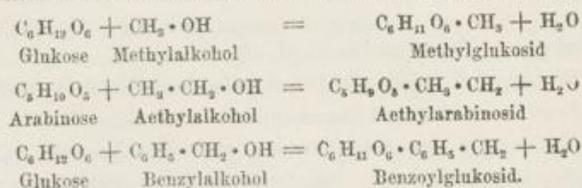
²⁾ Vergl. z. B. A. Wohl: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1899, 32, 3666.

Nach diesem Verfahren haben Ruff und Ollendorf¹⁾ durch Abbau des Milchsuckers einen aldehydartigen Zucker mit 11 Atomen C erhalten, der bei der Spaltung d-Galaktose, aber weiter nicht d-Glukose, sondern die Pentose d-Arabinose lieferte.

Auch lässt sich der Abbau der Zuckerarten aus den Oximen bewirken, indem man z. B. das d-Glukosoxim (erhalten durch längeres Behandeln der alkoholischen Lösung von d-Glukose mit Hydroxylamin $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt und aus dem erhaltenen Pentacetylglukonsäurenitril durch Alkali erst Blausäure und weiter durch Salzsäure die Acetylgruppen abspaltet, also:



Ebenso wie für den künstlichen Aufbau der Zuckerarten hat E. Fischer auch für die Synthese der Glukoside den Weg gezeigt. Leitet man in die Lösungen der Zuckerarten in Methyl-, Aethyl- oder Benzylalkohol trocknes Salzsäuregas, so bilden sich die Alkyläther der Zuckerarten als die einfachsten Glukoside, z. B.:



Letzteres schmeckt bitter und sind die Bitterstoffe der Pflanzen vielleicht ebenfalls als Glukoside aufzufassen.

In derselben Weise lassen sich durch trocknes Salzsäuregas zwei oder mehrere Zuckermoleküle aneinander lagern und künstlich die Di- bzw. Polysaccharide darstellen.

Ueber die Konstitution der beiden stereo-isomeren Methylglukoside und über ihr Verhalten gegen Enzyme vergl. S. 52.

Allgemeine Eigenschaften der Zuckerarten.

1. Die alkoholische Natur der Zuckerarten giebt sich dadurch zu erkennen, dass

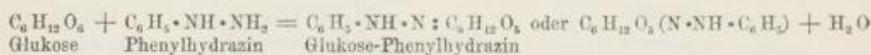
- a) sich der alkoholische Wasserstoff ausser durch Alkyle (vergl. vorstehend) durch Metalle ersetzen lässt, indem z. B. durch Behandeln mit Kalk, Baryt, Bleioxyd Saccharate gebildet werden, die den Alkoholaten entsprechen und durch Kohlensäure zersetzt werden können;
- b) sie sich bei Anwesenheit unorganischer Säuren mit Aldehyden (besonders mit Chloral und Ketonen) unter Wasseraustritt verbinden;

¹⁾ Vergl. z. B. O. Ruff: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1899, 32, 550, 2269, 3672; 1900, 33, 1798.

- c) der Wasserstoff der Hydroxyle leicht durch Säureradikale vertreten werden kann (vergl. vorstehend die Bildung von Acetylen); bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäureester (nach Art des Glycerin-nitrats [sog. Nitroglycerins $\text{CH}_2(\text{ONO}_2) \cdot \text{CH}(\text{ONO}_2) \text{CH}_2(\text{ONO}_2)$] gewöhnlich als Nitrokörper bezeichnet; die Pentabenzoylverbindungen entstehen durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge;
- d) durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure HClSO_3 Aetherschwefelsäuren entstehen.

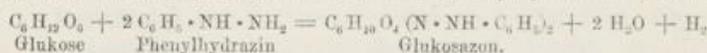
2. Die Aldehyd- und Ketonnatur offenbart sich ausser durch die bereits vorstehend erwähnte Reduktionsfähigkeit mittelst Natriumamalgam zu Alkoholen, durch die Oxydationsfähigkeit zu Säuren, durch die Fähigkeit, sich mit Blausäure zu Cyanhydrinen zu verbinden, durch die Bildung von Oxymen mittelst Hydroxylamin noch durch folgende Eigenschaften:

- a) Durch die Fähigkeit, sich mit Phenylhydrazin zu verbinden; in konc. Lösungen verbindet sich ein Mol. Phenylhydrazin (als Acetat) mit einem Mol. Zucker zu Hydrazone:



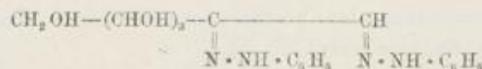
Die Hydrazone sind meistens leicht löslich in Wasser, krystallisiren dagegen aus Alkohol in farblosen Nadeln.

In verd. Lösungen mit überschüssigem Phenylhydrazin dagegen¹⁾ verbindet sich ein Mol. Zucker mit zwei Mol. Phenylhydrazin zu Osazonen:

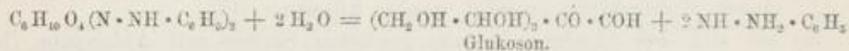


Der Wasserstoff wird nicht frei, sondern bildet mit einem Theile des Phenylhydrazins Anilin und Ammoniak.

Die Hydrazone der Aldohexosen und Ketohexosen sind verschieden, die Osazone dagegen gleich; bei dem zunächst gebildeten Hydrazone wird eine der Aldehyd- oder Ketongruppe benachbarte Alkoholgruppe zu CO oxydirt, während 2H-Atome mit überschüssigem Phenylhydrazin Anilin und Ammoniak bilden; auf die so entstandene Aldehyd- und Ketogruppe wirkt von neuem Phenylhydrazin ein, so dass aus d-Glukose, d-Mannose und d-Fruktose ein und dasselbe Osazon entsteht:



Die Osazone sind gelb gefärbte, leicht krystallisirende Verbindungen, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht aus Glukosazon Isoglukosamin $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, welches mit salpetriger Säure Fruktose liefert. Mit konc. Salzsäure werden die Osazone in Phenylhydrazin und die sog. Osone gespalten:



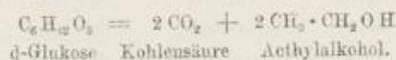
¹⁾ Behufs Ausführung der Reaktion fügt man zu 1 Thl. Hexose etc. 2 Thle. Phenylhydrazin, 2 Thle. 50%ige Essigsäure sowie gegen 20 Thle. Wasser und erwärmt bis zu einer Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich das Osazon meist krystallinisch abscheidet.

- b) Die Zuckerarten reduciren alkalische Metallsalzlösungen, so ammoniakalische Silberlösung, Fehling'sche Kupferlösung, Sachsse'sche Quecksilberlösung und alkalische Wismuthlösung, indem sie dabei selbst zu Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure oder anderen Säuren oxydirt werden.

Von den Di- und Polysacchariden reduciren nur Maltose und Laktose direkt, die anderen müssen vorher entweder durch Säuren oder Enzyme in Monosaccharide umgewandelt d. h. invertirt werden.

- c) Fast alle natürlich vorkommenden Zuckerarten (bezw. Kohlenhydrate) sind optisch aktiv, indem ihre Lösungen die Polarisationsebene ablenken. Das spec. Drehungsvermögen — $[\alpha(D)]$ d. h. der Winkel, um welchen die Polarisationsebene durch eine Flüssigkeit, enthaltend je 1 g Substanz in 1 cm in einer 100 mm langen Schicht abgelenkt wird — ist nicht nur abhängig von der Temperatur und dem Gehalt der Lösung sowie von der Anwesenheit inaktiver Stoffe, sondern auch von der Zeit nach dem Auflösen der Zuckerarten, indem manche derselben eine Bi- oder Multirotation zeigen, d. h. in frisch bereiteter Lösung stärker optisch aktiv sind, als nach längerem Stehen; d-Glukose dreht z. B. in frischbereiteter Lösung doppelt so stark, als nach dem Stehen; bei gewöhnlicher Temperatur wird die Drehung meist nach 24 Stunden beständig. Der Eintritt der beständigen Drehung kann meistens durch kurzes Erhitzen der Lösungen erreicht werden. Die Drehungsänderung rührt wahrscheinlich von der Bildung verschiedener Oxydmodifikationen her, wobei ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom in ein asymmetrisches übergeht.
- d) Die Zuckerarten (bezw. Kohlenhydrate) unterliegen unter der Einwirkung von Hefen und Bakterien leicht Gährungen, wobei neben Kohlensäure bald Alkohol bald Säuren auftreten.

- a. Alkoholische Gärung. Durch Hefe bezw. durch deren Enzym, die Zymase, werden viele Hexosen nach folgender Gleichung gespalten:



In Wirklichkeit bilden sich bei der Gärung neben Kohlensäure und Aethylalkohol in Folge von Nebengährungen einige Nebenerzeugnisse wie Glycerin, Bernsteinsäure, Milchsäure u. a.

Jedoch nicht alle Zuckerarten vergähren nach E. Fischer mit Hefe.

1. Zunächst sind nur solche Zuckerarten vergährbar, welche 3 Atome C oder ein Vielfaches hiervon enthalten, also die Triosen, Hexosen und Nonosen; die zwischenliegenden Zuckerarten, die Tetrosen, Pentosen, Heptosen und Oktosen vergähren nicht.

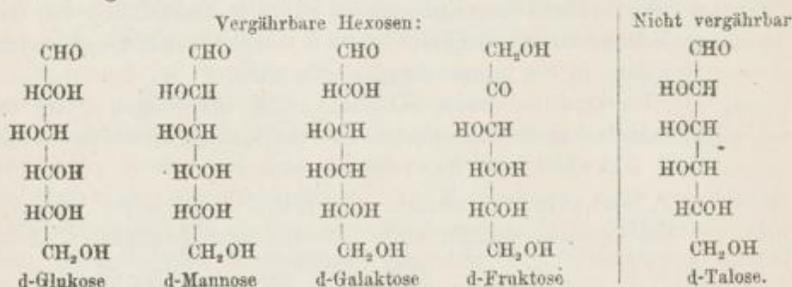
Neuerdings hat E. Salkowski¹⁾ (in ähnlicher Weise wie E. Bendix)²⁾ nachgewiesen, dass auch die Pentosen — wenigstens die Arabinose — durch Hefe vergähren und Aethylalkohol liefern; indess sind die Versuche, wie E. Salkowski selbst angiebt, noch nicht einwandfrei.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1900, 30, 478.

²⁾ Zeitschr. f. diät. u. physik. Therapie, 3, Heft 7.

B. Tollens und A. Schöne¹⁾ zeigen aufs neue, dass reine Arabinose mit reiner Hefe nicht vergäht, dass allerdings die Pentosen bei Gegenwart von Hexosen und reichlichen Nährstoffen mit in die Zersetzung hineingezogen werden können, aber es sind wahrscheinlich nicht die wirklichen Pentosen (Arabinose und Xylose), welche unter Bildung von etwas Alkohol, Essigsäure und Milchsäure vergähren, sondern die neben den wirklichen Pentosen vorhandenen Stoffe, welche beim Destilliren mit Salzsäure ebenfalls Furfurol liefern. Cross und Bevan²⁾ nennen daher diese Körpergruppe überhaupt „Furfuroide“ und hiervon verschwindet ein Theil bei der Gährung, ebenso wie die Maltose. Mit anderen Kleinwesen als Hefe z. B. mit dem Bacillus aethanticus zersetzt sich nach Frankland und Mac Gregor³⁾ die Arabinose unter Bildung von Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure und Wasserstoff.

2. Aber auch nicht alle Hexosen, auf welche es hier wesentlich ankommt, vergähren mit Hefe. Von den 16 möglichen Aldohexosen haben sich bis jetzt nur drei, die d-Glukose, d-Mannose und d-Galaktose, von den Ketohexosen nur eine, die d-Fruktose als vergährbar erwiesen; die d-Talose ist unvergährbar und giebt E. Fischer diesen Zuckerarten folgende Konstitutionsformeln:



Die d-Fruktose ist vergährbar, weil die noch vorhandenen drei asymmetrischen C-Atome genau so angeordnet sind, wie bei der d-Glukose und d-Mannose; wenn dagegen die Hydroxylgruppen alle oder zum grössten Theil auf der einen Seite stehen, wie bei der d-Talose, so sind die Hexosen nicht vergährbar.

3. Nur die Monosaccharide (Hexosen) werden durch Hefe vergohren; die Disaccharide werden vor ihrer Vergährung durch besondere Enzyme in Monosaccharide gespalten und dann erst vergohren.

So unterliegt die Saccharose erst der Spaltung in d-Glukose und d-Fruktose durch die in der Hefe vorhandene Invertase⁴⁾ (auch Invertin genannt), während die Maltose, die früher als direkt vergährbar angenommen wurde, durch die in der Hefe gleichzeitig vorhandene Maltase⁴⁾ in zwei Mol. d-Glukose zerlegt wird.

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1901, 49, 29.

²⁾ Journ. of the federated Institutes of Brewing 1897, 3, No. 1.

³⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1892, 25, Ref. 800.

⁴⁾ Die beiden Enzyme Invertase und Maltase lassen sich nur aus getrockneter Hefe gewinnen;

Die Milchzuckerhefe (Kefir) vergährt keinen Rohrzucker und keine Maltose, enthält aber auch nicht die Enzyme Invertase und Maltase (oder Glukase), dagegen das Ferment Laktase, welches Milchzucker in d-Glukose und d-Galaktose spaltet.

Das Disaccharid Trehalose wird durch ein Ferment des *Aspergillus niger*, durch Grünmalz und durch Froberghefe schwach, die Melibiose (aus Raffinose-Melitriose) durch Unterhefe, nicht aber durch Oberhefe gespalten. Die Melitriose selbst ist durch Invertase der Hefe in Melibiose und d-Fruktose spaltbar.

Von den Glukosiden werden einige durch das Enzym Emulsin, nicht aber durch die Enzyme der Hefe, andere umgekehrt durch letztere, nicht aber durch Emulsin gespalten (vergl. S. 52).

Aus diesem verschiedenen Verhalten der Zuckerarten gegen verschiedene Enzyme schliesst E. Fischer, dass zwischen den wirksamen Enzymen und dem angreifbaren Zucker eine Aehnlichkeit der molekularen Konfiguration, des asymmetrischen Baues der Moleküle bestehen muss, welche sich in ähnlicher Weise verhalten wie Schlüssel und Schloss (vergl. auch S. 52). Es ist wahrscheinlich, dass das Protoplasma der Zellen sich ähnlich verhält wie die Enzyme und die einzelnen Zuckerarten auch im thierischen Lebensvorgang ein verschiedenes Verhalten zeigen, insofern als die gärfähigen Zuckerarten leichter aufgenommen, oxydirt und in Glykogen übergeführt werden, als die nicht gärfähigen Zuckerarten. Thatsächlich lassen sich die gärfähigen Zuckerarten (d-Glukose, d-Mannose, d-Galaktose und d-Fruktose) durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion in einander überführen.

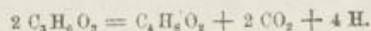
β. Säure-Gährungen. — Wie durch Hefe so können die Zuckerarten (bezw. Kohlenhydrate) auch durch andere kleinste pflanzliche Lebewesen gespalten werden.

1. Die Milchsäure-Gährung wird durch den in saurer Milch, faulendem Käse, Magensaft, Sauerkraut etc. vorhandenen Milchsäure-Bacillus, *Bacillus acidi lactici*, und andere Bakterien in zuckerhaltigen Lösungen hervorgerufen, wobei die Zuckerarten (Rohr-, Milchzucker, Gummiarten, Stärke) in Milchsäure zerfallen:



Die Gährung verläuft am stärksten bei 45—55° und bei einem nicht zu hohen Gehalt an freier Säure, weshalb bei der künstlichen Darstellung der Gährungsmilchsäure von Anfang an Zink- oder Calciumkarbonat zugesetzt wird.

2. Buttersäure-Gährung. Milchsäures Calcium geht bei Gegenwart von Käse oder Fleisch, unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff, in buttersäures Calcium über:



oder man kann die Hydrolyse dadurch nachweisen, dass man der frischen Hefe Tolmol oder Thymol zusetzt, wodurch wohl die gärende, nicht aber die hydrolytische Wirkung der Hefe aufgehoben wird. Die aus den Disacchariden gebildeten Monosaccharide lassen sich dann in der Flüssigkeit durch Darstellung der Phenylhydrazinverbindungen nachweisen.

Diese Bildung wird durch das *Bacterium lactis aërogenes* (Escherich) bewirkt. Bei der Gährung des mit Calciumcarbonat versetzten Glycerins durch *Bacillus subtilis* entsteht neben Normalbutylalkohol und etwas Weingeist ebenfalls Buttersäure. Ebenso wird Stärke bezw. Glycerin bei 40° durch *Bacillus subtilis* und *Bacillus bovocipricus*¹⁾ bei Zusatz von Nährsalzen in vorwiegend Buttersäure neben Essigsäure, etwas Bernsteinsäure und Weingeist gespalten.

3. Citronensäure-Gährung. Durch gewisse, dem *Penicillum glaucum* ähnliche Pilze, wie *Citromycetes Pfefferianus* und *glaber*, wird Glukose in Citronensäure umgewandelt und kann letztere auf diese Weise im grossen gewonnen werden.
- γ. Schleimige Gährung. Der *Bacillus viscosus sacchari* verwandelt Rohrzucker, andere kettenförmig aneinander gereihete Bakterien verwandeln Glukose unter Entwicklung von Kohlensäure in einen schleimigen, gummiartigen Stoff um, wobei in letzterem Falle auch d-Mannit und Milchsäure entstehen.
- δ. Cellulose-Gährung. Die Cellulose, die als Anhydrid der d-Glukose aufzufassen ist, wird durch einen im Darmkanal der Thiere, im Teich- und Kloakenschlamm vorkommenden *Bacillus*, vorwiegend *Bacillus amylobacter*, in Kohlensäure, Sumpfgas CH₄, Essigsäure, Isobuttersäure etc. gespalten. Hiermit aber ist die Anzahl der Bakterien, welche die Zersetzung der Kohlenhydrate bewirken, noch nicht erschöpft; ohne Zweifel leben im Wasser wie im Boden verschiedene Kleinwesen, welche sich an dieser Zersetzung betheiligen.

Die Eigenschaften der Zuckerarten, Metallsalze zu reduciren, polarisirtes Licht abzulenken und durch Hefe vergohren zu werden, benutzen wir auch zur quantitativen Bestimmung derselben.

A. Pentosen.

Von den Kohlenhydraten mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff kommen für die Nahrungsmittelchemie zunächst nur der 4-werthige Alkohol, der in der Alge *Proto-coccus vulgaris* vorkommende i-Erythrit (Phycit) CH₂OH(CHOH)₂CH₂OH in Betracht, aus dem durch Oxydation mit verd. Salpetersäure die Erythrose (Tetrose) CHO·(CHOH)₂·CH₂OH entsteht. Der Erythrit kommt auch noch als Erythrin oder Orsellinsäure-Erythrinester in vielen Flechten und einigen Algen vor.

Eine grössere Bedeutung für die Nahrungsmittelchemie dagegen hat die nächst höhere Gruppe der Kohlenhydrate, die der Pentosen C₅H₁₀O₅; zwar sind letztere als solche in der Natur, d. h. als fertige Baustoffe der Pflanzen bis jetzt noch nicht gefunden, und von den zugehörigen 5-werthigen Alkoholen, den Pentiten, kennt man bis jetzt nur den Adonit, CH₂OH(CHOH)₃CH₂OH; indess bilden dieselben in Form von Anhydriden als Pentosane n C₅H₈O₄ in Gummi- und Schleimarten, wie in der Zellmembran vielfach Bestandtheile der Pflanzen.

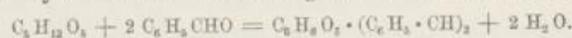
Der Adonit C₅H₇(OH)₅ findet sich im Adonieröschen (*Adonis vernalis*), ist optisch inaktiv, schmilzt bei 102°, geht durch schwache Oxydationsmittel in die zu-

¹⁾ Vergl. O. Emmerling: Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1896, 29, 2726.

gehörige Aldopentose, in die inaktive Ribose über, die sich umgekehrt wieder durch Reduktionsmittel in Adonit verwandeln lässt.

Die Pentite, 1-Arabit und Xylit sind bis jetzt nur künstlich aus den zugehörigen Aldopentosen durch Reduktion dargestellt.

Der Adonit unterscheidet sich von den anderen Pentiten dadurch, dass er mit Benzaldehyd eine krystallinische Verbindung von Dibenzaladonit bildet:



Zu den Aldopentosen wird jetzt auch der Isodulcit oder die Rhamnose gerechnet, welche als Methyl-Pentose $CH_3(CHOH)_4 \cdot CHO + H_2O$ aufgefasst wird und sich aus verschiedenen in der Natur vorkommenden Glukosiden (Quercitrin, Xanthorhamnin, Hesperidin und Naringin) durch Spaltung bildet; Schmelzpunkt 93° , wasserfrei $122-126^\circ$, ist rechtsdrehend, das Osazon schmilzt bei 180° ; durch Reduktion entsteht daraus der Alkohol, Rhamnit $CH_3 \cdot C_3H_6(OH)_5$, durch Destillation mit Salzsäure entsprechend Methylfurfurol.

Die der Rhamnose isomere Chinovose $CH_3(CHOH)_4CHO$ ist ein Spaltungserzeugniss des in den Cinchonaarten vorkommenden Chinovins mit Salzsäure; die ebenfalls isomere Fukose entsteht aus Seetang (Fucus-Arten) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure.

Für die bis jetzt dargestellten Aldopentosen gelten folgende Konstitutionsformeln und Eigenschaften:

	l-Arabinose	d-Arabinose	l-Xylose	l-Ribose
1. Konstitutionsformel	$\begin{array}{c} CHO \\ \\ HCOH \\ \\ HOCH \\ \\ HOCH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CHO \\ \\ HOCH \\ \\ HCOH \\ \\ HCOH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CHO \\ \\ HCOH \\ \\ HOCH \\ \\ HCOH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CHO \\ \\ HCOH \\ \\ HCOH \\ \\ HCOH \\ \\ CH_2OH \end{array}$
2. Schmelzpunkt	160°	160°	$144-145^\circ$	—
3. Drehungswinkel $[\alpha(D)]$	$+104,5-105,5^\circ$	linksdrehend	$+20-21^\circ$ ¹⁾	inaktiv
4. Osazone, Schmpunkt } $C_2H_5O_2(N_2HC_6H_5)_2$ }	160°	160°	160°	$154-155^\circ$
5. Molekulare Verbrennungswärme	557,1—558,3 Kal.	—	560,7—561,9 Kal.	—

Die l-Arabinose wurde zuerst erhalten aus der Metapektinsäure des Rübenmarkes durch Kochen mit Schwefelsäure, dann auf dieselbe Weise aus Gummi-arabicum, Kirsch-, Traganthgummi, Diffusionsschnitteln, Biertrebern etc.

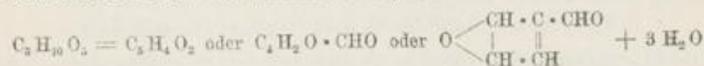
Die d-Arabinose dagegen ist nur künstlich aus d-Glukosoxim durch Abbau (s. o.) und aus d-Glukonsäure durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd dargestellt.

Die Xylose ist zuerst aus Holzgummi gewonnen worden; man zieht Holz mit schwacher Natronlauge, Kalk oder Ammoniak aus und kocht das erhaltene Gummi mit 5%iger Schwefelsäure; es ist als Xylan $n C_5H_8O_4$ auch in grösserer Menge in Heu, Stroh, Kleie etc. enthalten.

¹⁾ Die Xylose besitzt wie die Arabinose Birotation; die frische Lösung zeigt $+38,8^\circ$ Drehung $[\alpha(D)]$.

Die Ribose kann ausser durch Oxydation von Adonit auch aus l-Arabinose durch Oxydation derselben zu l-Arabonsäure und durch Erhitzen der letzteren mit Pyridin (Umlagerung in Ribonsäure) dargestellt werden.

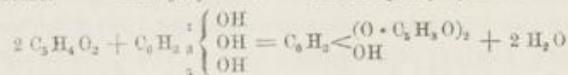
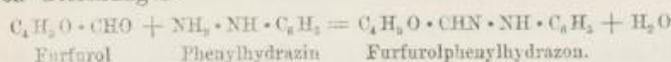
Die Pentosen unterscheiden sich dadurch von den Hexosen, dass sie mit Hefe nicht vergähren (vergl. oben) und beim Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure nicht Lävulinsäure, sondern Furfurol liefern:



Pentose Furfurol = Aldehyd der Brenzschleimsäure.

Das Furfurol kann in kleinsten Mengen durch Xylidin und Anilin (essigsaures Anilinöl auf Papier gegossen und getrocknet) an der Rothfärbung erkannt werden.

Das Furfurol bildet sowohl mit Phenylhydrazin als Phloroglucin Verbindungen nach folgenden Gleichungen:



Furfurol Phloroglucin Furfurolphloroglucin.

Da die Verbindung sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit Phloroglucin in Wasser und saurehaltigem Wasser fast unlöslich ist und die Pentosen wie die Pentosane etc. die obige Umsetzung erleiden, so giebt nach B. Tollens die Destillation der Nahrungs- und Futtermittel mit Salzsäure und die Fällung des Furfurols im Destillat mit Phenylhydrazin oder Phloroglucin — seit einiger Zeit wird nur das letztere angewendet — ein einfaches Mittel ab, die Pentosanverbindungen bezw. die Furfuroide (vergl. oben) quantitativ zu bestimmen (vergl. Bd. III).

Sonstige qualitative Reaktionen: 1. Mit einer gesättigten Lösung von Phloroglucin in starker Salzsäure geben pentosanhaltige Stoffe beim Erwärmen Kirschrothfärbung (hierauf beruht der Nachweis von Holzstoff in Papier mittelst Phloroglucin-Salzsäure). 2. Mit salzsaurem Orcin (0,5 g Orcin in 30 cem Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und dazu 30 cem Wasser) geben dieselben beim Kochen Blaufärbung.

B. Hexosen.

Die Hexosen kommen in grösserer Mannigfaltigkeit in der Natur vor, als die Pentosen bezw. deren Anhydride; nicht nur die zugehörigen Alkohole finden sich natürlich in mehreren Gliedern, sondern auch mehrere Hexosen als solche allein, oder zu mehreren mit einander vereinigt. Man theilt daher diese Gruppe in folgende Abtheilungen ein:

- I. Monosaccharide oder Glukosen,
- II. Disaccharide oder Saccharosen,
- III. Trisaccharide oder Saccharotriosen,
- IV. Polysaccharide und zwar
 1. die Stärke und die ihr nahestehenden Polysaccharide,
 2. das Inulin und andere ähnliche Kohlenhydrate,
 3. die Saccharo-Kolloide, Gummi und Pflanzenschleime,
 4. Stoffe, welche den Glukosen nahe stehen, aber nicht die Konstitution oder Eigenschaften derselben besitzen.

I. Die Monosaccharide oder Monohexosen (Monosen).

Von den 16 möglichen stereoisomeren Aldohexosen kommen in der Natur nur fertig gebildet vor die d-Glukose, d- und l-Mannose und d-Galaktose, von den 8 stereo-isomeren Ketohexosen nur die d-Fruktose und Sorbinose oder Sorbose. Die anderen Glieder dieser Reihe sind nur künstlich dargestellt. Erstere mögen daher hier auch nur Berücksichtigung finden.

Die zu den Hexosen gehörigen, in der Natur vorkommenden 6-werthigen Alkohole sind der Mannit, Sorbit und Dulcit; sie besitzen folgende Eigenschaften:

	l-Mannit	d-Mannit	l-Sorbit	d-Sorbit	Dulcit
Konstitutionsformel	CH ₂ OH				
	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
	HCOH	HOCH	HCOH	HOCH	HOCH
	HOCH	HCOH	HOCH	HCOH	HOCH
	HOCH	HCOH	HOCH	HCOH	HCOH
	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ O H
Schmelzpunkt	166°	163—164°	75°	75° ¹⁾	188°
Drehung bei Gegenwart von Borax	rechts	links	—	links	inaktiv

d-Mannit oder gewöhnlicher Mannit kommt in der Manna, dem eingetrockneten Saft der Mannaesche (*Fraxinus ornus*) vor, aus welchem er durch Auskochen und Krystallisation (in feinen glänzenden Nadeln) gewonnen werden kann; vielleicht ist der in Pilzen und Algen vorkommende Mannit ebenfalls d-Mannit; er bildet sich bei der Reduktion von d-Mannose und d-Fruktose mit Natriumamalgam, bei der schleimigen Gährung von Saccharose. Der Mannit schmeckt sehr süß. Durch schwache Oxydation mit Salpetersäure liefert er d-Mannose und d-Fruktose, durch stärkere Oxydation d-Mannozuckersäure, Erythritsäure und Oxalsäure.

Der Links- oder l-Mannit entsteht aus l-Mannose, bezw. aus l-Arabinosekarbonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung, wie ebenso inaktiver Mannit, (d.+l.)Mannit aus inaktiver Mannose (i-Mannonsäure); letzterer ist gleich mit dem synthetisch dargestellten α -Akrit aus der α -Akrose.

d-Sorbit findet sich im Saft der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) und entsteht durch Reduktion der d-Glukose, sowie neben d-Mannit durch Reduktion der d-Fruktose. l-Sorbit ist bis jetzt nur künstlich durch Reduktion von l-Gulose erhalten worden.

Dulcit (auch Dulcin, Dulkose, Melampyrin, Evonymit genannt) ist in zahlreichen Pflanzensäften, z. B. von Melampyrum-, Pilinanthus-, Evonymus-Arten und besonders in der Dulcit-Manna von Madagaskar vorhanden. Künstlich wird der Dulcit aus Laktose und Galaktose mit Natriumamalgam erhalten.

Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert er Schleimsäure.

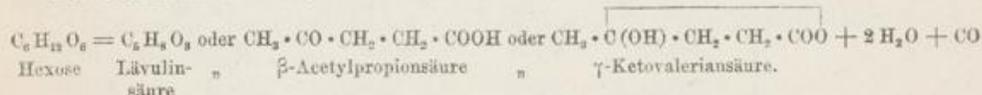
Den durch schwache Oxydation aus den 6-werthigen Alkoholen hervorgehenden Hexosen schreibt man eine gleiche Konstitution wie den Alkoholen zu, selbstver-

¹⁾ Schmilzt wasserfrei bei 103—104°.

ständig, indem an Stelle der einen Alkoholgruppe eine Aldehydgruppe treten muss; auch wird für die zugehörigen 1-basischen Hexonsäuren und 2-basischen Zucker- bzw. Schleimsäuren mit Ausnahme der endständigen Aldehyd- bzw. Alkoholgruppe, die in eine bzw. zwei Karboxyl-Gruppen verwandelt werden, dieselbe Atomlagerung, wie bei den zugehörigen Alkohol oder Hexosen angenommen. Die Hexosen sind die Aldehyde der 6-werthigen Alkohole.

Ueber die Strukturformel der hier zu behandelnden Aldo- bzw. Keto-hexosen vergl. S. 120.

Eine gemeinsame Eigenschaft der Hexosengruppe ist die, dass sie beim Behandeln mit Salz- oder Schwefelsäure — nicht wie Pentosen Furfurol sondern — Lävulinsäure liefern.



Die Umsetzung erfolgt am leichtesten bei der d-Fruktose oder Lävulose, weshalb die Säure den Namen Lävulinsäure erhalten hat.

Die sonstigen allgemeinen Eigenschaften der hier in Betracht kommenden Aldo- und Keto-hexosen erhellen aus folgender Uebersicht:

Eigenschaften:	Aldohexosen			Keto-hexosen	
	d-Mannose	d-Glukose	d-Galaktose	d-Fruktose	Sorbse
1. Schmelzpunkt des wasserfreien Zuckers	—	144—145°	168°	95°	—
2. Spec. Gewicht des wasserfreien Zuckers	—	1,54—1,57	—	1,669 (17,5°)	1,654 (15°)
3. Molekulare Verbrennungswärme	—	673,7 Kal.	669,9 Kal.	—	668,6 Kal.
4. Verhalten gegen Hefe	vergährt	vergährt	vergährt	vergährt	vergährt nicht
5. Desgl. gegen Fehling'sche Lösung	wirken sämtlich reduciend				
6. Desgl. gegen polarisiertes Licht [α(D)] 20° wasserfrei	+ 12,9°	+ 52,50° (nach 24 Stunden) ¹⁾	+ 83,8° (nach längerem Stehen) ²⁾	—90,20 bis —93°	— 43,4°
7. Schmp. des Hydrazons C ₆ H ₁₂ O ₃ (N ₂ H • C ₆ H ₂)	195°	α = 145° β = 146°	—	—	—
8. Desgl. des Osazons C ₆ H ₁₀ O ₄ (N ₂ H • C ₆ H ₃) ₂	204—205°	β = 204—205	193°	204—205°	164°
9. Liefert mit Salpetersäure bzw. Oxydationsmitteln (H ₂ O ₂ , HgO etc.)	Mannozuckersäure	Zuckersäure	Schleimsäure	d-Erythronsäure und Glykolsäure	Trioxylglutarsäure

Im Einzelnen ist zu diesen Zuckerarten noch Folgendes zu bemerken:

1. Die Mannose kommt wie der Mannit in den 3 Formen als d-, l- u. (d.+l-) Mannose vor; die letzten 2 Formen sind jedoch bis jetzt nur künstlich dargestellt.

¹⁾ Frisch bereitete Lösungen drehen bis +100°.

²⁾ Desgl. bis +130—140°.

Die d-Mannose oder Seminose von 136° Schmelzpunkt wird neben d-Fruktose durch gemässigte Oxydation mit Platinmohr oder Salpetersäure aus gewöhnlichem d-Mannit gewonnen, ferner aus dem Schleim der Salepwurzelknollen oder aus der sog. Reservecellulose (Seminin) verschiedener Pflanzensamen, besonders der Steinnuss durch Hydrolyse beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, weshalb sie auch Seminose genannt wird.

Im übrigen theilt sie die allgemeinen Eigenschaften der Hexosen S. 123 und S. 125.

2. Die Glukose ist der Aldehyd des Sorbits und besteht ebenfalls in den 3 Formen als d-, l- und (d-+l)-Glukose. Für die Nahrungsmittelchemie kommt nur die d-Glukose, früher auch Dextrose oder Traubenzucker genannt, in Betracht.

Sie kommt neben der d-Fruktose (der Lävulose oder dem Fruchtzucker) in vielen süssen Früchten (besonders den Weintrauben), im Honig und Harn (bei der Harnruhr, Diabetes mellitus), neben Stärke, Dextrinen und Rohrzucker in vielen lebenden Pflanzentheilen (Blätter, Blüten, Rinden, Wurzeln und Knollen) vor und entsteht durch hydrolytische Spaltung von Polysacchariden (wie Rohrzucker, Stärke, Cellulose) und von Glukosiden; fabrikmässig wird sie aus Stärke durch Kochen mit verd. Schwefelsäure als sog. Stärkezucker gewonnen.

Ueber die Darstellung von Stärkezucker im grossen vergl. weiter unten diesen Abschnitt. Aus dem technisch gewonnenen Stärkezucker lässt sich nach Soxhlet durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol chemisch reiner Stärkezucker darstellen.

Auch gelingt die Reindarstellung desselben aus Rohrzucker in folgender Weise:

500—600 cem Alkohol von 80% werden mit 30—40 cem rauchender Salzsäure versetzt und in die Mischung nach und nach fein gepulverter Rohrzucker eingetragen. Hört das Lösungsvermögen in der Kälte nach erneutem Zusatz von Rohrzucker und wiederholtem Umschütteln allmählich auf, oder beginnt bereits die gebildete Glukose sich abzusecheiden, so giesst man die Flüssigkeit von etwa noch vorhandenem Rohrzucker ab, und überlässt sie in einem geschlossenen Gefäss der Krystallisation. Nach Beendigung derselben sammelt man die auskrystallisirte Glukose auf einem Filter, wäscht mit Alkohol bis zum Verschwinden der saueren Reaction aus, und trocknet die Krystalle an der Luft oder zwischen Fliesspapier. Das saure alkoholische Filtrat kann durch Eintragen neuer Mengen Rohrzucker abermals zur Darstellung reiner Glukose benutzt werden.

Die auf diese Weise erhaltene Glukose enthält Krystalwasser und besitzt die Formel $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$.

Fr. Soxhlet stellt chemisch reine d-Glukose aus Rohrzucker in folgender Weise dar:

1 kg Rohrzucker wird in 3 l Alkohol (von 90%) und 120 cem konc. Salzsäure bei 45° 2 Stunden invertirt. Nach 10 Tagen bilden sich Krystalle von Glukose; jetzt wird eine Hauptmenge zum Invertiren angesetzt und in die Lösung werden Krystalle hineingeworfen. Nach 36 Stunden ist alsdann über die Hälfte, nach 4 Tagen sämtliche Glukose als feines Pulver ausgefallen. Dieses wird mit 90%-igem und absolutem Alkohol gewaschen und aus reinstem Methylalkohol (von 0,810 spec. Gew. für schnelle Krystallisation und von 0,820—0,825 für langsame Krystallisation) bei 20° umkrystallisirt.

Reine d-Glukose kann man ferner aus erstarrtem Natarhonig erhalten, indem man letzteren mittelst Pressen durch poröse Unterlagen von Syrup befreit und aus Alkohol umkrystallisirt.

Endlich liefert aus diabetischem Harn auskrystallisirter Zucker durch Umkrystallisiren reine d-Glukose, jedoch läuft man leicht Gefahr, Verbindungen der d-Glukose mit Chloratrium oder auch Maltose zu erhalten.

Die reine Glukose wird beim Auskrystallisiren aus wässerigen Lösungen in der Kälte als Hydrat mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten. Als Anhydrid scheidet sie sich dagegen sowohl aus Methyl- oder Aethylalkohol, wie auch aus konzentrierten wässerigen Lösungen bei 30—35° ab; auch verliert das Hydrat das Krystallwasser bei ganz gelindem Erwärmen, während bei erhöhten Temperaturen und zwar schon bei 100° ein Schmelzen und eine Gelbfärbung eintritt, ohne dass das Wasser vollständig verdampft.

Das d-Glukose-Anhydrid bildet, aus Alkohol schnell abgeschieden, ein locker zusammenhängendes Krystallpulver oder feine Nadeln; langsam abgeschieden bildet es harte klingende Krusten, sein Schmelzpunkt liegt zwischen 144—146°, das spec. Gewicht desselben ist 1,5384.

Das Glukosehydrat bildet Warzen oder blumenkohlartige Massen, welche aus sechsseitigen, das Licht doppelt brechenden Täfelchen bestehen; es schmilzt zwischen 80—86°.

Die d-Glukose ist weniger süß als Rohrzucker, nach Herzfeld und Th. Schmidt süßen 1,53 Theile wie 1 Theil Rohrzucker. In Wasser und verdünntem Alkohol ist sie leicht löslich, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Das Verhalten der d-Glukose gegen polarisirtes Licht bedarf noch einiger Erläuterungen. Das spec. Drehungsvermögen beträgt nach B. Tollens:

$$\text{für das Anhydrid } C_6H_{10}O_5 \quad [\alpha(D)] = 52,50^\circ + 0,018796 p + 0,00051683 p^2$$

$$\text{für das Hydrat } C_6H_{12}O_6 + H_2O \quad [\alpha(D)] = 47,73^\circ + 0,015534 p + 0,0003383 p^2,$$

worin p den Procentgehalt der Lösung an Anhydrid bezw. Hydrat bezeichnet.

Das spec. Drehungsvermögen wächst nicht proportional mit der Konzentration, sondern ist in verdünnten Lösungen anfangs gering, nimmt allmählich zu und steigt bei 10%-iger Lösung auf 52,74° bezw. 47,92° und bei 100%-iger auf 59,51 bezw. 53,17°. Eine besondere Eigenthümlichkeit der d-Glukose besteht in der Multirotation, eine Erscheinung, die sich dadurch kund giebt, dass eine frisch bereitete Lösung ein starkes Drehungsvermögen und zwar von annähernd $[\alpha(D)] = 100^\circ$ hat, welches indess schon nach kurzer Zeit anfängt zu sinken, und schliesslich nach 24 Stunden die oben angegebene beständige Drehung erreicht; durch längeres Erwärmen und auch durch Zusatz von 0,1% Ammoniak (aber nicht mehr) wird die Multirotation aufgehoben. Man erklärt dieses Verhalten in dem Bestehen zweier optisch verschiedenen Modifikationen, einer weniger drehenden und einer stärker drehenden, von denen die letztere bei längerem Stehen in die erstere übergeht (vergl. auch S. 125). Beimengungen von Alkali und Kalk bewirken allmähliche Abnahme der Drehung.

Das Verhalten gegen Hefe ist schon S. 126 besprochen, ebenso das chemische Verhalten S. 123.

Des Weiteren ist noch Folgendes zu bemerken: Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt die d-Glukose bei 144—146° zu einer amorphen Masse, welche mit Wasser allmählich wieder Krystalle liefert. Bei 170° entsteht unter Austritt von 1 Mol. H₂O eine Verbindung C₆H₁₀O₅, welche mit Wasser ebenfalls wieder in d-Glukose übergeht.

Oberhalb 200° tritt Zersetzung ein, indem sich eine braunschwarze Masse abscheidet, welche allgemein mit dem Namen Karamel benannt wird; zugleich entstehen

bei höheren Temperaturen als gasige Stoffe: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan, Wasser, Acetaldehyd, Furfurol, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure etc.

In konzentrierter kalter Schwefelsäure löst sich d-Glukose ohne Schwärzung (Rohrzucker und auch Lävulose schwärzen sich). Es entsteht Glukose-Schwefelsäure, aus der Alkohol eine Verbindung von Diglukose mit Alkohol abscheidet.

Salzsäuregas liefert nach Gautier Diglukose oder Dextrin.

Konzentrierte Alkalien zersetzen in der Wärme die d-Glukose schnell, indem die Flüssigkeit eine gelbe bis braune Farbe annimmt, wobei flüchtige Stoffe — Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure —, ferner amorphe Massen, wie Glucinsäure, Saccharinsäure etc. entstehen.

Verdünnte, ätzende und kohlen-saure Alkalien, scheinen, wenn auch sehr langsam, so doch in derselben Richtung zu wirken.

Dem Kalk wird die Fähigkeit zugeschrieben, aus der d-Glukose sog. Saccharin $C_6H_{10}O_5$ zu bilden.

Es bilden sich aber mit Kalk und Baryt auch Glukosate $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ und $C_6H_{12}O_6 \cdot BaO$, die durch Alkohol gefällt werden.

Mit Chlornatrium bildet d-Glukose eine krystallinische Verbindung von der Formel $2 C_6H_{12}O_6 \cdot NaCl + H_2O$, die sich zuweilen beim Verdunsten von diabetischem Harn abscheidet.

Ammoniak zersetzt die d-Glukose beim Erhitzen unter Bildung von wenig bekannten stickstoffhaltigen Huminsäuren, sowie α -Glukosin $C_6H_8N_2$ und β -Glukosin $C_7H_{10}N_2$.

Aus den Salzen verschiedener Metalle, wie Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer, Wismuth etc., besonders in alkalischer Lösung, findet meist eine Abscheidung der betreffenden Oxydulo oder Metalle unter Oxydation der Glukose zu Ameisensäure, Oxalsäure, Koblen-säure und Glykolsäure statt. Ähnlich jenen Metallsalzen verhalten sich auch Ferricyankalium, Indigo, Lackmus etc.

Silbernitrat mit Aetzkali und so viel Ammoniak, dass sich das ausgeschiedene Silberoxyd wieder löst, giebt bei Gegenwart von Glykosen einen Silberspiegel.

Pikrinsäure liefert mit Dextrose in alkalischer Lösung eine blutrothe Färbung von Pikraminsäure.

Die d-Glukose geht mit den verschiedenartigsten organischen Stoffen Doppelverbindungen ein; so sind die mit den Alkylen (Methyl, Aethyl, Benzyl) schon oben S. 123 erwähnt. Auch kennt man Verbindungen mit Merkaptanen z. B. Glukoseäthylmerkaptal $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH \begin{matrix} \text{SC}_2H_5 \\ \text{SC}_2H_5 \end{matrix}$ mit Phenolen, z. B. Phenolglukosid $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH \cdot OC_6H_5$, ebenso mit Resorcin, Brenz-

(O)

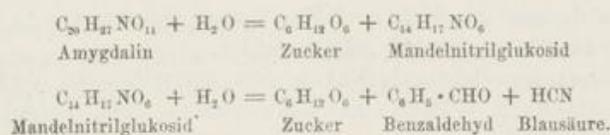
katechin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Guajakol, dann Doppelverbindungen mit Aldehyden, Ketonen, Oxysäuren, endlich mit stickstoffhaltigen Körpern, mit Phenylhydrazin (vergl. S. 124), mit Hydroxylamin, Anilin, Diamidobenzol, Amidoguanidin etc.

Von solchen Verbindungen kommen hier nur diejenigen in Betracht, die als Glukoside bezeichnet werden, die unter gewissen Einflüssen mehr oder weniger leicht in eine Zuckerart (meistens d-Glukose) und in irgend welche andere, der

Gruppe der aliphatischen oder aromatischen Reihe angehörende Verbindungen gespalten werden.

Die Spaltung erfolgt durchweg als Hydratationsvorgang entweder durch chemische Agentien (meistens Säuren) oder durch Fermente, z. B. Emulsin, Myrosin, Erythrozym, Betulase etc., oder ferner durch einige Schimmelpilze, denen das Glukosid oder eines der Spaltungserzeugnisse als Nährstoff dient. Letztere begleiten das Glukosid meistens in den Pflanzen; jedes Enzym vermag durchweg nur ein bestimmtes oder nur wenige Glukoside in die Bestandtheile zu zerlegen.

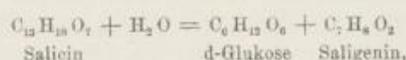
Wenn mehrere Zuckerreste in einem Glukosidmolekül vorkommen, so sind dieselben wahrscheinlich als Polysaccharide im Molekül vorhanden. So spaltet nach E. Fischer¹⁾ das Amygdalin mit Hefenenzymen erst 1 Mol. Zucker ab unter Bildung eines neuen Glukosids (Mandelnitrilglukosid = Amygdonitrilglukosid) und letzteres kann durch Emulsin weiter zerlegt werden, also:



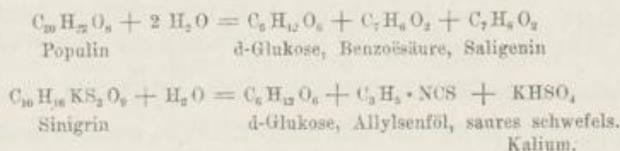
Mit Emulsin verläuft die Spaltung des Amygdalins auf einmal ohne Bildung des Zwischenglukosids.

Da Hefenenzyme die Maltose in 2 Mol. Glukose spalten, so nimmt man an, dass die Glukosereste in dem Glukosid in ähnlicher Weise gebunden sind wie in den Disacchariden oder Diglukosen (vergl. diese).

Die meisten Glukoside bilden neben Zucker nur ein sonstiges Spaltungserzeugnis, z. B.:



bei einigen werden jedoch neben Zucker mehrere Glukosid-Verbindungen abgespalten z. B. ausser bei Amygdalin bei Populin und Sinigrin (myrinsaurem Kalium):



Nachstehende Tabelle möge eine kurze Uebersicht über die wichtigsten Pflanzen-Glukoside, geordnet nach der natürlichen Pflanzenordnung, geben²⁾.

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1895, 28, 1508.

²⁾ Vergl. J. J. L. van Rijn: Die Glukoside. Chem. Monographie etc. Berlin 1900. Die Schrift giebt eine eingehende klare Darlegung der überhaupt vorkommenden Glukoside, ihrer Eigenschaften und Konstitution.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:		Spaltung durch:	
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen		
1. Coniferin $C_{16}H_{22}O_8$	Coniferen: Abies-, Pinus- u. Larix- Arten	1 Glukose	Coniferylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$	Emulsin bei 25 bis 36° während 6 bis 8 Tage.	
2. Thujin $C_{20}H_{22}O_{12}$	Grüne Theile von Thuja occidentalis	1 desgl.	Thujetin $C_{14}H_{14}O_6$	Verd. Mineral- säuren.	
3. Iridin $C_{24}H_{36}O_{12}$	Wurzelknollen von Iris florentina	1 desgl.	Irigenin $C_{18}H_{16}O_8$	Verd. Schwefel- säure.	
4. Crocin $C_{44}H_{70}O_{20}$ unl. in Aether	Blüthenarben von Crocus sativus	9 Glukose	$2 C_{41}H_{70}O_{20} + 7 H_2O =$ Crocetin $C_{34}H_{46}O_9$	Verd. Salz- u. Schwefelsäure u. durch Alkalien.	
5. Picrocrocin $C_{36}H_{56}O_{17}$ l. in Aether	Bitterer Stoff des Safrans	3 desgl.	2 Terpen $2 C_{10}H_{16}$	Verd. Säuren.	
6. Populin $C_{20}H_{22}O_8 +$ $2 H_2O$	Blätter u. Rinde von Populus-Arten	1 desgl.	Benzoësäure $C_7H_6O_2$	Verd. Mineral- säuren, nicht durch Emulsin.	
7. Salicin $C_{13}H_{18}O_7$	Rinde von Salix- u. Populus-Arten	1 desgl.	Saligenin $C_7H_8O_2$	Verd. Säuren u. durch Emulsin; schwach erwärmt bezw. in Berührung.	
8. Quercitrin $C_{21}H_{28}O_{12}$ Farbstoff	Rinde u. Splint von Quercus tinctoria W. u. in vielen anderen Pflanzen- theilen	1 Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ (vergl. S. 129)	Quercetin $C_{12}H_{16}O_7$	Verd. Salz- u. Schwefelsäure.	
9. Polygonin $C_{21}H_{26}O_{10}$	Wurzel von Poly- gonum cuspidatum	1 Glukose	Emodin $C_{12}H_{16}O_5$	Kochen mit verd. Säuren.	
10. Agro- stemma-Sapo- toxin $C_{17}H_{22}O_{11}$	Samen von Agro- stemma Ghitago	4 Glukose	$2 C_{17}H_{22}O_{11} + 6 H_2O:$ Agrostemma-Sapogein $(C_5H_8O)_2H_2O$	desgl.	
11. Helleborein $C_{37}H_{46}O_{18}$	Wurzel von Helleborus-Arten	2 Glukose	Unter Aufnahme von $5 H_2O:$ Helleboratin $C_{19}H_{26}O_8$	1-stündiges Kochen mit 5%iger Salz- säure.	
12. Helleborin $C_{36}H_{42}O_{16}$	desgl.	1 Glukose	Unter Aufnahme von $4 H_2O:$ Helleboresin $C_{30}H_{38}O_4(?)$	Kochen mit verd. Mineralsäuren u. Chlorzinklösung.	
13. Sinigrin oder myron- saurer Kalium $C_{16}H_{18}NS_2KO_9$ $+ H_2O$	Samen des schwarzen Senfs u. anderer Brassica- Arten, nicht aber in Sinapis alba	1 Glukose	Allylsenfö $C_3H_5 \cdot NCS$	Saures schwefelsaures Kalium $KHSO_4$	Ferment „Myrosin“ bei Gegenwart von Wasser.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:			Spaltung durch:
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen		
14. Sinalbin $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{13}$	Samen des weissen Senfs (<i>Sinapis alba</i>)	Glukose	Sinalbinsenöl $C_7H_7O \cdot NCS$	Saures schwefelsaures Sinapin $C_{10}H_{24}NO_5$ $HSO_4^1)$	Ferment Myrosin bei Gegenwart von Wasser.
15. Indikan $C_{22}H_{32}N_2O_{14}$	Waid (<i>Isatis tinctoria</i> L.) u. Indigofera-Arten	6 Glukose	Unter Aufnahme von $4 H_2O$: Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$		Ein in der Pflanze vorhandenes Ferment
16. Saponin ²⁾ $C_{28}H_{44}O_{18}$	Wurzel von <i>Saponaria officinalis</i>	Glukose	Sapogenin $C_7H_{14}O_2$	Flüchtiger, aromatisch riechender Körper	—
17. Quillajasäure $C_{19}H_{30}O_{10}$	Rinde von Quillaja <i>Saponaria</i>	4 Glukose	$2 (C_{19}H_{30}O_{10}) + 8 H_2O$: 2 Sapogenin 2 $(C_7H_{14}O_2)$ desgl.		Kochen mit verd. Säuren, durch kein Ferment.
18. Sapotoxin $C_{17}H_{26}O_{10}$	desgl.	4 Glukose	$2 (C_{17}H_{26}O_{10}) + 7 H_2O$: Sapotoxinsapogenin $(C_5H_8O)_2H_2O$		desgl.
19. Phloridzin $C_{21}H_{34}O_{16} + 2 H_2O$	Rinde vom Birn-, Kirsch- u. Pflaumenbaum	1 desgl.	Phloretin $C_{13}H_{14}O_5$		Heisse verd. Salz-, Schwefel-, Phosphor- oder Oxalsäure, nicht durch Emulsin.
20. Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$	Samenkerne der bitteren Mandeln, Kirschen, Pflaumen, Aepfel etc.	2 Glukose	Benzaldehyd $C_7H_{12}O_6$	Blausäure HCN	Emulsin, verd. Säuren u. Wasser bei 160° ; vergl. auch vorstehend S. 126.
21. Sôphorin $C_{27}H_{40}O_{15}$ (gelber Farbstoff)	Blütenknospen der Gelbbeeren (<i>Sophora japonica</i>)	1 desgl.	Isodulcit $C_9H_{17}O_5$	Sophoretin $C_{18}H_{28}O_7$	Verd. Schwefelsäure.
22. Baptisin $C_{28}H_{42}O_{14} + 9 H_2O$	Wurzel von <i>Baptisia tinctoria</i>	Unter Aufnahme von $4 H_2O$: 2 Rhamnose $2 C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (vergl. S. 129)		Baptigenin $C_{14}H_{22}O_6$	desgl.
23. Cyclopin $C_{20}H_{30}O_{13}$	Kapthee von <i>Cyclopia</i> -Arten	1 Glukose	Cyclopiaroth $C_{19}H_{27}O_{10}$		Kochen mit verd. Salz- u. Schwefelsäure, nicht von Phosphor-, Essig- oder Weinsäure.

¹⁾ Das Sinapin zerfällt unter dem Einfluss von Alkalien und Barytwasser in Cholin $NC_2H_5O_2$ und Sinapinsäure $C_{11}H_{18}O_5$.

²⁾ Das Wort „Saponin“ ist ein Kollektivbegriff und umfasst alle Glukoside, welche zum Niesen reizen und in wässriger Lösung stark schäumen.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:		Spaltung durch:
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen	
24. Lupinid $C_{20}H_{32}O_{16} + 7H_2O$	Gelbe Lupine	2 Glukose	Lupigenin $C_{17}H_{12}O_6$	Erhitzen mit verd. Mineralsäure.
25. Ononin $C_{20}H_{24}O_{12}$	Wurzel von Ononis spinosa	1 desgl. —	Formonetin $C_{24}H_{22}O_7$ Onospin ¹⁾ $C_{22}H_{22}O_6$ Ameisensäure CH_2O_2	Verd. Mineralsäuren Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser.
26. Vicin ($C_8H_{12}N_2O_6$) und Convicin $C_{10}H_{16}N_2O_8 + H_2O$ vergl. S. 93 u. 94.				
27. Glukotropäolin ²⁾ $C_{14}H_{18}KNS_2O_6$	Tropaeolum majus	—	Benzylsenfö $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCS$ Benzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	—
28. Rutin $C_{27}H_{32}O_{14}$	Gartenraute (Ruta graveolens) u. Blütenknospen von Capparis spinosa	Unter Aufnahme von 3 H_2O : 2 Rhamnose $2 C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (vergl. S. 129)		Kochen mit verd. Schwefelsäure.
29. Skimmin $C_{15}H_6O_8$	Skimmia japonica Thunb.	1 Glukose	Skimmetin $C_9H_6O_8$	Heisse verd. Mineralsäuren.
30. Hesperidin $C_{28}H_{36}O_{17}$	Fruchtfleisch verschiedener Citrus-Arten	Unter Aufnahme von 3 H_2O : 2 Glukose Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ (vergl. S. 129) 2 Hesperetin $2 C_{12}H_{14}O_7$		Kochen mit verd. Schwefelsäure.
31. Aeskulin $C_{15}H_{12}O_8$	Rinde von Aesculus hippocastanum	1 Glukose	Aeskuletin $C_9H_6O_4$	Kochen mit verd. Mineralsäuren u. durch Emulsin.
32. Xanthorhamnin $C_{24}H_{42}O_{17} (?)$	Gelbbeeren u. Theile verschiedener Rhamnus-Arten	Rhamninose $C_{18}H_{30}O_{11}$ diese weiter in:	Rhamnetin $C_{16}H_{12}O_7$ 2 Glukose $2 C_6H_{12}O_6$ 1 Galaktose $C_6H_{12}O_6$	Ferment Rhamninase. Die Rhamninose weiter durch Säuren.
33. Frangulin $C_{21}H_{20}O_9$ gelber Farbstoff	Verschiedene Theile von Rhamnus Frangula L. etc.	Rhamnose $C_6H_{12}O_5 + H_2C$ (vergl. S. 129)	Emodin $C_{15}H_{10}O_5$	Kochen mit verd. Mineralsäuren.
34. Lokaïn $C_{42}H_{48}O_{27}$ grüner Farbstoff „Lokao“	Rinde von Rhamnus utilis, Rh. chlorophora	Lokaose $C_6H_{12}O_6$	Lokansäure $C_{26}H_{26}O_{21}$	Verd. Schwefelsäure.

¹⁾ Onospin ist ein sekundäres Glukosid, welches mit verdünnten Mineralsäuren Zucker und Ononetin ($C_{20}H_{22}O_6$) liefert.

²⁾ Dasselbe ist bis jetzt noch nicht für sich gewonnen, sondern nur in Lösung.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:		Spaltung durch:	
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen		
35. Viola- quercitrin $C_{27}H_{36}O_{16}$	Viola tricolor, arvensis etc.	2 Zuckerarten $2 C_6H_{12}O_6$	Violaquercetin $C_{15}H_{18}O_7$	Verd. Säuren.	
36. Datiscin $C_{21}H_{24}O_{11}$ gelber Farbstoff	Kraut und Wurzel von Datisca cana- bina	Rhamnose $C_6H_{12}O_5 +$ H_2O (vergl. S. 129)	Datiscetin $C_{15}H_{12}O_6$	Wärme, verd. Säuren u. kochende Alkalien.	
37. Daphnin $C_{15}H_{16}O_8$	Daphne Mezereum u. alpina L.	1 Glukose	Daphnetin $C_9H_8O_4$	Kochen mit verd. Säuren.	
38. Myrtiko- lorin $C_{27}H_{28}O_{16}$ Farbstoff	Eucalyptus macrorhyncha	2 Galaktose (?) $2 C_6H_{12}O_6$	Quercetin $C_{15}H_{18}O_7$	desgl.	
39. Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$	Apium petroseli- num, graveolens etc.	2 Glukose	Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$	desgl.	
40. Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8$	Gaultheria procum- bens, Betula lenta, Spiraea- u. Polygala-Arten	Glukose	Salicylsäuremethylester $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO CH}_3 \end{matrix}$	Erwärmen mit verd. Mineralsäuren.	
41. Arbutin $C_{12}H_{16}O_7$	Blätter von Arctostaphylos Uva Ursi	desgl.	Hydrochinon $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	Emulsin u. verd. Säuren.	
42. Heidelbeer- farbstoff A u. B $C_{20}H_{24}O_{12}$	Vaccinium Myrtillus L.	desgl. (?)	Muttersubstanz B giebt Farbstoff A $C_{14}H_{14}O_7$	Verd. Salz- oder Schwefelsäuren.	
43. Sapatin $C_{20}H_{22}O_{20}$	Kerne von Achras sapota	2 Glukose	Sapotiretin $C_{17}H_{22}O_{10}$	Kochen mit verd. Schwefelsäure.	
44. Fraxin $C_{16}H_{18}O_{10}$	Rinde von Fraxinus excelsior, Aesculus- u. Pavia-Arten.	1 Glukose	Fraxetin $C_{10}H_8O_5$	desgl.	
45. Phillyrin $C_{20}H_{22}O_{11}$	Blätter von Phillyrea-Arten	$C_6H_{12}O_6$	Phillygenin $C_{20}H_{22}O_6$	Kochen mit verd. Mineralsäuren.	
46. Syringin $C_{17}H_{24}O_8$	Syringa vulgaris u. Ligustrum vulgare	$C_6H_{12}O_6$	Syringenin $C_{11}H_{14}O_4$	desgl.	
47. Menyanthin $C_{23}H_{30}O_{14}$ (?) Bitterstoff	Kraut von Meny- anthes trifoliata	Zuckerart (?)	Menyanthol $x (C_7H_{11}O_2)$ (?)	Destillation mit verd. Schwefelsäure im CO_2 -Strome.	
48. Gento- pikrin $C_{20}H_{20}O_{12}$ Bitterstoff	Wurzel von Gentiana lutea	$C_6H_{12}O_6$	Gentiogenin $C_{14}H_{18}O_5$	Wasser H_2O	Kochen mit verd. Säuren.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:			Spaltung durch:
		Zucker $C_6H_{12}O_6$	Sonstige Verbindungen:		
49. Periplocin $C_{20}H_{40}O_{12}$	Rinde von <i>Periploca graeca</i>	Glukose	Periplogenin $C_{24}H_{34}O_5$	Wasser H_2O	Kochen mit verd. Säuren.
50. Convolvulin $C_{24}H_{40}O_{27}$ Harzglukosid	Knollen von <i>Ipomoea Purga</i> Hayne	Convolvulin- säure $C_{45}H_{80}O_{25}$ $+ 5 H_2O$ $= 8 C_6H_{12}O_6$	Purginsäure $C_{20}H_{32}O_{12}$	Methyläthyl- essigsäure $C_8H_{16}O_2$	Barytwasser. Convolvulinsäure mit verd. Mineral- säuren
51. Jalappin $C_{24}H_{40}O_{18}$	Knollen der Convolvulaceae	$3 C_6H_{12}O_6$	Jalappinolsäure $C_{16}H_{26}O_6$		Kochen mit verd. Säuren.
52. Tampicin $C_{24}H_{44}O_{14}$ Harzglukosid	Wurzel von <i>Ipomoea stimulans</i> Haub.	$3 C_6H_{12}O_6$	Tampicolsäure $C_{18}H_{28}O_5$		desgl.
53. Solanin $C_{62}H_{72}NO_{10}$ vergl. S. 93.					
54. Dulcamarin $C_{22}H_{34}O_{10}$	Stengel von <i>Solanum Dulcamara</i>	$C_6H_{12}O_6$	Dulcamaretin $C_{16}H_{26}O_3$		Verd. Säuren.
55. Digitalin ¹⁾ $C_{25}H_{38}O_{14}$	Samen von <i>Digitalis</i> <i>purpurea</i> L.	$C_6H_{12}O_6$	Digitalose $C_7H_{14}O_7$	Digitaligenin $C_{22}H_{36}O_3$	Verd. alkoholische Salzsäure.
56. Digitoxin $C_{24}H_{34}O_{11}$	Blätter von <i>Digi- talis purpurea</i> L.	Digitoxose $2 C_6H_{12}O_6$	Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$		desgl.
57. Chinovin ²⁾ (Chinovabitter) $C_{26}H_{32}O_{11}$ (?)	Chinarinden	Chinovose $C_6H_{12}O_5$	Chinovasäure $C_{22}H_{34}O_6$ (?)		Einleiten von Salz- säuregas in die alkohol. Lösung.
58. Danaïn $C_{11}H_{20}O_5$ Farbstoff	Wurzel von <i>Danaïis fragans</i>	$C_6H_{12}O_6$	Danaïdin $C_{22}H_{30}O_6$		Verd. Säuren.
59. Kaïnecin $C_{20}H_{34}O_{18}$	Kaïnkawurzel von <i>Chiococca anguifuga</i>	$3 C_6H_{12}O_6$	Kaïnecetin $C_{22}H_{34}O_3$		Kochen der alkohol. Lösung mit Salz- säure.
60. Cephalantin $C_{22}H_{34}O_6$	Rinde von <i>Cepha- lantus occidentalis</i>	$C_6H_{12}O_6$	Cephalanteïn $C_{16}H_{26}O_3$		3%ige alkoholische Schwefelsäure während 4 Stdn. im geschlossenen Rohr bei 120°.

¹⁾ Der Samen von *Digitalis* enthält noch ein zweites Glukosid, das Digitonin, dessen Zusammen-
setzung noch nicht sicher ermittelt ist; es liefert bei der Spaltung: Glukose, Galaktose und Digitogenin.

²⁾ Ausser diesem α -Chinovin kommt ein β -Chinovin vor, welches dieselben Spaltungsstoffe liefert
und sich von dem α -Chinovin durch seine Unlöslichkeit in absol. Aether und Essigäther unterscheidet.

Glukosid	Vorkommen	Spaltungserzeugnisse:		Spaltung durch:	
		Zucker	Sonstige Verbindungen		
61. Ruberythrin- säure $C_{21}H_{38}O_{14}$	Krappwurzel von <i>Rubia tinctorum</i> L.	2 $C_6H_{12}O_6$	Alizarin $C_{14}H_8O_4$	Ferment „Erythro- zym“ in der Krapp- wurzel, durch Kochen mit verd. Säuren sowie Alkalien.	
62. Rubiadin- glukosid $C_{21}H_{30}O_9$	desgl.	$C_6H_{12}O_6$	Rubiadin $C_{15}H_{10}O_4$	Heisse verd. Säuren.	
63. Bryonin $C_{24}H_{50}O_9$ (?)	Wurzel von <i>Bryonia</i> <i>alba</i> u. <i>dioica</i>	Glukose	Bryogenin $C_{14}H_{20}O_2$	Ameisen-, Essig-, Butter- säure etc.	Kochen mit verd. Säuren.
64. Colocynthin $C_{50}H_{82}O_{29}$ Bitterstoff	Frucht von <i>Citrullus</i> <i>Colocynthis</i>	desgl.	Colocynthein $C_{44}H_{72}O_{13}$ (?)	Essigsäure etc.	desgl.
65. Absynthiin $C_{30}H_{40}O_8$	Blätter von <i>Arte- misia absynthium</i>	desgl.	Harzartiger Körper $C_{21}H_{28}O_6$	Flüchtiger Körper	Verd. Schwefel- säure.
66. Cichorium- Glukosid $C_{22}H_{34}O_{10}$	Blüthen von <i>Cichorium</i> <i>Intybus</i> L.	2 $C_6H_{12}O_6$	Cichoriogenin $C_{20}H_{34}O_6$		Kochen mit verd. Säuren.

Zu den Glukosiden werden auch viele Gerbsäuren gerechnet und sind als solche bereits erkannt: die Gerbsäure aus *Rubus villosus*, China- und Chinovagerbsäure sowie die Kaffeegerbsäure (vergl. weiter unten unter „Gerbsäuren“).

Diejenigen Glukoside, welche als Zuckerart Rhamnose (Methylpentose S. 129) abspalten, liefern bei der Destillation mit Salz- oder Schwefelsäure auch grössere Mengen Methylfurfurol.

3. d-Galaktose (Raumformel vergl. S. 126). Von den 3 möglichen Galaktosen (als Aldehyde des Dulcits), der (d-+l-) Galaktose, l-Galaktose und d-Galaktose hat nur die letztere, die d-Galaktose, für die Nahrungsmittelchemie Bedeutung; sie bildet sich neben d-Glukose bei der Hydrolyse der Laktose, des in den gelben Lupinen vorkommenden, schön krystallisirenden Galaktits $C_9H_{18}O_7$ und verschiedener Gummiarten, Galaktane genannt, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern. Die d-Galaktose krystallisirt oft erst nach langem Stehen bald in sechseckigen Säulen bald in Nadeln; durch Erhitzen mit Kalilauge wird sie in d-Tagatose und ψ -Tagatose umgewandelt; mit Methylalkohol und Salzsäuregas giebt sie ein α - und β -Methyl-d-Galaktosid von 111 bzw. 173–175° Schmelzpunkt, von denen das letztere durch Emulsin gespalten wird. Die Abhängigkeit der spec. Drehung von dem Procentgehalt ($p = 5$ bis 35%) und der Temperatur ($t = 10$ bis 30°) wird nach Meissl durch folgende Formel ausgedrückt:

$$[\alpha(D)] = 83,883 + 0,0785 p - 0,209 t.$$

Die Multirotation kann in derselben Weise wie bei d-Glukose aufgehoben werden. Ueber die sonstigen Eigenschaften vergl. S. 132.

4. d-Fruktose, Fruchtzucker bzw. Linksfruchtzucker, früher *Lävulose* genannt, Raumformel vergl. S. 120. Die d-Fruktose begleitet die d-Glukose in vielen Pflanzen, besonders in den süßen Früchten und im Honig. Der aus letzterem beim Stehen sich ausscheidende feste Antheil besteht vorwiegend aus d-Glukose, der flüssige syrupöse Antheil vorwiegend aus d-Fruktose. Zur Darstellung der letzteren kann man das Inulin benutzen, welches durch 15—24-stündiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in verschlossener Flasche eine gelbliche Lösung liefert, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol die d-Fruktose rein gewonnen werden kann. Sie entsteht ferner, wie schon oben S. 133 gesagt ist, neben d-Glukose bei der Inversion des Rohrzuckers, weshalb das Gemisch dieser beiden Zuckerarten auch „Invertzucker“ genannt wird.

Um aus Invertzucker d-Fruktose zu erhalten, stellt man zunächst die Kalkverbindungen dar, von denen die der d-Fruktose zum Unterschiede von dem Kalkglukosat in der Kälte in Wasser schwer löslich ist. Nach Dubrunfaut werden 10 g Invertzucker in 100 ccm Eiswasser gelöst und 6 g höchst fein gepulvertes Kalkhydrat eingebracht; es findet anfangs eine vollständige Lösung statt, worauf die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Durch Abpressen und öfteres Auswaschen mit eiskaltem Wasser erhält man reines Kalkfruktosat, aus der die d-Fruktose nach dem Abscheiden des Kalkes durch Kohlensäure in Form eines Syrups erhalten wird. Dieser liefert, eingedunstet und nach dem Behandeln mit absolutem Alkohol, einen Krystallbrei von reiner d-Fruktose.

In den grünen Roggenpflanzen kommt ein Kohlenhydrat, die Sekalose vor, welches, in ähnlicher Weise wie Inulin behandelt, in d-Fruktose übergeht.

Letztere entsteht endlich, wie schon erwähnt, neben d-Mannose bei der Oxydation des Mannits, sowie aus d-Glukosazon, das sowohl aus d-Glukose als auch aus d-Mannose dargestellt werden kann. Diese Bildungsweise zeigt, dass die d-Fruktose in einer genetischen Verbindung mit der d-Glukose und d-Mannose steht.

Die d-Fruktose krystallisirt sehr schwer; in ganz reinem Zustande bildet sie kugelig angeordnete, bis 10 mm lange Nadeln, die bei 95° schmelzen. Ueber 100° erhitzt verliert dieselbe Wasser; es bilden sich Kondensationserzeugnisse, die stärker drehen als die natürliche d-Fruktose. Sie ist sehr hygroskopisch, schmeckt eben so süß wie Rohrzucker; in kaltem absol. Alkohol ist sie fast unlöslich; wenn sie durch Kochen damit in Lösung gebracht wird, scheidet sie sich jedoch erst nach längerem Stehen wieder aus.

Das spezifische Drehungsvermögen wird ausserordentlich verschieden angegeben¹⁾; nach den meisten Beobachtungen schwankt für eine 10%-ige Lösung und 20° Temperatur der Werth von $[\alpha_D]$ zwischen $-90,2$ bis -93° .

Mit Hefe vergährt sie anfangs langsamer als die d-Glukose, so dass natürlich vergohrene Süssweine, wenn die Gährung nicht zu lange angedauert hat, sondern durch Alkohol-Zusatz, wie man sagt, stumm gemacht ist, eine grössere Menge d-Fruktose enthalten und in Folge dessen eine verhältnismässig stärkere Linksdrehung zeigen, als der ursprüngliche Most.

Durch Reduktion geht die d-Fruktose in d-Mannit und d-Sorbit über, durch Oxydation mit Quecksilberoxyd wird sie in d-Erythronsäure $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ und Glykolsäure (Oxyessigsäure) $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$ gespalten. Alkalien wandeln sie

¹⁾ H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1898, 2. Aufl., 523.

zum Theil in d-Glukose und d-Mannose um. Ueber die sonstigen Eigenschaften vergl. S. 132.

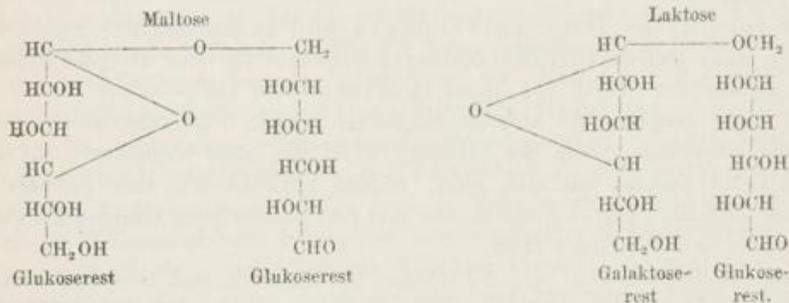
Die (d-+l-) Fruktose oder α -Akrose wurde von E. Fischer unter den Kondensationserzeugnissen der Glycerose gefunden; hieraus lässt sich durch Hefegährung die l-Fruktose gewinnen, wie denn die (d-+l-) Fruktose der Ausgangskörper für den Aufbau nicht nur der d-Fruktose und d-Glukose, sondern auch der d-Mannose, des d-Mannits und des d-Sorbitis geworden ist.

Die d-Fruktose hat eine kennzeichnende qualitative Reaktion: Sie giebt mit salzsaurem Resorcin (0,5 g Resorcin in 30 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. + 30 ccm Wasser) eine Rothfärbung; hierdurch kann d-Fruktose neben anderen Zuckerarten erkannt werden.

5. Die Sorbinose oder Sorbose $C_6H_{12}O_6$ als zweite natürlich vorkommende Keto-hexose findet sich im Saft der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) und kann daraus gewonnen werden, indem man den Saft $\frac{1}{2}$ —1 Jahr an der Luft stehen lässt, alsdann von der Pilzvegetation durch Filtriren befreit und die abgeschiedene Sorbose durch öfteres Umkrystallisiren reinigt; sie bildet rhombische Krystalle, die sich in $\frac{1}{2}$ Thln. Wasser lösen, und in 10%-iger Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha_D] = -43,4^\circ$ besitzen. Mit Salz- und Schwefelsäure liefert sie Lävulinsäure (S. 132), mit Salpetersäure oder sonstigen Oxydationsmitteln Trioxylglutarsäure $COOH(CHOH)_3COOH$. Der Methylsorbit schmilzt bei $120-122^\circ$; vergl. weiter S. 132.

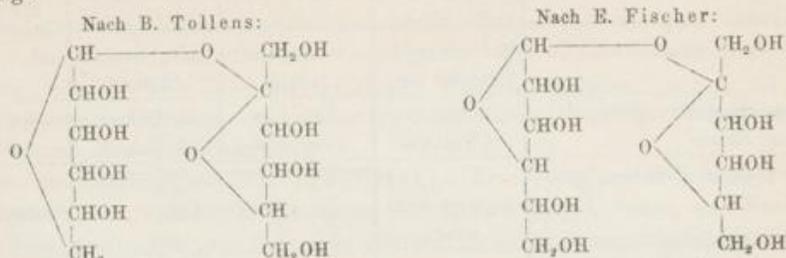
II. Die Disaccharide oder Saccharobiosen $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die hierher gehörigen Zuckerarten bestehen aus je 2 Molekülen der Monohexosen und können daher auch Dihexosen¹⁾ genannt werden. Sie sind als aetherartige Anhydride der Hexosen aufzufassen, indem die Bindung entweder durch die Alkohol- oder die Aldehydo- oder Ketogruppe vermittelt wird. Zu dieser Gruppe gehören folgende 5 Zuckerarten: Saccharose, Laktose, Maltose, Mykose (oder Trehalose) und Melibiose. Laktose und Maltose enthalten noch die Aldosegruppe $CHOH \cdot CHO$, weil sie beim Kochen Fehling'sche Lösung reduciren, mit Phenylhydrazin Osazone und bei der Oxydation mit Bromwasser 1-basische Säuren $C_{12}H_{22}O_{12}$ Laktosäure und Maltobionsäure bilden. In der Saccharose dagegen, welche diese Eigenschaften nicht besitzt, scheinen die reducirenden Gruppen der d-Glukose und d-Fruktose beiderseits gebunden zu sein. Man schreibt daher der Maltose und Laktose folgende Konstitutionsformeln zu:



¹⁾ Sie werden auch einfach „Biosen“ genannt, was aber nicht zweckmässig erscheint; denn darnach müsste man die Trisaccharide auch mit „Triosen“ bezeichnen, was aber aus dem Grunde nicht zweckmässig ist, weil unter Triosen Zucker mit 3 Atomen Kohlenstoff verstanden werden.

Dem verschiedenen Verhalten der Saccharose tragen folgende Formeln Rechnung:

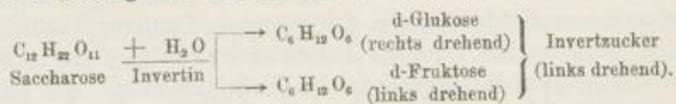


Mit den Konstitutionsformeln für Maltose und Laktose stimmt auch ihr Verhalten gegen Hefenauszug (Glukase-Enzym) und Emulsin oder Synaptase überein. Die Maltose wird von Hefenauszug leicht gespalten und ist als α -Glukoseglukosid aufzufassen, während Laktose nur durch Emulsin in ihre Bestandtheile zerlegbar, daher als β -Glukosegalaktosid zu deuten ist; beide Disaccharide verhalten sich daher wie α -Methylglukosid und β -Methylgalaktosid (vergl. S. 52).

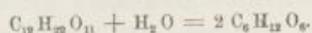
Die Saccharose wird, bevor sie vergährbar ist, durch das in der Hefe vorhandene Enzym, das Invertin oder die Invertase gespalten; ähnlich wirkt das Ptyalin des Speichels und die Pankreas-(Bauchspeichel-)Diastase.

Früher hielt man Maltose und Laktose für direkt vergährbar; E. Fischer hat aber nachgewiesen, dass wie die Saccharose erst durch Hefeninvertase, so die Maltose durch Hefenglukase (oder Maltase) und Laktose durch die Milchhefenlaktase in Monosaccharide oder Monohexosen gespalten werden und letztere erst der Gärung, d. h. der Zerlegung in Alkohol und Kohlensäure unterliegen.

Bei der Spaltung überträgt das Enzym 1 Mol. Wasser (H_2O) auf das Disaccharid und bewirkt die Bildung von 2 Hexosen:



Dieselbe hydrolytische Spaltung (oder Hydrolyse) kann durch Erwärmen mit verdünnten Säuren (einigen anorganischen Salzen, Glycerin) bewirkt werden; auch hier verläuft der Vorgang nach der Gleichung:



Die Schnelligkeit der Reaktion steht nach Ostwald in genauer Beziehung zu der Affinitätsgrösse der Säuren.

Bei zu langem oder zu starkem Erhitzen findet eine Rückbildung statt, indem die Hexosen, besonders Fruktosen eine rückläufige Kondensation zu dextrinähnlichen Stoffen erleiden.

Eine künstliche Darstellung der Disaccharide ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit gelungen; denn die durch Behandeln der Monohexosen mit Alkalien entstehenden Kondensationserzeugnisse sind von den natürlich vorkommenden Disacchariden verschieden.

Die allgemeinen Eigenschaften der genannten 4 Disaccharide erhellen aus folgender Uebersicht.

Eigenschaften	Saccharose	Laktose	Maltose	Mykose (Trehalose)
1. Spaltbar durch die Enzyme . . .	Hefen-Invertin, Ptyalin etc.	Milchhefen- Laktase	Hefen-Glukase (Maltase)	—
2. Spaltungserzeugnisse durch En- zyme oder Säuren	d-Glukose d-Fruktose	d-Glukose d-Galaktose	d-Glukose d-Glukose	d-Glukose d-Glukose
3. Verhalten gegen Fehling'sche Lösung	reducirt nicht direkt	reduciren direkt		reducirt nicht direkt
4. Desgl. gegen polarisirtes Licht [α (D)] bei 20°, wasserhaltig . .	+ 66,5°	+ 52,53° ¹⁾	+ 138,3°	+ 197,3°
5. Desgl. gegen Phenylhydrazin: Bil- dung von Osazon, Schmelzpunkt .	kein Osazon	200°	190—191° (206°)	kein Osazon
6. Desgl. bei der Oxydation mit Sal- petersäure	d-Zuckersäure, i-Wein- u. Oxalsäure	d-Zuckersäure u. Schleimsäure	d-Zuckersäure	Oxalsäure
7. Desgl. mit Essigsäureanhydrid, Oktoacetester C ₁₂ H ₁₄ O ₈ (OCOCH ₃) ₈ , Schmelzpunkt	67°	95—100°	156°	97—98°
8. Molekulare Verbrennungswärme, wasserfrei	1352,7 Kal.	1351,4 Kal.	(krystall.) 1339,8 Kal.	1349,9 Kal.

1. Die Saccharose, Saccharobiose oder der Rohrzucker C₁₂H₂₂O₁₁. Die Saccharose findet sich im Saft vieler Pflanzen und ist vielleicht neben Stärke der erste Umwandlungsstoff, der sich durch die Thätigkeit des Chlorophylls aus dem Wasser und der aufgenommenen Kohlensäure in den chlorophyllhaltigen Theilen der Pflanze bildet. Dieselbe begleitet fast stets die d-Glukose und d-Fruktose in den Pflanzen; während aber letztere sich vorwiegend in den Früchten finden, ist die Saccharose meist im Stamme der Pflanzen enthalten. Letztere wird in den Pflanzen durch Säuren in Invertzucker übergeführt; dass aber neutrale oder schwach saure Pflanzensäfte die löslichen Kohlenhydrate vorwiegend in Form von Saccharose, stark saure Säfte dagegen in Folge der stärkeren Einwirkung der Säuren in Form von Invertzucker enthalten sollen, trifft wenigstens für die Früchte nicht zu (vergl. diesen Abschnitt).

Es wurde an Saccharose gefunden in der Blattkrose der Zuckerrübe 2 g, in 1 kg Rebenblätter 16 g; Mais enthält 7—9%, Zuckerhirse 15%, Zuckerrohr 20%, Ananas 11%, Erdbeeren 6,3%, Aprikosen 6%, Bananen 5%, Zuckerrüben bis gegen 16%. Ferner findet sich Saccharose oft in bedeutenden Mengen in dem Saft der Birken, des Ahorns, verschiedener Palmen, in Feigen, Kirschen, Kaktus, Kleeblüthe etc. Selbstverständlich wird dieselbe vielfach begleitet von verschiedenen Glukosen.

Die aus den Blüthen von den Bienen gesammelte Saccharose wird durch die von den Insekten abgesonderte Ameisensäure oder durch vorhandene Fermente in Invertzucker übergeführt.

¹⁾ Drehung nach 24-stündigem Stehen der Laktose-Lösungen; frisch bereitete Lösungen drehen $\frac{1}{2}$ -mal stärker.

Die Handels-Saccharose, der Rohrzucker, wird entweder aus Zuckerrüben oder dem Zuckerrohr gewonnen (vergl. die Abschnitte „Zuckerrüben“ und „Zucker“).

Die Saccharose krystallisiert in monoklinen Prismen, deren spec. Gewicht 1,580 beträgt; dieselbe ist leicht löslich in Wasser; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 195 Thle., bei 50° 250 Thle., bei 100° 470 Thle. Saccharose.

In absolutem Alkohol ist Saccharose fast unlöslich, mit der Verdünnung durch Wasser nimmt ihre Löslichkeit zu.

Für die Abhängigkeit der spezifischen Drehung der Saccharose von dem Procentgehalt der wässerigen Lösungen an Zucker (= p), bzw. an Wasser (= q) und von der Konzentration (Zucker in 100 ccm = c) sind verschiedene Gleichungen¹⁾ aufgestellt, unter anderen:

1. Von B. Tollens für spezifisches Gewicht der Lösungen bei 17,5°, bezogen auf Wasser von 17,5°, und für Drehung bei 20°:

$$\begin{aligned} \text{a) } p &= 4-18, [\alpha(D)] = 66,727 - 0,015534 p - 0,000052396 p^2 \\ \text{b) } q &= 18-69, \quad \quad \quad = 66,303 - 0,015016 p - 0,0003981 p^2 \end{aligned}$$

2. Von Nasini und Villavecchia:

$$\begin{aligned} \text{a) } p &= 3-65, [\alpha(D)] = 66,438 + 0,010312 p - 0,00035449 p^2 \\ \text{b) } q &= 35-97, \quad \quad \quad = 63,924 + 0,060586 q - 0,00035449 q^2 \end{aligned}$$

3. Von Landolt:

$$\text{für } c = 4,5-27,7, [\alpha(D)] = 66,67 - 0,0095 c \text{ (wahre ccm).}$$

Zur Berechnung der spezifischen Drehung für eine von 20° abweichende Temperatur kann zwischen 12 und 25° die Formel:

$$[\alpha(D)] = [\alpha(D)] - 0,0144 (t - 20)$$

angewendet werden.

Bei einem geringeren Zuckergehalt als $p = 4$ scheint die spec. Drehung eine stetige schwache Abnahme zu erfahren.

Auch das Lösungsmittel zeigt einen Einfluss; unter sonst gleichen Verhältnissen (10 Thle. Zucker + 90 Thle. Wasser oder statt letzteren 23 Thle. Wasser + 67 Thle. Aethylalkohol oder Aceton oder Methylalkohol) ist $[\alpha(D)]$ für Wasser = 66,67°, für Alkohol = 66,83°, für Aceton = 67,40°, für Methylalkohol = 68,63°.

Erheblich wird die Drehung beeinflusst und zwar vermindert durch die Gegenwart der Salze von Alkalien und Erdalkalien; Bleiessig zeigt keinen Einfluss, Ammoniak in grösseren Mengen erhöht dagegen die Polarisation merklich.

Vorsichtig erhitzt, schmilzt Saccharose bei 160° und erstarrt darauf zu einem durchsichtigen amorphen Glase, dem sog. Gerstenzucker, welcher allmählich, besonders in feuchten Räumen von aussen nach innen wieder in den undurchsichtigen, krystallinischen Zustand übergeht. Bei höherer Temperatur bräunt sich die Masse unter Bildung von Karamel.

Mit oxydirenden Körpern behandelt, erleidet die Saccharose entweder theilweise oder vollständige Zersetzung, die sich mitunter durch Explosion oder Entzündung äussert. Ein Gemisch von chlorsaurem Kalium mit Saccharose explodiert beim Reiben, verpufft dagegen auf Zusatz von konc. Schwefelsäure. Salpetersäure von mässiger Concentration wirkt erst invertirend, dann oxydirend, indem gelbe Dämpfe

¹⁾ Vergl. H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1898, 2. Aufl., 529.

von Stickstoffoxyd neben Kohlensäure, Blausäure etc. entweichen, während Zuckersäure und Oxalsäure in wechselnden Mengen zurückbleiben.

Rauchende Salpetersäure mit Schwefelsäure bildet explosibles Saccharosenitrat.

Uebermangansäure und Chromsäure zersetzen die Saccharose zu Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure. Die Halogene bilden mit Saccharose Verbindungen, aus welchen nach dem Behandeln mit Silberoxyd oder Bleioxyd Glykonsäure entsteht.

Mit Basen bildet die Saccharose Saccharate z. B. mit Kalk die Verbindungen: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO + 2 H_2O$, fällbar durch Alkohol, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2 CaO$, welche Verbindung beim Abkühlen krystallisirt, und weiter $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3 CaO$, welche Verbindung in Wasser schwer löslich ist.

Aehnliche Saccharate bilden Strontian, Baryt und Bleioxyd.

Mit einer alkoholischen Lösung von α -Naphthol, Diphenylamin, Thymol, Phloroglucin oder Resorcin gemengt, giebt Saccharose auf Zusatz von konc. Schwefelsäure oder Salzsäure rothe, violettrothe oder blaue Farbenercheinungen.

Ueber die sonstigen Eigenschaften der Saccharose vergl. vorstehend S. 146.

Zur quantitativen Bestimmung der Saccharose (vergl. Bd. III) sind vorwiegend zwei Verfahren in Gebrauch:

1. Das gewichtsanalytische oder titrimetrische Verfahren durch Reduktion von Metallsalzlösungen nach Ueberführung der Saccharose in Invertzucker.
2. Das saccharimetrische Verfahren durch Polarisation.

2. Die Laktose, Laktobiose oder der Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Die Laktose kommt in der Milch der Säugethiere vor, ferner in der Amniosflüssigkeit der Kühe und in einigen pathologischen Sekreten. Technisch wird sie aus den bei der Käsebereitung abfallenden Molken (vergl. diese) gewonnen, indem man letztere eindampft und den sich ausscheidenden Milchzucker durch Umkrystallisiren reinigt.

Die Laktose krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 140° Wasser verlieren und bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in Alkohol, löslich in 6 Thln. kalten und 2,5 Thln. heissen Wassers und schmeckt nur schwach süß. Wie sie gleich den Hexosen alkalische Kupferlösung beim Kochen reducirt, so reducirt sie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Durch Milchsäurebakterien geht sie leicht in Milchsäure über (S. 127).

Die Laktose zeigt im Verhalten gegen polarisirtes Licht 3 verschiedene Modifikationen; für die α -Form (im Anfange der Bereitung der Lösung) ist $[\alpha]_D = +84^\circ$, β -Form (stabile Form nach 24 Stunden oder nach Erwärmung) $= +52,53^\circ$; γ -Form (Auflösen von entwässerter Laktose) $= +34,4^\circ$. Hat man die Ablenkung einer Laktoselösung bei irgend einer Temperatur beobachtet, so kann man dieselbe nach Landolt nach der Gleichung: $\alpha_{20} = \alpha_t + \frac{1020-t}{1000}$ auf 20° zurückführen. Alkalien vermindern das Drehungsvermögen der Laktose.

Wegen der Multirotation benutzt man zur quantitativen Bestimmung an Stelle der Polarisation zweckmässiger die Reduktion Fehling'scher Lösung (vergl. Bd. III., ferner über die sonstigen Eigenschaften, Konstitution etc. S. 144 und 146).

3. Die Maltose, Maltobiose oder der Malzzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Die Maltose entsteht neben dextrinartigen Körpern durch Einwirkung verschiedener

Fermente, wie vorzugsweise der Diastase, des Ptyalins und des Pankreasfermentes sowie durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf Stärke. Durch Diastase wird die Maltose nicht weiter verändert, durch Kochen mit verd. Säuren dagegen wird sie unter Wasseraufnahme in 2 d-Glukose gespalten.

Zur Darstellung der Maltose werden nach Soxhlet 2 kg Kartoffelstärke mit 9 l Wasser kalt gemischt und darauf im Wasserbade verkleistert.

Nach dem Abkühlen auf 60—65° rührt man einen bei 10° dargestellten Aufguss von 120 bis 140 g lufttrockenen Malzes ein und erhält die gesammte Flüssigkeit eine Stunde auf einer Temperatur von 60—65°. Sobald eine herausgenommene Probe keine Jodreaktion mehr zeigt, wird schnell aufgekocht und nach dem Filtriren zur Syrupdicke eingedampft. Zur Abscheidung der Dextrine nimmt man diesen Syrup mit 90%igem Alkohol auf, filtrirt, verdampft und wiederholt diese Behandlung so oft, bis auf Zusatz von Alkohol zum Syrup keine flockige Ausscheidung mehr stattfindet. In den eingedickten Maltosesyrup trägt man eine kleine Menge reiner fertiger Maltose ein, wodurch die Krystallisation eingeleitet wird, bis nach etwa 3—4 Tagen der Syrup zu einer braunen Krystallmasse erstarrt ist. Durch Auswaschen mit Aethylalkohol, Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol von 80% wird die Maltose rein erhalten.

Die Maltose bildet feine, weisse, harte Nadeln, welche in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol leicht löslich sind.

Die Abhängigkeit der Enddrehung von der Konzentration und Temperatur der Maltoselösungen lässt sich nach Meissl durch folgende Formel ausdrücken:

$$[\alpha(D)] = 140,375 - 0,01837 p - 0,095 t.$$

Fehling'sche Lösung wird durch Maltose schwächer reducirt als durch d-Glukose, indem sie nur $\frac{2}{3}$ so viel Kupferoxydul abscheidet als letztere. Durch verdünnte Säuren invertirt, reducirt die Maltose $\frac{5}{8}$ so stark wie die ursprüngliche Lösung.

Essigsäures Kupfer (Barfoed's Reagens) wird durch Maltose nicht reducirt, (Unterschied von d-Glukose, welche reducirend wirkt).

Ueber die Konstitution und sonstige Eigenschaften vergl. S. 144 u. 146.

Die Isomaltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist der Maltose isomer, bildet sich als Zwischenerzeugniss beim Maischvorgang, ferner aus d-Glukose beim Behandeln mit Salzsäure. Ihr Drehungsvermögen $[\alpha(D)]$ ist $= +70^\circ$; ihr Osazon schmilzt bei 150—153°; sie reducirt Fehling'sche Lösung schwächer als Maltose (40%) und vergäht nicht mit Hefe. Durch weitere Einwirkungen von Diastase geht sie in Maltose über.

4. Die Mykose oder Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Die Trehalose findet sich in der orientalischen Trehala, im Mutterkorn, in verschiedenen Pilzen, beispielsweise in Agaricus muscarius bis zu 10% der Trockensubstanz, in Boletus edulis u. a.

Man erhält dieselbe durch Ausziehen der Pilze mit Alkohol, Behandeln des Auszuges mit Bleiessig und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung.

Ueber die sonstigen Eigenschaften vergl. S. 146.

5. Die Melibiose $C_{12}H_{22}O_{11}$ bildet sich neben d-Fruktose als Zwischenerzeugniss bei der theilweisen Hydrolyse der Raffinose oder Melitose bezw. Melitriose; sie zerfällt bei der weiteren Hydrolyse in d-Glukose und d-Galaktose, schmilzt unvollständig bei 84°; $[\alpha(D)] = +129,4^\circ$.

6. Die Turanose $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsteht ebenfalls als Zwischenerzeugniss neben d-Glukose bei der theilweisen Hydrolyse der Melexitose; sie bildet eine weisse amorphe Masse; $[\alpha(D)] = +65^\circ$ bis $+68^\circ$; ihr Osazon schmilzt bei 215—220°. Sie geht durch verd. Säuren nur schwierig in Glukose über.

Die weiteren bis jetzt aufgefundenen Disaccharide, nämlich:

7. Die *Lupinose*¹⁾ $C_{12}H_{22}O_{11}$ in den Samen der Lupine, und
 8. die *Agavose*²⁾ $C_{12}H_{22}O_{11}$ in den Stengel der *Agave americana*
 sind noch wenig untersucht.

III. Die Trisaccharide oder Saccharotriosen $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Man kann annehmen, dass die Trisaccharide in ähnlicher Weise wie die Disaccharide aus 2 Hexosen unter Austritt von 1 Mol. H_2O , durch Aneinanderlagerung von 3 Hexosen unter Austritt von $2H_2O$ entstanden sind:



Umgekehrt zerfallen die Trisaccharide bei der Hydrolyse mit verd. Säuren oder Enzymen unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O wieder in 3 Mol. Hexosen. Zu dieser Gruppe werden gerechnet: die *Raffinose* (*Raffinotriose*, *Melitose* oder *Melitriose*, *Gossypose*), die *Melezitose* und *Stachyose*.

1. *Raffinose* $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$. Mit dem Namen *Raffinose* fasst man auch heute noch verschiedene Zuckerarten zusammen, welche entweder mit einander gleich sind oder doch wenigstens sich ausserordentlich nahe stehen. Die Namen für diese Zuckerarten sind: *Raffinotriose*, *Gossypose* (*Baumwollsamenzucker*), *Melitose* oder *Melitriose*.

Raffinose findet sich in der *Melasse* und zwar in um so grösseren Mengen, je mehr der *Rohrzucker* durch den *Entzuckerungsvorgang* aus derselben entfernt ist; aus dieser scheidet sie sich nicht selten nach langem Stehen in Form von spießigen Krystallen aus.

*Ritthausen*³⁾ erhielt aus *Baumwollsamem* durch Ausziehen mit 70%igem Alkohol einen Zucker, welchen derselbe *Melitose* nannte, indess hat *Tollens*⁴⁾ nachgewiesen, dass dieser Zucker mit der aus der *Melasse* gewonnenen *Raffinose* gleich ist.

Auch wurde dieser Zucker in grösserer Menge in der ägyptischen *Manna* von *Eucalyptus*-Arten, in der *Gerste* und im gekeimten *Weizen* nachgewiesen.

Die *Raffinose* bildet dünne Nadeln oder Prismen, welche 15% Wasser enthalten, dieses aber bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen, verlieren.

In Wasser ist *Raffinose* leicht, in starkem Alkohol schwer löslich, ihre spec. Drehung in 10%-iger Lösung ist $[\alpha_D] = +104,5^\circ$, also bedeutend höher wie die der *Saccharose*, weshalb dieselbe früher auch *Pluszucker* genannt wurde.

Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, wohl aber nach dem Behandeln derselben mit verdünnten Säuren, wobei sich *d-Glukose*, *d-Galaktose* und *d-Fruktose* bilden. Bei der theilweisen Hydrolyse entstehen *Melibiose* und *d-Fruktose*.

Mit *Salpetersäure* vorsichtig oxydirt, giebt sie *Schleimsäure* und *Zuckersäure*.

Mit *Schwefelsäure* erhitzt entsteht *Lävulinsäure*.

Phenylhydrazin giebt nach 1—2-stündigem Erhitzen eine Verbindung, welche bei $187-189^\circ$ schmilzt.

Mit *Hefe* vergährt die aus *Baumwollsamem*, *Melasse* und *Gerste* erhaltene *Raffinose* vollständig; sie muss daher durch die *Hefenenzyme* eine Spaltung erfahren. Das Verhalten gegen *Phenylhydrazin* und *Hefe* deutet darauf hin, dass sie noch die *Aldosegruppe* $CHOH \cdot CHO$ enthält.

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft Berlin 1894, 25, 2213.

²⁾ Ebendort 1895, 26, Referate 189.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1884, [2] 29, 351.

⁴⁾ Annal. d. Chem. 1886, 232, 169. Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1885, 18, 26.

Der Nachweis der Raffinose im Gemisch mit Saccharose gründet sich nach Creydt¹⁾ auf die Polarisation vor und nach der Inversion der zu prüfenden Lösung, indem man die Drehungsdifferenz beobachtet. Die Rechtsdrehung der Saccharose vermindert sich nämlich durch die Inversion von 100° um 132°, wird also in 32° Linksdrehung umgewandelt, während die Drehung der Raffinose von der ursprünglichen (100°) sich nur um 49,3° vermindert.

Ferner gründet Creydt eine Bestimmung auf die Umwandlung der Raffinose in Schleimsäure. Scheibler sucht sie zu bestimmen durch ihre Löslichkeit in Methylalkohol (vergl. Bd. III.).

2. Melezitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. Sie kommt in der Manna von Brianzon, dem Ausschwitzungsstoff auf den jungen Zweigen des Lärchenbaumes (mêlèze = *Pinus larix* L.) vor, ferner neben Saccharose im Turanjbin, einem Ausscheidungsstoff von Alhagi Maurorum, welcher in Persien als Nahrungs- und Abführmittel dient. Sie krystallisirt aus der konc. wässerigen Lösung von Thuranjbin aus und kann daraus durch Alkohol gefällt werden. Sie bildet monokline Krystalle, die das Krystallwasser bei 100° verlieren und so süß wie d-Glukose sind; die wasserfreie Melezitose schmilzt bei 147–148°; spec. Gewicht bei 17,5° = 1,540; molekulare Verbrennungswärme für $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 2043,0$ Kal.; $[\alpha_D] = +88,51^\circ$ für die wasserfreie Substanz; 100 Thle. Wasser von 17,4° lösen 28,3 Thle. wasserhaltige Melezitose; in kaltem Alkohol ist sie kaum, in kochendem wenig löslich; sie reducirt nicht direkt Fehling'sche Lösung und vergäht nicht mit Hefe.

Bei der theilweise Hydrolyse zerfällt sie in Glukose und Turanose (vergl. S. 149).

3. Stachyose $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31} + 7H_2O$. Sie kommt in den Wurzelknollen von *Stachys tuberosa* vor und kann aus dem ausgepressten Saft durch Fällen desselben mit Bleiessig, dann mit Merkurinitrat, Filtriren, Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung, Fällen des von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrats mit Alkohol gewonnen werden. Die Stachyose bildet trikline Tafeln; ist leicht löslich in Wasser, schmeckt schwach süß. Für die 9%-ige Lösung ist $[\alpha_D] = +148^\circ$; sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht direkt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert sie Schleimsäure, mit verd. Schwefelsäure d-Glukose, d-Galaktose und d-Fruktose.

Hierher werden auch noch gerechnet:

4. Die Gentianose $C_{36}H_{62}O_{31}$ (?), die aus dem Saft der Wurzel von *Gentiana lutea* durch Fällen mit Alkohol gewonnen wird; sie bildet Tafelchen von 210° Schmelzpunkt, ist rechtsdrehend, reducirt nicht direkt Fehling'sche Lösung, vergäht aber mit Hefe (vergl. S. 150); beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure liefert sie Glukose und Fruktose.

5. Laktosin $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ in der Wurzel der Caryophyllaceen, aus denen es in ähnlicher Weise wie vorstehend die Gentianose aus den Wurzeln von *Gentiana lutea* gewonnen werden kann. Das Laktosin bildet kleine glänzende Tafelchen, ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (350 Thln.), $[\alpha_D] = +211,7^\circ$, reducirt Fehling'sche Lösung nicht direkt, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Galaktose und einen anderen Zucker.

IV. Die Polysaccharide.

Während die Di- und Trisaccharide unter Abspaltung von Wasser in der Weise entstanden sind, dass sich aus $n C_6H_{12}O_6$ Verbindungen von $n C_6H_{12}O_5 - (H_2O)_{n-1}$

¹⁾ Zeitschr. d. deutschen Ver. f. Rübenzuckerindustrie 1888, 972 u. 1889, 792 u. 742.

gebildet haben, giebt es eine grosse Menge von Stoffen, welche als die wirklichen Anhydride der Hexosen aufzufassen sind, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht, die aber durchweg ein weit höheres Molekulargewicht, nämlich $n(C_{12}H_{10}O_5)$, besitzen und in ihren Eigenschaften von den Hexosen weit mehr abweichen als die Di- und Trisaccharide. Die Einzelgruppen $C_6H_{10}O_5$ sind wahrscheinlich durch verkettende Sauerstoffatome verbunden, hängen also esterartig aneinander, ähnlich wie bei den Disacchariden (vergl. S. 144 bezw. 145). Zu der Klasse der Polysaccharide gehören aber auch noch Körper, welche sich durch ein Mehr oder Weniger von einem oder mehreren Molekülen H_2O von der allgemeinen Formel $nC_6H_{10}O_5$ unterscheiden, also ausser Körpern z. B. von der Zusammensetzung $C_{36}H_{60}O_{30}$ auch solche von der Formel z. B. $C_{36}H_{58}O_{29}$ oder $C_{36}H_{64}O_{32}$ umfassen.

Die Polysaccharide sind meist amorph, in Wasser bald leicht, bald schwer löslich, oder in kaltem Wasser wie Alkohol gar nicht löslich oder in heissem Wasser nur aufquellend (z. B. Stärke). Durch poröse Membran diffundiren sie meist sehr schwer oder verhalten sich wie Kolloide, die gar nicht diffundiren.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von ungeformten Enzymen werden sie hydrolysiert, d. h. sie nehmen mehr und mehr Wasser (oder $H + OH$) auf und geben schliesslich in Monohexosen über, die mit Hefe vergähren und Fehling'sche Lösung reduciren. Ihre alkoholische Natur äussert sich dadurch, dass sie mit Essigsäure und Salpetersäure Acetyl- bezw. Salpetersäureester bilden.

Es ist denkbar, dass jeder einzelnen Monohexose durch Vereinigung mehrerer Moleküle $C_6H_{10}O_5$ ein bestimmtes Polysaccharid entspricht, welches eine Reihe von Kohlenhydraten liefert, deren Glieder einerseits Hexosen, andererseits hoch verwickelte, in Wasser unlösliche oder schwer lösliche amorphe Kohlenhydrate sind.

Solche Reihen bilden z. B.:

d-Glukose, Maltose (Isomaltose), Dextrine, Amylodextrine, Stärke;
d-Fruktose (Laevulose), Lävulin, Inulin,

wobei in letzterem Falle der der Stärke entsprechende unlösliche Körper fehlt.

Die hierher gehörenden Gummiarten und Pflanzenschleime liefern häufig bei der Hydrolyse mehrere Monohexosen (Glukose und Galaktose), ferner aber auch Pentosen; man muss daher in ihnen ein Gemisch der Anhydride (durch die Silbe „an“ bezeichnet), also ein Gemisch von Glukosanen, Galaktosanen bezw. Galaktanen und Pentosanen annehmen.

Dasselbe gilt von der Zellenmembran (der Cellulose), die bei der Hydrolyse ausser genannten Zuckerarten auch in einigen Fällen noch Mannose liefert. Die Gegenwart dieser Anhydride in den Polysacchariden lässt sich zunächst durch Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure nachweisen; hiermit liefern die Pentosane nach S. 130 Furfurol, die Hexosane nach S. 132 Lävulinsäure. Die einzelnen Hexosen lassen sich ausser an der Zuckerart selbst durch Oxydation mit Salpetersäure erkennen, womit die Glukose Zuckersäure, die Mannose Mannozykensäure, die Galaktose Schleimsäure (vergl. S. 132) liefert; die d-Fruktose lässt sich unter Umständen durch die Resorsin-Reaktion (S. 144) nachweisen.

Die vielseitige Gruppe der Polysaccharide lässt sich nach B. Tollens wie folgt eintheilen:

I. Die Stärke und die ihr nahestehenden Polysaccharide, welche durch Hydrolyse d-Glukose bilden.

a) Stärke $n(C_6H_{10}O_5)$. Nach Tollens und Pfeiffer¹⁾ ist die Formel für Stärke $C_{24}H_{40}O_{20}$, nach Brown und Morris²⁾ kommt derselben die Formel $C_{180}H_{300}O_{150}$ zu.

Die Stärke ist ausserordentlich verbreitet in der Pflanzenwelt und findet sich als das erste deutlich sichtbare Assimilationserzeugniss des Chlorophylls in den Blättern (S. 117), als Reservestoff in den Samen, Wurzeln, Knollen etc. und ferner in einer löslichen Form (transitorische Stärke) auf der Wanderung vom Blatt zum Reservestoffbehälter.

Brown und Morris³⁾ haben nachgewiesen, dass die zu einer bestimmten Zeit in einem Blatt enthaltene Stärkemenge nur einen kleinen Theil der während eines sonnenhellen Sommertages assimilirten Stoffmenge enthält; die Stärke wird durch die stets vorhandene Diastase gelöst und als Maltose weiter befördert. Gleichzeitig bildet sich als erstes Assimilationserzeugniss Rohrzucker, der als Invertzucker (d-Glukose und d-Fruktose) in die Pflanzentheile weiter wandert.

Arth. Meyer und Reinke⁴⁾ sind der Ansicht, dass die Stärke ein sekundäres Erzeugniss der Assimilationsthätigkeit ist, dass also zuerst ein anderes Kohlenhydrat, vielleicht Zucker gebildet wird und aus diesem sekundär durch Zusammenlagerung mehrere Moleküle Stärke entstehen.

Diese letztere Ansicht⁵⁾ wird unterstützt durch den Versuch, dass abgeschnittene stärkefreie Blätter in kohlenstofffreier Luft auf Lösungen von Glukose, Fruktose, Galaktose und Rohrzucker gelegt, Stärke bilden; aus Milchzucker, Raffinose und Inosit dagegen bildet sich keine Stärke.

Die Stärke kommt in den Pflanzen stets in der für die betreffende Art bestimmten Form als einfaches oder zusammengesetztes Korn vor. Sie ist fast immer geschichtet, d. h. die Körner zeigen über einander liegende, um einen Kern oder auch wohl um mehrere Kerne geordnete Schichten.

Die Stärkekörner sind unter dem Mikroskop doppeltbrechend, so dass man bei Anbringung von zwei Nikols ein schwarzes, oder nach Einschaltung eines Gypsplättchens ein farbiges Interferenzkreuz erhält. Diese Eigenschaft deutet auf eine krystallinische Struktur hin.

Besonders eigenartig für Stärke, sowohl in Form von Körnern wie in gelöster Form, ist ihre Blaufärbung mit Jod; beim Erhitzen verschwindet die Färbung, nach dem Abkühlen erscheint sie wieder.

Bei Behandlung der Stärke mit Speichel oder verdünnten Säuren, ebenso bei Stärkekörnern in bereits gekeimten Samen beobachtet man, dass ein Theil der Stärke sich leicht löst, während ein anderer Theil gewissermassen als Skelett die äussere Form des ursprünglichen Stärkekorns beibehält. Nägeli nennt den letzteren Theil die Stärkekellulose, andere nennen ihn Farinose, während nach ersterem für den leichtlöslichen Antheil die Bezeichnung Stärkegranulose eingeführt ist.

¹⁾ Pfeiffer: Lehrb. d. Botanik 1880, 70.

²⁾ Bot. Zeit. 1886 No. 5—3.

³⁾ Naturw. Rundschau 1893, 509.

⁴⁾ Ann. de Chim. 210, 295.

⁵⁾ Daselbst 231, 125.

Arth. Meyer¹⁾ ist indess der Ansicht, dass es gar keine Stärkecellulose oder a rinose giebt, dass die sich mit Jod blaufärbende Substanz aus einer einzigen Stärkesubstanz besteht, wovon verschiedene Schichten in Folge mechanischer Verhältnisse verschieden dicht sind. Was früher als Stärkecellulose bezeichnet ist, waren theils Zellreste, theils ungelöste Stärkesubstanz, theils durch Behandlung mit Agentien aus der Stärkesubstanz gebildete Umwandlungsstoffe wie das Amylodextrin, welches durch Einwirkung von Säuren und Fermenten aus der Stärkesubstanz entsteht und durch Jod in verdünnter Lösung roth gefärbt wird.

Die Beobachtung, dass Stärkekörner mancher Pflanzen, wie beispielsweise Chelidonium, Sorghum vulgare (Klebbirse), Oryza glutinosa (Klebreis) etc., sowie auch andere Stärkekörner, welche mit Salzsäure unter gewissen Vorsichtsmassregeln behandelt, zum Unterschiede von gewöhnlicher Stärke durch Jod roth gefärbt werden, führt Meyer auf das Vorhandensein grösserer Mengen Amylodextrin zurück. F. W. Dafert²⁾ hat die Rothfärbung der Stärke von Klebreis und Klebbirse darauf zurückgeführt, dass die Granulose in diesen Stärkekörnern durch Erythrogranulose bezw. Erythro-dextrin ersetzt ist. Arth. Meyer³⁾ widerlegt aber diese Annahme und glaubt, dass die Bildung von rothen Stärkekörnern auf einer Fermentwirkung beruht, bei welcher abweichend von den gewöhnlichen Fällen der während des Wachstums angegriffene Theil der Stärkesubstanz nicht sofort in Zucker, sondern nur bis zu der Stufe von Amylodextrin und Dextrin umgewandelt wird.

Ueber die technische Gewinnung der Stärke aus verschiedenen Rohstoffen vergl. weiter unter Abschnitt „Stärkemehl“.

Die technisch gewonnene Stärke enthält immer noch Wasser (bis 20% und mehr), ferner durchweg auch Spuren verschiedener Säuren, was beim Verhalten der Stärke zu Wasser in Betracht kommt.

Das spec. Gewicht der lufttrocknen Stärke (auf Wasser von 17—18° bezogen) beträgt 1,503—1,504, das der wasserfreien⁴⁾ Kartoffelstärke 1,650, von trockenem Arrowroot 1,545.

Durch warmes Wasser von 50—80° quellen die Stärkekörner; es entsteht eine gelatinöse Masse, der sog. Stärkekleister, in welcher jede Spur der ursprünglichen Form des Stärkekornes verloren ist. Da die Stärke im Zustande des Kleisters nicht die Eigenschaft hat zu diffundiren, ferner durch Gefrieren wieder ausgeschieden wird, so darf eine eigentliche Lösung in Wasser nicht angenommen werden.

Mit Wasser unter starkem Druck längere Zeit erhitzt, wird Stärke in wirkliche Lösung übergeführt, desgleichen findet Lösung statt bei Gegenwart verschiedener Salze, wie beispielsweise Chlorzink, Chlorzinn, Chlornatrium etc.⁵⁾

Beim Kochen mit Säuren tritt auch zuerst Lösung, dann aber sehr schnell eine Veränderung und zwar eine Spaltung und Hydrolysirung des Stärkemoleküls ein; es bildet sich zuerst das Amylodextrin neben Dextrin, Zwischenerzeugnisse der ursprünglichen Stärke zur Isomaltose, Maltose bezw. d-Glukose.

¹⁾ Bot. Zeitschr. 1881, No. 51, 52; 1886, 697, 713.

²⁾ Landw. Jahrbücher 1885, 14, 837.; 1886, 15, 259.

³⁾ Berichte d. deutschen botan. Gesellsch. 1886, 337; 1887, 171.

⁴⁾ Erst bei 40—50°, dann bei 100—110° getrocknet.

⁵⁾ Auch in wasserhaltigem Glycerin quillt Stärke beim Erhitzen zu dickem Kleister auf (Glycerinsalbe). Eine haltbare Stärkelösung zum Titriren lässt sich nach Zulkowski in folgender Weise gewinnen: 60 g Kartoffelstärke und 1 kg Glycerin werden $\frac{1}{2}$ Stunde auf 190° erhitzt und darauf mit 1—2 Raumtheilen 10—20%-iger Kochsalzlösung versetzt.

Bei längerer Einwirkung von verdünnten Säuren in der Siedhitze oder auch durch manche Enzyme, wie Ptyalin, Pankreas, Diastase, ferner durch die in keimenden Samen stets vorhandenen diastatischen Fermente, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur löst sich die Stärke nach einiger Zeit vollkommen auf, indem sich Maltose bezw. d-Glukose bildet.

Die Thatsache, dass beim Behandeln mit Säuren stets verschiedene Dextrine und Zuckerarten entstehen, welche zum Theil zur Klasse der Glukosen gehören, zum Theil aber als gummiartige Körper und Dextrine erhalten werden, veranlasst Kirchhoff und andere zu der Annahme, dass das Stärkemolekül gleichmässig und zwar allmählich in Dextrinarten und diese weiter nach Bildung verschiedener Phasen schliesslich in Glukose umgewandelt wird.

Musculus und Gruber¹⁾ vertreten jedoch die Ansicht, dass nicht der Reihe nach eine Umwandlung eintritt, sondern dass eine Spaltung in verschiedene Gruppen stattfindet, von denen einige als Dextrine, andere indess nach H₂O-Aufnahme als Maltose oder Glukose zu Tage treten.

Unter der Annahme der allmählichen Umwandlung der Stärke durch Säure oder Diastase scheinen nach dem Verhalten zu Jod, zu Fehling'scher Lösung und polarisirtem Licht folgende Zwischenerzeugnisse aufzutreten:

Bezeichnung der Zwischenerzeugnisse.	Qualitative Reaktionen	Drehungsvermögen [α (20)]	Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, wenn das d-Maltose = 100
Stärkearten { Stärke } { Lösliche Stärke (Amylodextrin, Amidulin) . . . }	Jodreaktion blau	—	0
		+ 196°	0
Dextrinarten { Erythro-dextrin } { Achroo-dextrin }	Jodreaktion violett und roth	+ 196°	1
	Jodreaktion fehlend	+ 192°	10
Isomaltose	desgl.	+ 140°	80
Maltose	Fehling'sche Lösung wird reducirt, Barfood's Reagens nicht ²⁾	+ 137°	100
d-Glukose	beide Lösungen werden reducirt	+ 52°	150

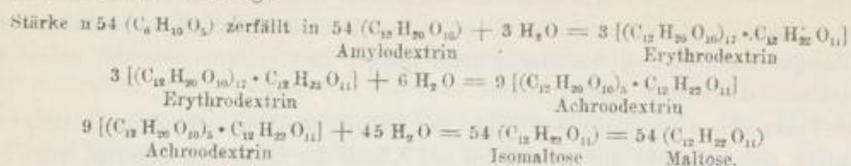
Arth. Meyer und Musculus³⁾ leugnen das Vorhandensein des Erythro-dextrins, sie halten dasselbe für ein Gemenge von mit Jod sich nicht färbendem Dextrin mit wenig löslicher Stärke (Amylodextrin); so giebt Achroo-dextrinlösung nach Zumischen von wenig löslicher Stärke mit Jod eine violette Färbung wie das fragliche Erythro-dextrin. H. Pottovin hält das Maltodextrin für ein Gemenge von Dextrin und Maltose und hält auch das Vorhandensein von Isomaltose für zweifelhaft.

¹⁾ Bull. Soc. chim. [2] 30, 54.

²⁾ Eine Lösung von essigsäurem Kupfer (1:5) mit 1% freier Essigsäure.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 4, 451.

Lintner und Düll¹⁾ dagegen denken sich den Abbau der Stärke unter Bildung von Erythroextrin wie folgt:



Auch K. Bülow²⁾ konnte unter den dextrinartigen Abbauerzeugnissen der Stärke 3 verschiedene Dextrine: Amylodextrin, Erythroextrin und Achroodextrin nachweisen.

C. Scheibler und H. Mittermeier³⁾ sind jedoch wiederum der Ansicht, dass diese Spaltungen nicht nacheinander, sondern zum Theil neben einander verlaufen, indem bei der ersten Spaltung neben einem widerstandsfähigen zugleich ein leichtes hydrolysirendes Dextrin gebildet wird, welches einerseits in Isomaltose, andererseits in Maltose übergeht. Das rückständige Dextrin wird wieder an seiner schwächsten Stelle gespalten und so fort.

Nach H. Pottovin⁴⁾ stellt dagegen die Umwandlung der Stärke in Dextrin und von Dextrin in Maltose zwei völlig von einander verschiedene Erscheinungen vor, bedingt durch besondere Eigenschaften der Amylase, die man als ein Gemenge einer Dextrin-bildenden und einer Zucker-bildenden Diastase auffassen kann.

V. Syniewski⁵⁾ erklärt den Vorgang wieder in noch anderer Weise, so dass derselbe bis jetzt als noch nicht völlig aufgeklärt bezeichnet werden muss.

Mit 2 und mehr %iger Kali- oder Natronlauge quillt Stärke zu dickem, durchscheinendem Kleister auf, löst sich und lässt sich durch Alkohol fällen; löst man die Fällung in Wasser, fällt wieder mit Alkohol, so erhält man Verbindungen von $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_{20}\text{K}$ oder $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_{20}\text{Na}$ als alkalisch reagirende Niederschläge, welche nach ihrer Zusammensetzung beweisen, dass die Stärke mindestens 24 C im Molekül enthält. Vielleicht wandert die Stärke in dieser löslichen Verbindung als Stärkekalium in den Pflanzen von einem Organ in das andere.

Beim Schmelzen mit Kali liefert Stärke Oxalsäure und Essigsäure, beim Destilliren mit Kalk Metaceton.

Mit stärkerer Schwefel- oder Salzsäure längere Zeit erhitzt, entsteht neben Humin- und Ameisensäure Lävulinsäure, mit Salpetersäure, die anfänglich auch erst invertirend wirkt, Zuckersäure, Wein- und Oxalsäure; rauchende Salpetersäure liefert Salpetersäureester, Mono-, Di- und Tetranitrostärke (Xyloidin genannt).

Chlor, Brom und Silberoxyd oxydiren die Stärke zu Glukonsäure.

Mit Jod bildet sich Jodstärke, die aber wohl nicht als eigentliche chemische Verbindung angesehen wird; einige halten sie jedoch für eine solche $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_5\text{J}$, während die blaue Jodstärke mit 18% Jod die Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{J})_4\text{HJ}$ haben soll. Die Jodstärke wird ebenso wie durch Kochen (vergl. oben) auch durch

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1893, 26, 2533 u. Chem.-Ztg. 1897, 21, 737 u. 752.

²⁾ K. Bülow: Ueber die dextrinartigen Abbauprodukte der Stärke. Bonn 1895. Sonderabdruck aus dem Archiv f. d. ges. Physiologie 62.

³⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1893, 26, 2930.

⁴⁾ Ann. Inst. Pasteur 1899, 13, 665.

⁵⁾ Ann. d. Chemie 1899, 309, 282.

schweflige Säure, arsenige Säure, unterschwefligsaures Natrium, Alkali und sogar durch Alkohol zerlegt.

Mit Essigsäureanhydrid liefert die Stärke ein Stärke-Triacetat $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ welches durch Alkali wieder zu Stärke etc. zerlegt wird.

Während Stärke für Hefe unzugänglich ist, wird sie durch Milchsäure- und Buttersäure-Bakterien angegriffen und gespalten, weshalb Stärkekleister leicht säuert.

b) Die Dextrine $n(C_6H_{10}O_5)$, Stärkegummi, Röstgummi, Leikome.

Im Vorhergehenden ist mehrfach die Bezeichnung dextrinartige Körper, Dextrin oder auch dieses Wort im Zusammenhang mit anderen gebraucht.

Es ist dadurch angedeutet, dass unter der Bezeichnung Dextrin kein einheitlicher Körper, sondern ein zwischen Stärke und Maltose bzw. Glukose stehendes Gemenge von Körpern zu verstehen ist. Da jedoch unter dem einfachen Namen Dextrin, Stärkegummi etc. eine Waare im Handel vorkommt und zur Herstellung mancher Nahrungsmittel dient, so mag hier dieser Waare kurz Erwähnung geschehen.

Das Dextrin des Handels, auch Stärkegummi genannt, wird gewonnen entweder durch direktes Erhitzen von Stärke mit überhitztem Wasserdampf auf $150-160^\circ$ oder aber durch Einwirkung von verdünnten Säuren (z. B. $\frac{9}{1000}$ Salpetersäure) oder Diastase auf Stärkekleister, bis eine genommene Probe keine Reaktion auf Stärke mehr giebt.

Zur Darstellung des officinellen Dextrins werden 150 Thle. Kartoffelstärke mit einer Lösung von 4 Thln. Oxalsäure in 750 Thln. Wasser innig gemengt, im Dampfbade unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten keine Jodreaktion mehr giebt.

Hierauf wird die vorhandene Oxalsäure durch Zusatz von fein vertheiltem Calciumkarbonat abgeschieden, die filtrirte wässrige Flüssigkeit abgedampft und diese bis zur Trockne verdampft.

Die nach diesem Verfahren hergestellte Waare enthält sämtliche Zwischenerzeugnisse zwischen Stärke und Dextrose, vornehmlich jedoch Achroodextrin und Maltodextrin, denen im trockenen Zustande die Formel $n C_6H_{10}O_5$ zuzuschreiben ist.

Will man diese von mitgebildeter Maltose und Dextrose trennen, ein sog. reines Dextrin darstellen, so fällt man die zu einem Syrup eingedampfte Flüssigkeit mit so viel 70%igem Alkohol, bis keine Abscheidung mehr eintritt.

Durch mehrmaliges Lösen in wenig Wasser und wiederholtes Ausfällen mit Alkohol werden die beigemengten Zuckerarten entfernt, und der Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne gebracht. Man erhält ein der Stärke ähnliches Pulver, oft mit einem Stich in's Gelbliche, welches in der gleichen Menge Wasser sich zu einer schleimigen, neutral reagirenden Flüssigkeit von schwach süßlichem Geschmack löst und den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts dreht, daher der Name Dextrin.

Fehling'sche Lösung ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Dextrin, in der Wärme dagegen tritt in Folge Bildung von Glukose unter Umständen Reduktion des Kupferoxyds ein.

Barfood's Reagens, (vergl. S. 155, Anm. 2) wird auch in der Wärme durch Dextrin nicht reducirt (Unterschied von Glukose, welche Kupferoxydul abscheidet).

Die Dextrine sind nicht direkt gährungsfähig. Bei Gegenwart von Diastase werden sie aber durch Hefe vergohren, indem sie zunächst in d-Glukose verwandelt werden. Ebenso gehen sie beim Kochen mit verdünnten Säuren in d-Glukose über. Aus der Hefe selbst ist eine Art Dextrin, ein Hefengummi dargestellt worden.

Bleiessig fällt Dextrinlösung auf Zusatz von Ammoniak.

Durch Baryhydrat, Kalkwasser und Alkohol wird Dextrin aus seiner wässrigen Lösung ausgefällt.

Die Dextrine verbinden sich mit Phenylhydrazin.

Unter Dextran versteht man einen theils in unreifen Rüben und auch in der Melasse natürlich vorkommenden, theils einen bei der schleimigen Gährung sich bildenden Gallertstoff, Froschlaichsubstanz, Gährungsgummi oder auch Viskose genannt. Diese Stoffe sind theils löslich in Wasser und drehen polarisirtes Licht nach rechts, theils quellen sie nur in Wasser auf und lösen sich in Kalkmilch.

Ueber die quantitative Bestimmung der Stärke und Dextrine vergl. Bd. III.

c. Das Gallisin oder Amylin $C_{12}H_{24}O_{10}$ oder $n(C_6H_{10}O_5)$. In der durch Inversion der Stärke hergestellten Glukose findet sich das Gallisin, oft bis zu 20%, als ein Körper, welcher die Eigenschaft hat, durch gewisse Hefen nicht zu vergähren, das polarisirte Licht schwächer als Dextrin nach rechts zu drehen, (nämlich $[\alpha_D] = 68,036 + 0,1715 q$) und Fehling'sche Lösung nur ungefähr halb so stark als d-Glukose (5:1) zu reduciren.

Der qualitative Nachweis geschieht dadurch, dass man eine Stärke-zuckerlösung mit Hefe versetzt und so lange der Gährung unterwirft, bis die Flüssigkeit vollkommen blank erscheint, also aller vergährbarer Zucker zersetzt ist.

Nach Verdampfung des Alkohols und Klärung der Lösung durch Thierkohle beobachtet man je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt des Stärke-zuckers an Amylin eine mehr oder weniger starke Rechtsdrehung. Anfangs galt der auf diese Weise geführte Nachweis des Amylins als sicheres Zeichen für den Zusatz von Stärke-zucker zu einem Nahrungsmittel, wie beispielsweise bei den gallisirten Weinen, indess ist durch weitere Untersuchungen festgestellt, dass einerseits auch im Honig dieser, bezw. ein ähnlicher, nicht gährungsfähiger, rechtsdrehender Körper (eine Dextrinart) vorkommt, andererseits das Amylin mit manchen Hefen — ausgenommen reine Weinhefe — vergähren kann.

d. Das Glykogen $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$. Diese unstreitig dem Amylodextrin nahestehende Zuckerart findet sich vorwiegend in den Lebern der Pflanzenfresser, auch des Menschen oft in grosser Menge aufgespeichert und bildet sich besonders nach dem Genuss von d-Glukose und d-Fruktose, aber auch von anderen Zuckerarten, wie Galaktose, Saccharose, Laktose u. a.

Auch haben Errara und andere aus Pilzen einen Zucker dargestellt, welcher mit dem Glykogen höchstwahrscheinlich gleich ist.

Man erhält das Glykogen aus den frischen Lebern von gut gefütterten Thieren durch Zerkleinern und Auspressen des Breies unter Zusatz von Kalilauge, Füllen der Proteinstoffe mit Salzsäure und einer Lösung von Kaliumquecksilberjodid, sowie Abscheidung des Glykogens aus dem Filtrat durch Alkohol. Durch Aufnehmen mit Salzsäure-haltigem Wasser und Behandeln mit Alkohol, in dem Kochsalz aufgelöst ist, wird dasselbe rein erhalten.

In heissem Wasser ist Glykogen zu einer opalisirenden Flüssigkeit löslich, welche auf Zusatz von Kali oder Essigsäure klar wird. Durch Alkohol werden die Lösungen gefällt.

Jod färbt Glykogen braun bis roth, welche Farbe beim Erhitzen oder auf Zusatz von reducirenden Stoffen wieder verschwindet.

Die Lösung des Glykogens dreht polarisirtes Licht sehr stark nach rechts $[\alpha_D] = +211^\circ$.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° bildet Glykogen gährungsfähigen Zucker, welcher Fehling'sche Lösung reducirt, ebenso verhält sich dieser Körper verdünnten Säuren und diastatischen Fermenten gegenüber, wie Dextrin.

Man hat gefunden, dass Fermente bei Gegenwart von freier Kohlensäure Glykogen nur langsam in Glukose umzuwandeln vermögen und folgert daraus, dass das Auftreten von aus dem Glykogen gebildeter Glukose im Harn bei Diabetes auf eine verhältnissmässige Verminderung der Kohlensäure in den Geweben der Leber zurückzuführen ist.

Da nach dem Eintritt des Todes durch Einwirkung der Spaltpilze bald ein Zersetzen und Verschwinden des Glykogens unter Bildung von Zucker stattfindet, so scheint der Nachweis von gährungsfähigem Zucker in Leichentheilen wohl auf ursprünglich vorhanden gewesenes Glykogen zurückgeführt werden zu dürfen.

e. Das Lichenin $n(C_6H_{10}O_5)$. Das Lichenin oder die Moosstärke, ein Kohlenhydrat, welches sich im isländischen Moos und in andern Flechten findet, lässt sich durch Kochen der Pflanzensubstanz mit Wasser ausziehen, bewirkt aber beim Erkalten ein Gelatiniren der wässerigen Flüssigkeit.

Das Lichenin wird dargestellt durch Ausziehen der mittelst alkalischen Wassers vom Bitterstoff befreiten Flechte mit konc. Salzsäure, indem man den Auszug schnell filtrirt und mit Alkohol fällt. Getrocknet bildet das Lichenin eine farblose, spröde Masse, welche in kaltem Wasser aufquillt, in kochendem sich löst, beim Erkalten sich aber wieder abscheidet.

Reines Lichenin wird durch Jod blau gefärbt, wahrscheinlich in Folge von vorhandener Licheninstärke, jedoch ist die blaue Farbe längst nicht so stark, wie die der Jodstärke. Mit verdünnten Säuren liefert Lichenin d-Glukose.

Bleiessig fällt das Lichenin aus seinen Lösungen; Eisessig giebt Lichenintriacetat.

2. Das Inulin und andere Kohlenhydrate, welche zur d-Fruktose-Gruppe zu gehören scheinen.

Aehnlich wie die Stärke zur d-Glukose in einem unverkennbaren Zusammenhange steht, bildet auch die d-Fruktose oder Lävulose mit anderen linksdrehenden Kohlenhydraten von der Formel $n(C_6H_{10}O_5)$ eine Reihe, als deren wichtigstes Glied das Inulin bekannt ist.

Zwar ist der Ausgangsstoff, dessen Konstitution als gleich mit der Stärke angenommen werden muss, nicht bekannt, wie auch andere Glieder dieser Kette noch nicht aufgefunden sind.

a. Das Inulin $C_6H_{10}O_5$ oder $n(C_6H_{10}O_5)$. Das Inulin kommt vorzugsweise in den unterirdischen Organen der Compositen, Campanulaceen, Lobeliaceen, Geraniaceen vor. Zuerst wurde es in den Wurzeln von Inula Helenium nachgewiesen, welcher es seinen Namen verdankt. Die Dahlien- oder Georginenknollen enthalten bis zu 42%, Cichorien bis zu 50% Inulin in der Trockensubstanz.

Im Herbst sind die Pflanzenorgane am reichsten an Inulin, im Frühjahr nimmt dasselbe ab, indem es in Lävulin umgewandelt wird.

Das Inulin findet sich in den Pflanzen im aufgelösten Zustande, niemals im festen. Da reines Wasser bei niedrigen Temperaturen nur wenig Inulin aufzulösen im Stande ist, so müssen andere Stoffe die Löslichkeit desselben in den inulinreichen Pflanzen befördern helfen.

Man gewinnt das Inulin am besten aus Georginenknollen durch kochendes Wasser, welchem zur Neutralisation der Pflanzensäuren kohlensaures Calcium zugesetzt wird. Die erhaltenen wässerigen Auszüge lässt man durch Stehen sich klären, filtrirt und dampft ein. Dabei scheidet sich das Inulin als krystallinischer Körper (Sphärokrystalle) aus.

Das Inulin geht durch Kochen mit säurehaltigem Wasser in d-Fruktose über; indem wie bei Stärke als Zwischenstufen Dextrine, so hier Metinulin und Lävulin vorübergehend gebildet werden. Das letztere ist von Dragendorff, Dieck und Tollens auch fertig gebildet in *Helianthus tuberosus* nachgewiesen.

Inulin ist in warmem Wasser leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten, besonders beim Gefrierenlassen und durch Alkoholzusatz wieder aus. Die Lösung ist etwas opalisirend und wird durch Jod nicht gefärbt. Fehling'sche Lösung wird durch Inulin nicht reducirt, wohl aber, nachdem durch längeres Kochen Inversion eingetreten ist. Ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid werden reducirt.

Das spec. Drehungsvermögen des getrockneten Inulins beträgt $[\alpha_D] = -36$ bis -37° .

Eigenthümlich ist es, dass das Inulin, welches durch verdünnte Säuren, ja schon durch blosses Kochen der Lösung leichter invertirt wird, als Stärke, durch Fermente wie Diastase, Speichel und Hefe fast gar nicht verändert wird.

Mit Mineralsäuren liefert Inulin „Lävulinsäure“, mit Salpetersäure dieselben Oxydationserzeugnisse wie d-Fruktose.

b. Das Lävulin $C_6H_{10}O_5$ oder $n(C_6H_{10}O_5)$. Das Lävulin ist von Dragendorff, Dieck und Tollens¹⁾ in dem Saft der Topinambur-Knollen (*Helianthus tuberosus*) nachgewiesen und scheint vorwiegend im Frühjahr neben Inulin, im Herbste dagegen neben rechtsdrehenden Zuckerarten in einer Menge von 8—12% darin vorzukommen.

Auch in unreifen Roggenkörnern hat Müntz²⁾ dieses Kohlenhydrat und zwar bis zu 45% der Trockensubstanz nachgewiesen. Das Lävulin wird aus dem Topinambur-saft gewonnen, indem man mit Bleiessig fällt, aus der Lösung das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff abscheidet, mit Magnesia zur Trockne verdampft und nun mit 60%-igem Alkohol auszieht. Aus dieser Lösung fällt das Lävulin durch Zusatz von starkem Alkohol und Aether als ein poröses, fast weisses Pulver.

Das Lävulin ist optisch inaktiv und indifferent gegen Fehling'sche Lösung. Durch verdünnte Säuren wird dasselbe in d-Fruktose, der auch wahrscheinlich d-Glukose beigemischt ist, umgewandelt.

Mit Hefe vergäht das Lävulin leicht.

Als weniger wichtig und in nur sehr geringer Menge vorkommend, seien hier noch zu dieser Gruppe gehörend die drei linksdrehenden Kohlenhydrate genannt:

c. Triticin $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$ — dargestellt aus der Queckenwurzel, *Triticum repens*, welches mit Hefe nicht vergäht;

d. Irisin $C_{36}H_{62}O_{11}$ in der Wurzel von *Iris pseudacorus* gefunden;

e. Scillin oder Sinistrin $C_6H_{10}O_5$ — in der Meerzwiebel *Scilla maritima* enthalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 198, 228.

²⁾ Compt. rend. 87, 679.

Diese drei Körper sind bis jetzt sehr wenig untersucht; es ist möglich, dass dieselben gleich sind.

3. Saccharo-Kolloide, Gummi- und Pflanzenschleime.

Diese Gruppe umfasst diejenigen Gummi- und Pflanzenschleime, welche durch Salpetersäure in Schleimsäure und Oxalsäure übergeführt werden.

Letztere Eigenschaft, sowie auch die Bildung von Galaktose durch Behandlung mit verdünnten Säuren lassen eine gewisse Beziehung dieser Körper zur Galaktose vermuthen und berechtigen zu der Annahme, dass die hier zu nennenden Gummiarten mit der Galaktose eine besondere Reihe bilden.

a. Die Galaktane. Die mit diesem Namen benannten Gummiarten, welche in verschiedenen Pflanzen vorkommen, durch Auskochen mit Wasser ausgezogen werden und durch Zusatz von salzsäurehaltigem Alkohol aus der wässerigen Lösung ausfallen, kennzeichnen sich dadurch, dass sie das polarisirte Licht rechts drehen und durch Inversion mit verdünnter Salzsäure vorwiegend in Glukosen übergeführt werden, aus denen Galaktose auskrystallisirt.

Durch Salpetersäure gehen sie in Schleimsäure über. Man hat dargestellt:

- a) Galaktan aus den Samen der Luzerne¹⁾.
- β) Galaktan aus Lupinensamen²⁾.
- γ) Galaktan aus dem Scheideschlamm der Rübenzuckerfabriken³⁾.
- δ) Galaktan aus Agar-Agar⁴⁾.

b. Der Karrageen-Schleim. Dieser den Galaktanen nahe verwandte Pflanzenschleim ist in dem Knorpeltang, Karrageen-Moos, Fucus crispus in sehr bedeutender Menge enthalten und wird aus diesen ebenfalls durch Auskochen mit Wasser und Fällen durch Alkohol und Salzsäure erhalten.

c. Das Gummi oder Arabin. Als Gummi im engern Sinne bezeichnet man diejenigen Stoffe, welche bei verschiedenen Pflanzen meist nach Verwundung der Rinde nach aussen gelangen und an der Luft zu einer glasigen Masse eintrocknen.

Diese Gummistoffe, denen häufig Harz beigemischt ist und die alsdann den Namen Gummiharz führen, sind entstanden durch Umwandlung der Zellsubstanz. Die Gummiarten sind entweder in Wasser löslich (Gummi arabicum), oder darin nur aufquellbar (Traganth), oder aber nur theilweise löslich wie die Gummiharze, bei denen das Harz zurückbleibt. In Alkohol ist Gummi unlöslich, daher trübt sich eine wässerige Lösung auf Zusatz von Alkohol.

Man giebt dem Gummi die einfache Formel $C_6H_{10}O_5$ oder dem Hydrat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$; wahrscheinlich ist indess, dass dem Gummi ein sehr hohes Molekulargewicht zukommt.

Gummi reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber nach dem Invertiren, indem aus ihm Galaktose und Arabinose (siehe diese) gebildet werden.

Die natürlichen Gummiarten sind meist Verbindungen der Arabinsäure oder des Arabins, des Metarabins, Cerasins, des Bassorins und noch anderer Kohlenhydrate mit den Basen Kalk, Kali, Magnesia etc.

¹⁾ Bull. Soc. chim. (2) 37, 409.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1886, 19, 827.

³⁾ Ebendort 1887, 20, 1001.

⁴⁾ Jahresber. d. Chem. 1880, 1009.

König, Nahrungsmittel. II. 4. Aufl.

Je nachdem das eine oder das andere Kohlenhydrat in ihnen vorherrscht, sind sie in Wasser löslich oder darin nur aufquellbar.

Gummi arabicum ist der eingetrocknete Pflanzensaft einer in Arabien, Nubien, Guinea und anderen Theilen Afrikas einheimischen Acacia-Art.

Ein dem arabischen Gummi ähnlicher Körper findet sich im Pflanzenreich sehr verbreitet, so kommt derselbe auch im Mark der Zuckerrübe oft in ziemlich grosser Menge vor.

Das Gummi löst sich leicht in Wasser, wird jedoch, auf 150° erhitzt, zum Theil unlöslich und nimmt dann mehr die Eigenschaft des Kirschgummis an, indem das Arabin in Metarabin und Cerasin übergeht.

Man erhält das Arabin oder die Arabinsäure durch Fällen der mit Salzsäure vermischten Gummilösung mit Alkohol als einen voluminösen weissen Niederschlag, welcher mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet eine glasig harte Kruste von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ bildet, oder bei 120° getrocknet die Formel $C_6H_{10}O_5$ besitzt.

Gummilösung dreht zum Unterschiede von Stärkegummi (Dextrin) das polarisirte Licht nach links.

Bleiessig fällt ebenso wie Eisenchlorid, Gummi aus seiner wässerigen Lösung, Borax wirkt verdickend.

Verdünnte Säuren führen Gummi in gährungsfähigen Zucker über, Fermente wie Diastase und Hefe sind ohne Einfluss.

Das Kirschgummi ist ein Gemisch von Meta-Arabin mit wenig Bassorin (Hauptbestandtheil von Tragantgummi); dasselbe ist in Wasser wenig löslich, seine Löslichkeit wird indess bedeutend erhöht bei Gegenwart von freiem Alkali.

Ähnlich verhält sich das Tragantgummi, welches mit Wasser keine eigentliche Lösung, sondern eine gallertartige Flüssigkeit bildet, die sich nicht filtriren lässt.

Die Traganthe verschiedenen Ursprungs sind nach Hilger und Dreyfus¹⁾ verschieden zusammengesetzt. Der Hauptbestandtheil des Fadentraganths ist Bassorin ($C_{11}H_{20}O_{10}$), welches vollständig unlöslich ist und bei der Hydrolysirung Galaktose und Arabinose liefert. Arabin ist in dem Fadentraganth nicht vorhanden.

Tollens und Witsoe²⁾ konnten in den verschiedenen Sorten Tragantgummi bei der Hydrolyse neben Spuren von Glukose und Galaktose nachweisen: Xylose, Arabinose und Fukose (Methylpentose).

d. Die Pflanzenschleime. Die mit diesem Namen benannten schleimigen Auszüge, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet sind, haben die Eigenschaft, in kaltem Wasser in einen Zustand der Aufquellung überzugehen, wobei die Flüssigkeit indess nicht gallertartig unbeweglich wird, sondern nur eine zähe, fadenziehende, schleimige Beschaffenheit erhält.

Es finden sich häufig Verbindungen, welche zwischen Gummi und Pflanzenschleim stehen, so dass es nicht möglich ist, diese Körper streng auseinander zu halten.

Die Pflanzenschleime sind unwirksam gegen Lackmuspapier, ebenso gegen Fehling'sche Lösung. Mit verdünnten Säuren gehen sie in Glukosen über; oft wird auch Galaktose gebildet, ein Beweis, dass in ihrem Molekül Galaktane vorhanden sind.

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1900, 33, 1473.

²⁾ Ebendort 1900, 33, 132.

Im Folgenden können nur einige wenige Pflanzenschleime Erwähnung finden, da bis jetzt ausserordentlich wenig über die Konstitution dieser Stoffe bekannt ist, dieselben sich aber auch gegenüber den Reagentien fast gleich verhalten.

α) Leinsamenschleim ($C_6H_{13}O_5$). Die in den jungen Samen von *Linum usitatissimum* vorhandene Stärke scheint beim Reifen des Samens sich zum Theil in jenen Schleim umzuwandeln, welcher in den Membranen der äusseren Zellen abgelagert ist und beim Behandeln der Zellpartien mit Wasser ein ausserordentlich starkes Aufquellen der Substanz zur Folge hat.

Der durch Abseihen und Ausdrücken von Samen getrennte Schleim, welcher sich durch Uebergiessen der Leinsamen mit Wasser (1:3) gebildet hat, wird durch Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, gefällt und durch Auswaschen mit Alkohol und Aether rein gewonnen.

Mit verdünnter Säure wird der Leinsamenschleim in ein Gemenge von rechtsdrehender Glukose und Gummi zersetzt, wobei nach mehreren Untersuchungen etwa 60% der erstern entstehen. Durch konc. Salpetersäure wird der Leinsamenschleim zum Theil in Schleimsäure übergeführt. Die Leinsamen enthalten ca. 6% dieses Schleimes.

β) Flohsamenschleim ($C_{36}H_{58}O_{29}$) aus dem Samen von *Plantago psyllium*.

γ) Salepschleim aus den Knollen verschiedener Orchis-Arten.

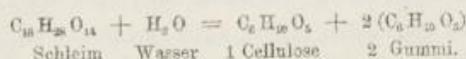
δ) Quittenschleim aus dem Samen von *Cydonia vulgaris*.

Nach den Untersuchungen von B. Tollens und W. Kirchner ist letzterer eine durch Säuren spaltbare Verbindung von gewöhnlicher Cellulose und Gummi.

Tollens und Kirchner behandeln zur Darstellung des Schleimes Quittenkerne mit Wasser, filtriren durch ein Haarsieb, erhitzen den klaren Schleim bis zum Kochen und filtriren durch dichtes Leinen, so lange er dünnflüssig ist. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, nach dem Erkalten mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und durch Alkohol gefällt.

Der ausgeschiedene Schleim stellt nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine faserige grauweisse Masse dar, die mit Wasser aufquillt und gallertartig wird, aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge den ursprünglichen Schleim zurückbildet. Die empirische Formel desselben ist (aschefrei berechnet) $C_{18}H_{28}O_{14}$. Durch Kochen mit dem 150-fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure scheiden sich Flocken aus, die sich mit Jod und Schwefelsäure blau färben, zur Hälfte in Kupferoxyd-Ammoniak lösen und ganz die Eigenschaften der Cellulose theilen. In der Flüssigkeit befindet sich Gummi und Zucker, welcher letztere rechtsdrehend ist und Fehling'sche Kupferlösung reducirt. Die Menge der ausgeschiedenen Cellulose beträgt etwa 34%.

Tollens und Kirchner sind der Ansicht, dass die Spaltung nach folgender Gleichung verläuft:



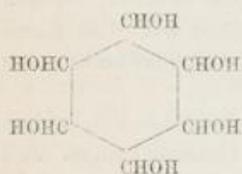
Der bei der Spaltung entstehende Zucker scheint das secundäre Umwandlungserzeugniss des Gummi zu sein.

ε) Althaeaschleim aus der Wurzel von *Althaea officinalis* und noch viele andere in der Arznei sowohl, als auch zur Herstellung mancher Nahrungsmittel Verwendung findenden schleimigen Pflanzenauszüge verhalten sich ganz ähnlich dem Leinsamenschleim; sie werden sämmtlich aus ihren wässrigen Lösungen durch Alkohol

dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, gefällt. Freilich scheinen manche weniger der Galaktosereihe, als vielmehr der Stärkereihe anzugehören, da beim Behandeln mit verdünnten Säuren oft vorwiegend d-Glukose gebildet wird.

4. Stoffe, welche den Glukosen nahe stehen, aber nicht die Zusammensetzung derselben besitzen, oder aus anderen Gründen nicht dazu gerechnet werden dürfen.

a. Der Inosit $C_6H_{12}O_6$. Der Inosit gehört nach den Untersuchungen Maquenne's nicht zu den Kohlenhydraten, sondern ist ein Additionserzeugniß des Benzols, dem wahrscheinlich die nebenstehende Formel zukommt.



Der Inosit ist sowohl im Pflanzenreich, als auch im Thierreich vertreten und zwar soll derselbe in den verschiedenen Organen des thierischen Körpers¹⁾, auch im Harn von Diabetikern, besonders aber in den grünen Schnittbohnen²⁾ als Phaseomannit und in Nussblättern als Nucit bezeichnet, vorhanden sind.

Zur Darstellung aus Fleisch, Harn und Gehirn, sowie aus Pflanzen benutzt man die Eigenschaft des Inosits, nicht durch wässrige Bleiessig-, wohl aber durch ammoniakalische Bleiessiglösung ausgefällt zu werden. Es ergibt sich hieraus behufs seiner Darstellung, dass man die betreffenden Auszüge zuerst mit Bleiessig versetzt, filtrirt und die klare Lösung, welche noch Bleiessig im Ueberschuss enthalten muss, ammoniakalisch macht. Nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser wird der Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, mit Wasser aufgenommen und durch Alkohol der Inosit abgeschieden.

Verschieden von den Glukosen ist Inosit zunächst durch sein Verhalten gegen Säuren, mit denen er keine Lävulinsäure bildet; ebensowenig reducirt er alkalische Kupferlösung, ist optisch inaktiv, gährt nicht mit Hefe, bildet dagegen mit Käseferment Aethylen-³⁾ und Aethylidenmilchsäure⁴⁾.

Ein früher als Damböse benannter Körper, welcher im Kautschuk gefunden wurde, ist nach Maquenne's⁵⁾ Untersuchungen gleich mit Inosit.

Auch der Skillit $C_6H_{12}O_6$, enthalten in den Nieren und in der Leber des Hundshäufisches (*Scyllium canicula*) und andere Knorpelfische, ferner

Quercin $C_6H_{12}O_6$, welches aus den Mutterlaugen des Quercits erhalten werden kann, scheinen dem Inosit sehr ähnliche Körper zu sein.

b. Der Quercit $C_6H_{12}O_5$. Der Quercit oder Eichelzucker wird dadurch gewonnen, dass man Eicheln auskocht, den Auszug mit Kalk kocht, filtrirt, neutralisirt und durch Hefe die gährungsfähigen Stoffe fortschafft. Quercit, welcher nicht gährt, krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in Nadeln aus. Derselbe ist dem Isodulcit (S. 129) isomer, steht dem Inosit sehr nahe und ist vielleicht ein 5-werthiger Alkohol des Hexahydrobenzols $C_6H_7(OH)_5$, vielleicht auch eine Methylgruppe enthaltend.

Quercit dreht das polarisirte Licht nach rechts ($[\alpha]^{20} = +24,3^\circ$), Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, desgleichen wird derselbe von verdünnten Säuren nicht verändert.

¹⁾ Annal. d. Chem. 89, 289.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 129, 225.

³⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1876, 9, 984.

⁴⁾ Annal. Chem. Pharm. 160, 333

⁵⁾ Bull. Soc. chim. (2) 48, 235

Pektinstoffe.

Mit diesem Namen (von πῆκτος = geronnen) bezeichnet man eine Körperklasse, welche mit dem Gummi und den Pflanzenschleimen äusserlich grosse Aehnlichkeit hat, jedoch nicht zu diesen gerechnet werden darf, da sie nicht die Zusammensetzung der Kohlenhydrate besitzt. Es kommt den Pektinstoffen die allgemeine Formel $C_{32}H_{44}O_{32}$ zu, in der also die Anzahl der Kohlenstoffatome weder durch 6 theilbar ist, noch auch Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss des Wassers vorhanden sind.

Die Pektinstoffe, welche namentlich in den fleischigen Früchten und Rüben vorkommen, sollen als Grundsubstanz die in Wasser völlig unlösliche Pektose enthalten, welche in den Zellwänden der unreifen Früchte und Rüben abgelagert ist. Durch Kochen mit Wasser, durch Einwirkung verdünnter Säuren, ferner durch Fermente, wie die in den Rüben enthaltene Pektase, erleidet die Pektose mannigfache Umwandlungen, welche indess nicht zu den Glukosen, wohl aber zu den Pentosen in Beziehung zu stehen scheinen; man hält sie auch für Oxympflanzenschleime.

Die entstehenden Umwandlungsstoffe, die bis jetzt ausserordentlich wenig erforscht sind, sind zum Theil in Wasser löslich, theils aufquellbar und in der Kälte die Flüssigkeit gelatiniren machend. Man hat denselben die Namen Pektin, Parapektin, Metapektin, Pektinsäure, Parapektinsäure und Pektosinsäure gegeben. Die als Enderzeugniss auftretende Metapektinsäure reducirt Fehling'sche Lösung und scheint mit dem Arabin oder Metarabin gleich zu sein.

Bitterstoffe.

Mit dem Namen „Bitterstoffe“ bezeichnet man einige aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende in den Pflanzen fertig gebildet vorkommende Stoffe, welche einen bitteren Geschmack besitzen. Die Konstitution derselben hat zum Theil eine wesentliche Aufklärung gefunden (vergl. S. 123). Von den wichtigeren Bitterstoffen seien hier noch aufgeführt:

Santonin, $C_{15}H_{18}O_2$, welches in einer Menge von 2—3 % in dem sog. Wurmsamen und den vor der vollständigen Entwicklung gesammelten Blütenköpfen von *Artemisia maritima* vorkommt. Zur Gewinnung desselben kocht man 4 Thle. des von aetherischem Oel befreiten Wurmsamens mit $1\frac{1}{2}$ Thl. gelöschten Aetzkalkes und 15—20 Thl. 50—60 %-igen Alkohols aus, kolirt, destillirt den Alkohol ab und dampft auf ca. 15 Thle. ein; durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure scheidet man erst das Harz ab und durch Uebersättigen mit Salzsäure erhält man das Santonin, das bekannte wurmtreibende Mittel, welches in grösseren Mengen giftig wirkt — 0,2 g verursauchen bereits ein eigenthümliches Farbsehen, besonders „Gelbsehen“ —.

Absynthiin, $C_{30}H_{40}O_8$ (in dem kurz vor der Blüthe gesammelten Kraut von *Artemisia Absynthium*); das Kraut wird mit Wasser ausgekocht, der etwas eingekochte Auszug mit Galläpfelaufguss gefällt, der feuchte Niederschlag mit Bleiglätte zur Trockne verdampft; der trockne Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, letzterer abdestillirt, darauf wird mit Wasser verdünnt und das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Absynthiin beim Eindampfen in öligen, beim Erkalten erstarrenden Tropfen ab. Es kann durch abermaliges Lösen in Alkohol, Fällen mit Tannin und Zerlegen des Niederschlages mit Bleiglätte gereinigt werden. Das Absynthiin wird von Thierkohle absorbiert und kann daraus durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen werden. Dasselbe gehört zu den Glukosiden (vergl. S. 142).

Aloin, von welchem man vorwiegend drei Sorten unterscheidet: das in den Barbados-Aloë vorkommende Barbaloin ($C_{16}H_{18}O_7 + x H_2O$), das Socoloïn ($C_{16}H_{18}O_7$ nach Tilden oder $C_{14}H_{16}O_{13} + 3 H_2O$ nach Flückiger) aus der Zanzibar- und Socotra-Aloë und das Nataloïn ($C_{22}H_{28}O_{11}$ nach Tilden) aus der Natal-Aloë.

Als „Aloë“ des Handels bezeichnet man den eingedickten Saft der Blätter vieler Aloë-Arten. Aus der Aloë gewinnt man das Aloin dadurch, dass man 1 Thl. Aloë in 2 Thln. Wasser von 90—95° löst und die von Harz abgeessene Lösung 10—12 Tage stehen lässt; das ausgeschiedene Aloin wird wieder in 2 Thln. Wasser von 60—65° gelöst, auskrystallisiren gelassen und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Tschirch hat nachgewiesen, dass die Aloësorten neben freiem

Emodin (Trioxymethylantrachinon) glukosidähnliche Körper enthalten, welche bei der Spaltung Oxymethylantrachinone liefern.

Digitalin ist der wirksame Stoff der kurz vor der Blüthe gesammelten Blätter von *Digitalis purpurea*. Der wirksame Stoff besteht aus 2 Glukosiden, dem in den Samen vorkommenden Digitoxin und Digitalin, während das erstere nur in den Blättern vorkommt (vergl. S. 141).

Pikrotoxin (oder Cocculin), $C_{30}H_{44}O_{13}$, bildet den wirksamen Bestandtheil der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum* (*Cocculus*). Die zerkleinerten, thunlichst von Fett befreiten Kokkelskörner werden wiederholt mit Wasser ausgezogen, die kolirten heissen Auszüge mit einer genügenden Menge Bleiacetat-Lösung versetzt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und auf ein geringes Volumen eingedampft. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystallmassen werden gesammelt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sowie Alkohol gereinigt.

Gentiopikrin $C_{20}H_{30}O_{12}$ neben etwas Gentsin $C_{14}H_{16}O_5$ (0,1 %) ist das Enzianbitter in der Enzianwurzel (*Gentiana lutea*). Der durch Ausziehen mit 70 %-igem Alkohol bereitete Auszug der frischen Wurzeln wird nach dem Eindunsten in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit gekörnter Thierkohle behandelt und der von letzterer aufgenommene Bitterstoff mit 80 %-igem Alkohol ausgezogen. Der von Alkohol befreite Rückstand wird mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser versetzt, das abgeschiedene Harz abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade mit geschlammtem Bleioxyd behandelt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, zum Syrup eingedunstet und letzterer mit wenig Aether geschüttelt. Die nach 24 Stunden krystallinisch erstarrte Masse wird gepresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Gentiopikrin in gährungsfähigen Zucker ($C_6H_{12}O_6$), Gentiogenin ($C_{14}H_{16}O_5$) und Wasser (H_2O).

Quassiin $C_{10}H_{12}O_5$ (nach Wiggers) oder $C_{24}H_{36}O_9$ (nach Christensen) wird aus dem Holz der Quassia (*Quassia amara*) durch Ausziehen mit Wasser ($\frac{2}{3}$ vom Gewichte des angewendeten Holzes), Eindunsten und Fällen der Lösung mit Tannin gewonnen, indem man den Niederschlag mit Bleikarbonat anrührt, die Mischung im Wasserbade eintrocknet, den Rückstand mit Alkohol auszieht und den Rückstand der alkoholischen Lösung aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisiren lässt.

Hopfenbitter $C_{20}H_{26}O_{10}$, zu 0,004 % in den Hopfenzapfen und zu 0,11 % in den Hopfenbrühen, dem Lupulin; vergl. unter Hopfen Abschnitt „Bier“.

Agaricin oder Lariicin $C_7H_{12}O_5$ (?) ist der wirksame Bestandtheil des Fliegenschwammes (*Agaricus albus*) und des Lärchenschwammes (*Polyporus officinalis*), aus welchen der Bitterstoff durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen werden kann.

Cnicin $C_{27}H_{34}O_8$ in den Blättern von *Cnicus benedictus*.

Erythrocentaurin $C_{27}H_{34}O_8$ im Tausendgüldenkraut (*Erythraea Centaureum*).

Cubebin $C_{10}H_{16}O_5$ neben Cubebensäure und Harz in den Früchten von *Cubeba officinalis*.

Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$, der wirksame, blasenziehende Bestandtheil der spanischen Fliegen (*Lytta vesicatoria*, *Mylabris Cichorii*, *Meloë majalis*), aus welchen der Bitterstoff durch Aether ausgezogen wird. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird durch Schwefelkohlenstoff von Fett befreit, darauf mit Kalilauge im geringen Ueberschuss zur Trockne verdampft, mit Chloroform gewaschen, das cantharidinsäure Kalium durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt, aus welcher Lösung das Cantharidin in Krystallen ausgeschieden wird.

Das cantharidinsäure Natrium hat auf Liebreich's Vorschlag vorübergehend eine subkutane Anwendung gegen Tuberkulose gefunden; die Versuche sind aber bald wieder eingestellt.

Farbstoffe.

Die Farbstoffe der Pflanzen fallen nur dann unter die Gruppe der stickstofffreien Extraktstoffe, wenn sie entweder keinen Stickstoff enthalten und daher bei der üblichen Multiplikation des letzteren mit 6,25 nicht zu den Stickstoff-Substanzen gerechnet werden, oder wenn sie nicht in Aether löslich sind. Insofern gehört der am weitesten in den Pflanzen verbreitete Farbstoff:

Das Chlorophyll nicht hierher; denn es enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

auch Stickstoff — ob auch Phosphor, ist noch nicht ausgemacht —, und wird auch zum grössten Theil durch Aether gelöst, also dem Rohfett (d. h. dem Aetherextrakt) zugerechnet. Des Zusammenhangs wegen möge dasselbe aber hier kurz erwähnt sein.

Das Chlorophyll ist die Ursache der grünen Farbe der Pflanzen; es kommt an Protoplasma gebunden in Form von abgerundeten, bisweilen auch stern- oder bandförmigen Massen in allen selbstständig assimilirenden Blättern der Pflanzen vor; seine Bildung ist abhängig von dem Vorhandensein von Eisen, einer gewissen Temperatur und Lichtintensität, besonders von der Einwirkung der gelben und der rechts und links hiervon gelegenen Strahlen des Spektrums. Man kann das Chlorophyll den Chlorophyllkörnern durch 90%igen Alkohol entziehen; die alkoholische Lösung ist grün, im durchfallenden Licht und bei starker Konzentration roth und zeigt eine blutrothe Fluorescenz. Eigenartig für diese Lösung ist das Absorptionsspektrum; eine sehr conc. Lösung lässt nur das Roth vor der Linie B hindurch; eine verdünntere Lösung zeigt mehrere kennzeichnende schwarze Streifen. Schüttelt man die alkoholische Lösung mit Ligroin, so geht nach Sachse vorwiegend blaues Cyanophyll in Lösung, während im Alkohol gelbes Xantophyll gelöst bleibt. Hiernach bestände das Chlorophyll aus einem Gemisch von zwei Farbstoffen, möglicherweise aber sind dieselben schon Spaltungserzeugnisse des Chlorophylls; denn das Chlorophyll zersetzt sich sehr leicht, indem sich die Lösungen, wenn sie der Luft und dem Lichte ausgesetzt werden, rasch oxydiren und von Grün in Braungelb übergehen. Durch Salzsäure, auch Wein-, Aepfel- und Oxalsäure wird das Chlorophyll in einen blaugrünen Farbstoff, Phyllocyanin oder Phyllocyansäure, und einen gelben Farbstoff, Phylloxanthin, zerlegt. Letzterer kann der sauren Lösung durch Aether entzogen werden, während der blaugrüne Farbstoff in der salzsauren Lösung verbleibt.

Chrysophyll und Erythrophyll sind wahrscheinlich Zersetzungstoffe des Chlorophylls.

Bei der Destillation mit Zinkstaub liefern die Chlorophyllstoffe Pyrrol: $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{matrix} \text{NH}$; sie scheinen daher zu diesem in naher Beziehung zu stehen. Dieselbe Beobachtung ist auch bei den Blutfarbstoffen gemacht worden. Ueber weitere Beziehungen von Chlorophyll und Blutfarbstoff vergl. S. 38.

Von sonstigen Pflanzenfarbstoffen sind zu nennen:

Das Blumengelb oder Xanthin, welches, ähnlich wie das Chlorophyll, an eine ärtartige Substanz gebunden und gelöst im Zellsafte der Pflanzen vorkommt und aus den Blüthen von *Helianthus annuus* durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen werden kann. Dasselbe gilt von dem Blumenblau oder Anthocyan.

Alkanin $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Alkanaroth in den Wurzeln von *Anchusa tinctoria*.

Bixin $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_6$, Orleanroth in dem Mark und dem Fruchtfleisch der Fruchtkapsel des Orleansbaumes (*Bixa Oreleans*).

Carotin $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}$ oder $\text{C}_{40}\text{H}_{58}$ nach Arnaud in den Wurzeln der Mohrrübe (*Daucus carota*); vergl. diese.

Safflorgelb, $\text{C}_{24}\text{N}_{20}\text{O}_{12}$ im wässrigen Auszuge des Safflors.

Curcumin $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Curcumagelb in der Wurzel von *Curcuma longa* und *C. viridiflora*.

Hämatoxylin $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ in dem von Splint und Rinde befreiten Kernholz von *Haematoxylon Campechianum* (Blau- oder Campecheholz); das Hämatoxylin geht bei Gegenwart einer Base durch Einwirkung von Luft in Hämatein $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ über.

Luteolin $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ist der gelbe Farbstoff des Wau (*Rosca luteola*).

Morin $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ findet sich im Gelbholze, dem Stammholze von *Morus tinctoria*.

Der Weinfarbstoff (Oenolün, Oenolinsäure oder Oenocyanin etc.) findet sich in der Beerenhaut der blauen Weinbeere abgelagert; über die Unterscheidung desselben von anderen ähnlichen Farbstoffen vergl. unter Abschnitt Wein“ Bd. III.

Mit dem Namen Orseille, Persia oder Lackmus bezeichnet man Farbstoffe, welche aus verschiedenen Flechtarten durch einen eigenthümlichen Gährungsvorgang gebildet werden. Bezüglich dieser und anderer zahlreicher Farbstoffe des Pflanzenreiches muss auf die Lehrbücher der Chemie verwiesen werden.

Manche Pflanzenfarbstoffe haben sich als Glukoside erwiesen (vergl. S. 137—143).

Gerbstoffe.

Die Gerbstoffe bezeichnet man auch wohl mit dem Namen Gerbsäuren, weil dieselben eine schwache, aber insofern deutliche saure Beschaffenheit besitzen, als sie aus kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure austreiben. Sie sind sehr verbreitet in der Pflanzenwelt und zwar scheinen sie ein Assimilationserzeugniss der chlorophyllgrünen Blätter zu sein.

Ihre physiologische Bedeutung ist durchaus noch nicht aufgeklärt, man weiss nur, dass der in den Blättern gebildete Gerbstoff fortgeführt wird in andere Organe wie in die Rinde, den Stamm und die Wurzeln, dass derselbe hier oft in grossen Mengen aufgespeichert wird, ohne im Frühjahr bei beginnendem Wachsthum wieder zur Bildung neuer Triebe verwendet zu werden.

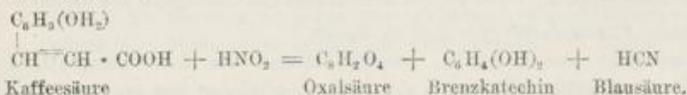
Wie seine physiologische Bedeutung, so ist auch die chemische Zusammensetzung der Gerbstoffe noch vollständig unklar.

Man benennt einfach diejenigen in Wasser löslichen, nicht krystallisirenden Bestandtheile mit dem Namen Gerbstoff, welche einen zusammenziehenden Geschmack besitzen, mit den meisten Metallen Niederschläge geben und zwar mit Eisenoxydsalzen grün bezw. dunkelblaue Färbungen¹⁾ — daher die Unterscheidung zwischen eisengrünender und eisenbläuender Gerbsäure — verursachen und ausserdem die Eigenschaft besitzen, Eiweiss aus seinen Lösungen zu fällen.

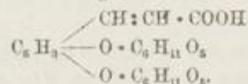
Der Gerbereivorgang ist kein chemischer, sondern ein mechanischer Vorgang, indem die Gerbsäure auf der thierischen Haut bloss mechanisch niedergeschlagen wird.

Die Eigenschaft einiger Gerbstoffe, beim Kochen mit verdünnten Säuren Traubenzucker zu bilden, hat Veranlassung gegeben, dieselben zu den Glukosiden zu rechnen.

Als solche glukosidische Gerbsäuren sind erkannt: die in der Wurzel von *Rubus villosus* erhaltene Gerbsäure, die Chinagerbsäure der echten Chinarinde, der Chinovagerbsäure der falschen Chinarinde und besonders die Kaffeegerbsäure $C_{15}H_{10}O_8$, welche durch salpetrigsäurehaltige Salpetersäure in Zucker- und Kaffeesäure gespalten wird; aus letzterer entsteht dann Oxalsäure, Brenzkatechin und Blausäure:



Man giebt daher der Kaffee-Gerbsäure folgende Konstitutionsformel:



Man unterscheidet zweierlei Arten Gerbsäuren:

1. Die durch normale physiologische Vorgänge gebildete Gerbsäure, welche vorwiegend in der Rinde, dem Holzkörper und den Wurzeln abgelagert ist.
2. Die durch pathologische Vorgänge entstandene Gerbsäure, welche nach ihrem Vorkommen in den Gallen auch Gallusgerbsäure genannt wird.

Die erstere, vorwiegend aus der Eichenborke gewonnen, findet zum Gerben des Leders Verwendung, färbt Eisenchlorid grün und liefert bei der trockenen Destillation vorwiegend Brenzkatechin, während die pathologische Gerbsäure nicht zum Gerben geeignet ist, Eisenchlorid blau färbt und bei der trockenen Destillation Pyrogallol bildet. Letztere wird unter dem Namen *Acidum tannicum* als Arzneimittel benutzt.

Zur Darstellung des gebräuchlichen Tannins zieht man 8 Thle. gepulverter Galläpfel mehrere Male mit einer Mischung von 12 Thln. Aether und 3 Thln. 90%igem Weingeist aus, schüttelt das Filtrat mit einem Drittel seines Vol. Wasser und trennt die wässrige Flüssigkeit vom Aether durch einen Scheidetrichter. Nach wiederholtem Ausschütteln des Aethers ist aller Gerbstoff vom Wasser

¹⁾ Eine andere Reaktion auf Gerbsäure ist folgende: Setzt man zu einem Tropfen Gerbsäurelösung 1 ccm $\frac{1}{100}$ Normal- (oder noch verdünntere) Jodlösung und schüttelt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit; setzt man dann einen Tropfen stark verdünnten Ammoniaks zu, so entsteht eine schön rothe Färbung.

aufgenommen, aus dem durch einfaches Abdampfen des Wassers und vollständiges Austrocknen die Gerbsäure als amorphe Masse zurückbleibt.

Die Aufgabe, ein zugleich einfaches und doch genaues Verfahren der quantitativen Bestimmung der Gerbsäure in gerbsäurehaltigen pflanzlichen Nahrungs- und Genussmitteln aufzufinden, ist noch nicht in befriedigender Weise gelöst; denn alle Verfahren leiden an dem Fehler, dass auch andere Verbindungen, welche mit den zu verwendenden Agentien ähnliche Reaktionen — Fällungen — geben, mit als Gerbsäure bestimmt werden.

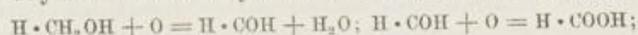
Ueber die gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung der Gerbsäuren, sowie über die Eigenschaften der in Nahrungs- und Genussmitteln vorkommenden Gerbsäuren vergl. die betreffenden Abschnitte: Hopfen, Thee, Kaffee, Eicheln in Bd. III.

Organische Säuren.

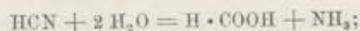
Zu der Gruppe der sogenannten stickstofffreien Extraktstoffe müssen auch die vielfach im Pflanzenreiche verbreiteten und bei Bereitung der Nahrungsmittel zum Theil verwendeten organischen Säuren, soweit sie nicht Bestandtheile der Fette, d. h. des Aetherausuges sind, gerechnet werden. Die Zahl der im Pflanzen- und Thierreich, wie auch in Nahrungsmitteln als Umwandlungserzeugnisse vorhandenen Säuren ist eine so ausserordentlich grosse, dass hier nur die hauptsächlichsten aufgeführt werden können.

1. Ameisensäure $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{H} \cdot \text{COOH}$. Dieselbe findet sich im freien Zustande in den Ameisen, den Brennstacheln mancher Insekten, den Brennhaaren der Nesseln, den Fichtennadeln, im Bienenhonig, Schweiss etc. Ausserdem entsteht dieselbe bei der Oxydation kohlenstoffreicher Verbindungen, wie z. B. des Zuckers, der Stärke und auch proteinartiger Verbindungen. Künstlich wird sie gebildet:

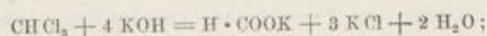
a) durch Oxydation des Methylalkohols bezw. des Formaldehyds:



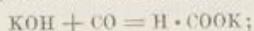
b) durch Erhitzen von Cyanwasserstoff, dem Nitril der Ameisensäure, mit Alkalien und Säuren:



c) durch Kochen von Chloroform mit alkoholischer Kalilauge:



d) durch längeres Erhitzen von Aetzkali mit Kohlenoxyd auf 100° , wobei einfach eine Zusammenlagerung der Moleküle eintritt:



ferner aus Chloral, Isocyaniden, Carbylaminen etc.; für gewöhnlich stellt man sie aus Oxalsäure durch Erhitzen mit Glycerin her.

Als Aethylester findet die Ameisensäure Verwendung zur Bereitung der künstlichen Rumessenz.

Die Ameisensäure, eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark saurem Geschmack, siedet bei 90° und erstarrt unter 0° zu einer krystallinischen Masse. Sie besitzt die Eigenschaft der Aldehyde, die edlen Metalle zu Oxydul oder Metall zu reduciren, wobei sie selbst in Kohlensäure ungewandelt wird:



Auf dieser Eigenschaft beruht sowohl ihr Nachweis wie auch die quantitative Bestimmung derselben.

2. Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$. Die Essigsäure kommt frei und in Form von Salzen im Pflanzen- und Thierkörper selbst nur in verhältnissmässig ge-

ringen Mengen, doch aber vielverbreitet vor, so in dem Saft vieler Bäume, mancher Früchte, im Schweisse, in der Muskelflüssigkeit, im Harn etc., als *n*-Hexyl- und *n*-Oktylessigester im Samenöl von *Heracleum giganteum* und im Oel der Früchte von *Heracleum spondylium*.

Künstlich kann die Essigsäure ähnlich wie die Ameisensäure gewonnen werden z. B. durch Oxydation von Aethylalkohol und Acetaldehyd, durch Reduktion von Oxyessigsäure oder Glykolsäure $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ mittelst Jodwasserstoff, oder von Trichloressigsäure $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$, aus Cyanmethyl und Acetonitril, aus Natriummethylat und Kohlenoxyd, Natriummethyl und Kohlendioxyd, aus Zinkmethyl $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und Phosgen COCl_2 , durch Spaltung der ungesättigten Säuren der Oelsäurereihe, durch Verseifen von Acetessigester mit alkoholischem Kali etc.

Technisch wird die Essigsäure im Grossen aus dem durch trockne Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig oder durch Oxydation alkoholhaltiger Flüssigkeiten in Folge der Lebensthätigkeit des Essigbildners (*Mycoderma aceti*) bis zu 6 bis 12% Essigsäure in der Flüssigkeit gewonnen, aus der durch Neutralisation mit Soda Natriumacetat hergestellt wird. Nachdem dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und durch Schmelzen entwässert ist, wird unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure die Essigsäure in fast reiner Form abdestillirt und als *Acid. acet. glac.* in den Handel gebracht.

Die wasserfreie Essigsäure bildet bei niedrigen Temperaturen eine blätterig krystallinische Masse, den sog. Eisessig, welcher bei $16,7^\circ$ zu einer scharf riechenden Flüssigkeit schmilzt, bei 20° ein spec. Gewicht von 1,0497 hat und bei 118° siedet. Dieselbe mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, jedoch in der Weise, dass im Anfange eine Kontraktion unter Zunahme des spec. Gewichtes eintritt, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht; dieses enthält 70–80% wasserfreie Säure und hat ein spec. Gewicht von 1,0748 bei 15° . Von da an nimmt bei weiterer Verdünnung das spec. Gewicht wieder ab, so dass eine 43%-ige Lösung dasselbe spec. Gewicht besitzt, wie wasserfreie Essigsäure. Der gewöhnliche Essig enthält 4–5% Essigsäure.

Näheres über Darstellung des Essigs, seine Verwendung bei Bereitung von Speisen und Untersuchung desselben siehe Abschnitt „Essig“.

Die nächstfolgende Säure, die Propionsäure oder Propansäure $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, wird ausser auf künstliche Weise durch rein chemische Vorgänge auch durch Spaltpilzgährung aus äpfelsaurem und milchsäurem Kalk gebildet und kann auf diese Weise in Nahrungsmitteln vorkommen.

3. Buttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Hiervon sind 2 Isomere möglich:

1. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	2. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$
Normale Buttersäure, Aethyllessigsäure, Buttersäure oder Gährungsbuttersäure.	Isobuttersäure, Dimethyllessigsäure oder Methylpropansäure

Die normale Buttersäure kommt frei und gebunden in Pflanzen- und Thierreich vor; frei z. B. in der Fleischflüssigkeit und im Schweiss, gebunden als Glycerinester vorwiegend in der Kuhbutter, als Hexylester im Oel von *Heracleum giganteum*, als Oktylester im Oel von *Pastinaca sativa*. Sie bildet sich bei der Buttersäuregährung aus Zucker, Stärke und Milchsäure durch Bakterien besonders von *Bacillus subtilis* (im Käse etc.) und *Bacillus bovocoprius*, ferner bei der Verwesung und Oxydation von Proteinstoffen. Künstlich bzw. synthetisch wird sie aus der entsprechenden Verbindung in ähnlicher Weise wie Ameisensäure und Essigsäure gewonnen.

Die normale Buttersäure ist eine dicke, ranzig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei 163° siedet; spec. Gew. bei 20° = 0,9587. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch Salze ausgeschieden.

Das Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist in der Wärme schwerer in Wasser löslich als in der Kälte.

Die Isobuttersäure kommt frei im Johannisbrot (Schoten von *Ceratonia siliqua*), als Oktylester im Oel von *Pastinaca sativa*, als Aethylester im Krotonöl vor.

Sie ist der normalen Buttersäure sehr ähnlich; Siedepunkt = 155°, spec. Gew. bei 20° = 0,9490.

Ihr Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ist im Gegensatz zu dem der letzteren in heissem Wasser löslicher als in kaltem.

4. Valeriansäure. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Hiervon sind 4 Isomere möglich:

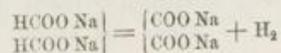
- | | |
|--|---|
| <p>1. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\cdot\text{COOH}$
n-Valeriansäure, n-Propylessigsäure.</p> <p>2. $(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$
Isovaleriansäure, Isopropylessigsäure, 3-Methylbutansäure.</p> | <p>3. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}\cdot\text{COOH}$
Methyläthyllessigsäure, 2-Methylbutansäure.</p> <p>4. $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}\cdot\text{COOH}$
Trimethyllessigsäure, Pivalinsäure, Dimethylpropansäure.</p> |
|--|---|

Von diesen Valeriansäuren haben nur die Isovaleriansäure (2) und die Methyläthyllessigsäure (3) für die Nahrungsmittelchemie eine Bedeutung, insofern als ein Gemisch derselben frei und in Form von Estern im Thier- und Pflanzenreich, besonders in der Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*) und Angelikawurzel (*Angelica Archangelica*) vorkommt; aus letzteren kann das Säuregemisch durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung gewonnen werden. Ein ähnliches Gemenge erhält man durch Oxydation von Gährungsamylalkohol mittelst Chromsäuregemisch. Die Methyläthyllessigsäure hat ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, ist daher, wie der entsprechende Amylalkohol (Methyläthylkarbinol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$), in zwei optisch aktiven und einer optisch inaktiven Form denkbar. Auf synthetischem Wege ist die letztere Form dargestellt worden, die mittelst der Brucinsalze — von denen das l-Salz schwer löslich ist — in die beiden optisch-aktiven Bestandtheile zerlegt werden kann. Das spec. Drehungsvermögen der Methyläthyllessigsäuren $[\alpha(D)]$ beträgt $\pm 17^{\circ}85'$. In Folge dessen ist das aus Baldrianwurzel etc. bzw. aus Gährungsamylalkohol gewonnene Säuregemisch von Isovaleriansäure und Methyläthyllessigsäure, welches die gewöhnliche officinelle Valeriansäure bildet, ebenfalls optisch aktiv.

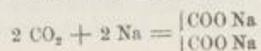
5. Oxalsäure (Kleesäure, Aethandisäure), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{HOOC}\cdot\text{COOH}$. Sie findet sich in vielen Pflanzen, besonders als Kaliumsalz in den Oxalis-, Rumex- und in Salsola-Arten, als Calciumsalz krystallinisch in vielen Pflanzenzellen z. B. im Rhabarber in solcher Menge, dass dasselbe beim Kauen ein Knirschen zwischen den Zähnen verursacht.

Synthetisch wird sie gebildet:

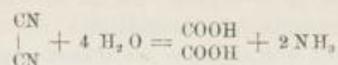
a) durch rasches Erhitzen von ameisen-saurem Natrium auf 440°:



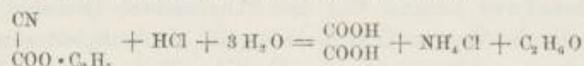
b) durch Ueberleiten von Kohlensäure über metallisches Natrium bei 350–360°:



c) aus Dicyan (Dinitril der Oxalsäure) durch Erwärmen mit Salzsäure bezw. Wasser:



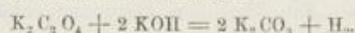
d) aus Cyankohlensäureäthylester in derselben Weise:



Die Oxalsäure bildet sich ferner durch Oxydation von Glykol $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$, Glykolsäure $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$, Glyoxal $\begin{array}{l} \text{CHO} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$, Glyoxylsäure $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$; dann als vorletztes Oxydationserzeugniss bei der Oxydation der Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke etc.

Technisch wird sie gewonnen durch Schmelzen von Sägespänen mit Aetzkali in eisernen Pfannen bei 200—220°; die Schmelze wird ausgelaugt, die gebildete Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt und mit Schwefelsäure zerlegt.

Die freie Oxalsäure krystallisirt mit zwei Mol. Wasser in monoklinen Prismen, welche an trockner Luft schon bei 20° verwittern; sie löst sich in 9 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Die wasserhaltige Oxalsäure schmilzt beim raschen Erhitzen bei 101°, die wasserfreie bei 189°; letztere krystallisirt aus starker Schwefel- und Salpetersäure. Mit konc. Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in CO₂, CO und H₂O; beim raschen Erhitzen für sich allein entsteht auch Ameisensäure CH₂O₂ und CO₂. Unter dem Einfluss des Lichtes zersetzt sich eine wässrige Lösung der Oxalsäure in CO₂ und H₂O. Beim Schmelzen mit Alkalien oder Natronkalk zerfällt dieselbe in Karbonat und Wasserstoff:



Durch Salpetersäure wird die Oxalsäure nur langsam, dagegen durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung rasch zu CO₂ und H₂O oxydirt, eine Eigenschaft, die in der Maassanalyse vielfache Anwendung findet.

Zu ihrer wie umgekehrt zur Erkennung von Kalk dient die Eigenschaft, dass Oxalsäure bezw. ihre Salze mit Calciumsalzen einen Niederschlag geben, der sowohl in Wasser als verdünnter Essigsäure unlöslich ist.

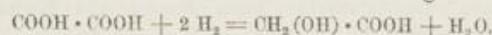
In grösseren Mengen genossen ist die Oxalsäure giftig.

6. Glykolsäure (Oxyessigsäure) CH₂(OH)·COOH. Sie findet sich in unreifen Weintrauben und in den grünen Blättern des wilden Weines (Ampelopsis hederacea) und bildet sich

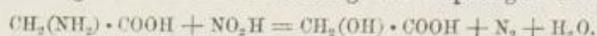
a) durch gemässigte Oxydation des Glykols mit verdünnter Salpetersäure oder Platinschwamm und Luft:



b) durch Reduktion der Oxalsäure mit Natriumamalgam:



c) aus Amidoessigsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure:



Sie entsteht ferner bei der Oxydation von Glycerin und Glukosen mit Silberoxyd.

Die Glykolsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus Aceton; die Krystalle schmelzen bei 80°.

7. Milchsäure C₃H₆O₃. Von der Milchsäure unterscheidet man mehrere Isomere:

1. $\text{CH}_3 \cdot \overset{*}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$
 Aethylidenmilchsäure oder Gährungs-
 Milchsäure
 oder (d- + l-) Milchsäure, α -Oxypropionsäure
 d-Milchsäure oder Fleisch-
 milchsäure, Paramilchsäure.

2. $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
 Aethylenmilchsäure oder Hydrakrylsäure oder
 β -Oxypropionsäure.

Für die Nahrungsmittelchemie hat vorwiegend nur die Aethyliden- oder (d- + l-) Gährungs-Milchsäure mit der rechtsdrehenden Fleischmilchsäure Bedeutung. Die Aethylenmilchsäure soll zwar auch spurenweise im Fleisch bezw. Fleischextrakt vorkommen, indess hat sie mit der l-Milchsäure vorwiegend nur theoretisches Interesse.

Die Gährungs- oder (d- + l-) Milchsäure entsteht unter dem Einfluss des Milchsäurebacillus, *Bacillus acidi lactici*, bei der Gährung von Milchzucker, Rohrzucker, Gummi und Stärke, indem man den Lösungen der Kohlenhydrate, faulenden Käse und, weil die freie Milchsäure die Entwicklung des Bacillus beeinträchtigt, zur Neutralisation der Säure Calcium- oder Zinkcarbonat zusetzt. Die auf diese Weise erhaltenen schwer löslichen milchsauren Salze werden durch Schwefelsäure zersetzt. Dauert die Gährung sehr lange, so geht die Milchsäuregährung in Buttersäuregährung über, indem sich aus dem unlöslichen milchsauren Calcium lösliches n-buttersaures Calcium bildet. Die Gährungs- oder (d- + l-) Milchsäure findet sich in der sauren Milch, im Sauerkraut, in sauren Gurken, im Bier, Wein, ferner im Magensaft.

Künstlich kann sie erhalten werden aus α -Propylenglykol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$) durch Oxydation mit Platinschwarz, aus α -Chlorpropionsäure ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$), aus Brenztraubensäure ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) durch nascirenden Wasserstoff, aus α -Amidopropionsäure oder Alanin ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) durch salpetrige Säure, aus Aethylaldehyd, Blausäure und Isoäpfelsäure [$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$] durch Erhitzen auf 140° .

Die Gährungsmilchsäure bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup; sie ist l-basisch und 2-werthig, sowie optisch-inaktiv. Sie enthält ein (oben mit Sternchen bezeichnetes) asymmetrisches Kohlenstoffatom. Lässt man in der Lösung eines inaktiven milchsauren Salzes (z. B. Ammoniumlaktat) *Penicillium glaucum* wachsen, so bleibt die rechtsdrehende Modifikation, die Rechts- (d-) oder Para- oder Fleischmilchsäure übrig; die linksdrehende (l-) Modifikation enthält man bei der Spaltung einer Rohrzuckerlösung durch den *Bacillus acidi laevolactici*. Auch lässt sich die (d- + l-) Gährungsmilchsäure mittelst Strychnin in die beiden Bestandtheile, die Rechts- und Linksmilchsäure zerlegen.

Die rechtsdrehende (d-) Milchsäure oder Fleischmilchsäure [$\alpha^{(D)} = + 3,5^\circ$ ¹⁾] kommt in den thierischen Flüssigkeiten, besonders im Muskelfleisch vor und lässt sich am bequemsten aus dem v. Liebig'schen Fleischextrakt gewinnen.

8. Malonsäure (Propandisäure) $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$. Sie findet sich als Calciumsalz in den Zuckerrüben, und entsteht bei der Oxydation der Aepfelsäure ($\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) durch Kaliumbichromat, oder von Quercit (S. 164), Propylen ($\text{CH}_3 - \text{CH} : \text{CH}_2$) oder Allylen ($\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}$) durch Kaliumpermanganat und auf sonstige synthetische Weise.

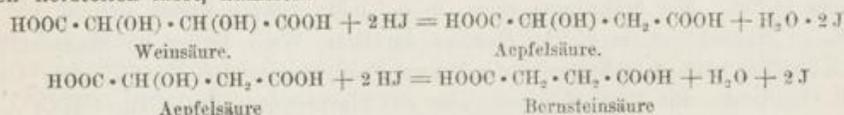
¹⁾ Dieses ist die höchste beobachtete Rechtsdrehung; diese nimmt mit der Bildung des Esteranhydrids $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ in der wässrigen Lösung allmählich ab und geht schliesslich sogar in Linksdrehung über.

Die Malonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; sie krystallisirt in triklinen Tafeln, die bei 132° schmelzen; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie in Essigsäure und Kohlensäure.

9. Fumarsäure $C_2H_2 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \right.$ kommt frei in *Fumaria officinalis*, isländischem Moos, und einigen Pilzen vor; über ihre Beziehungen zur Aepfelsäure vergl. diese; sie bildet sich auch aus Monobrom- bzw. Monochlorbernsteinsäure durch Kochen ihrer wässerigen Lösungen, aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkalium.

Die Fumarsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich; aus heissem Wasser krystallisirt sie in kleinen weissen Nadeln; sie sublimirt gegen 200° und zerfällt bei höherer Temperatur theilweise in Maleinsäureanhydrid und Wasser.

10. Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 = HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (gewöhnliche oder Aethylenbernsteinsäure) zum Unterschiede von der isomeren Methylbernsteinsäure oder Isobernsteinsäure $CH_3CH(COOH)_2$. Die Aethylenbernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein, ferner in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentinölen und in thierischen Säften vor. Sie entsteht bei der Oxydation der Fette, bei der alkoholischen Gährung und beim Gähren von äpfelsaurem Calcium und weinsauerm Ammon. Die Beziehungen zwischen Bernsteinsäure, Aepfel- und Weinsäure treten auch dadurch zu Tage, dass sich die erste durch Reduktion mittelst Jodwasserstoff aus den beiden letzten herstellen lässt, nämlich:



Umgekehrt lässt sich die Bernsteinsäure durch schwache Oxydationsmittel in Aepfel-, und diese in Weinsäure überführen. Ueber sonstige synthetische Bildungsweisen vergl. die Lehrbücher der Chemie.

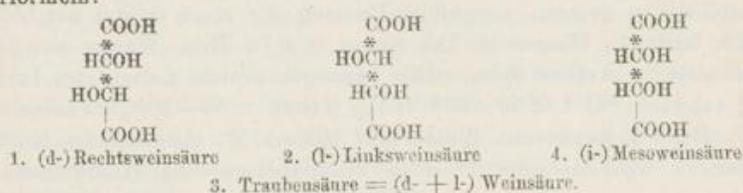
Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Prismen, die bei 185° schmelzen; sie destillirt bei 235° unter Zersetzung in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid. Sie löst sich in 20 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und besitzt einen schwach sauren, unangenehmen Geschmack. Sie giebt mit Ferrisalzen einen röthlich-braunen Niederschlag von basisch bernsteinsauerm Eisenoxyd, welche Eigenschaft zu ihrer Erkennung wie zur Trennung von Eisen und Aluminium dient.

11. Aepfelsäure (Oxäthylenbernsteinsäure) $C_4H_6O_5$ oder $HOOC \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Sie besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, kann daher in 3 Modifikationen vorkommen als Rechts- (d-), Links- (l-) und inaktive (d- + l-) Aepfelsäure. Von diesen kommt die linksdrehende Aepfelsäure im freien Zustande vor in den unreifen Aepfeln, Weintrauben, Stachel- und Johannisbeeren, in den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), in den Beeren des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*), des Sanddornes (*Hippophaë rhamnoides*) etc., als saures Calciumsalz in den Blättern des Tabaks, als saures Kaliumsalz in den Blättern und Stengeln des Rhabarbers. Sie wird meistens aus den Vogelbeeren durch Darstellung ihrer Calciumsalze oder nach Neutralisation des Saftes mit Kaliumkarbonat durch Füllen mit Bleinitrat und Zerlegen des äpfelsauren Bleies mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Diese, die gewöhnliche Aepfelsäure bildet zerfliessliche, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen und gegen 100° schmelzen. Beim Erhitzen auf 100° entstehen Anhydrosäuren, bei 140—150° vorwiegend Fumarsäure (über ihre Beziehungen zur Bernsteinsäure vergl. vorstehend). Das neutrale Calciumsalz $CaC_4H_4O_5 + H_2O$ ist schwer löslich, das saure Salz $Ca(C_4H_4O_5)_2 + 6H_2O$ ist leicht löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Wasser.

Die inaktive (d-+l-) Aepfelsäure erhält man aus der inaktiven Traubensäure, (d-+l-) Weinsäure, durch Reduktion (siehe vorstehend) und diese lässt sich mit Hilfe der Cinchoninsalze in Rechts- und Linkswinsäure spalten; ebenso kann man die Rechtsäpfelsäure aus Rechtsweinsäure mit Jodwasserstoff und aus Rechtsasparagin (S. 75) mit salpetriger Säure, die Linksäpfelsäure aus l-Asparagin oder l-Asparaginsäure darstellen. Die beiden optisch-aktiven Aepfelsäuren lassen sich in Chlorberneinsäuren mittelst Phosphorpentachlorid und durch Behandeln der letzteren mit feuchtem Silberoxyd in einander überführen.

12. Weinsäure $C_4H_6O_6 = HOOC \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot COOH$ (Dioxyäthylberneinsäure). Die Weinsäure hat zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, tritt daher, weil mit denselben gleiche Atomgruppen in Bindung sind, in 4 Modifikationen auf nämlich als 1. Rechts-(d-) oder gewöhnliche Weinsäure, 2. als Links-(l-) Weinsäure, 3. als (d-+l-) Weinsäure oder Traubensäure oder Paraweinsäure, spaltbar in Rechts- und Linkswinsäure, 4. als optisch inaktive und nicht spaltbare Mesoweinsäure oder Antiweinsäure oder (i-) Weinsäure. Man giebt diesen Weinsäuren folgende Strukturformeln:



Von diesen Weinsäuren kommen natürlich nur die Traubensäure und die Rechtsweinsäure oder gewöhnliche Weinsäure vor; die Links- und Mesoweinsäure werden nur auf künstliche Weise gewonnen.

a) Traubensäure oder (d-+l-) Weinsäure $C_4H_6O_6 + H_2O$. Sie findet sich zuweilen neben der gewöhnlichen Rechtsweinsäure im Traubensaft und wird bei der Darstellung der letzteren gebildet, wenn Weinsteinlösungen über freiem Feuer besonders bei Gegenwart von Thonerde eingedampft werden.

Sie entsteht ferner bei der Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mittelst Salpetersäure oder von Fumarsäure und Sorbinsäure mittelst Kaliumpermanganat. Auch erhält man sie synthetisch aus isodibromberneinsäurem und dibromberneinsäurem Silber beim Kochen mit Wasser, neben Mesoweinsäure aus Glyoxal $CHO \cdot CHO$ durch Behandeln mit Blausäure und Salzsäure, und sonstwie.

Die Traubensäure krystallisiert in rhombischen Prismen, die in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittern; sie ist in Wasser schwerer löslich als die gewöhnliche Weinsäure. Ihre Salze, Racemate genannt, sind denen der Weinsäure sehr ähnlich, zeigen aber keine hemiedrischen Flächen. Sie ist optisch inaktiv; um sie in ihre optisch aktiven Formen zu zerlegen, lässt man nach Pasteur's Vorgange in einer Traubenzuckerlösung *Penicillium glaucum* wachsen, wodurch die Rechtsweinsäure zerstört wird, die Linkswinsäure übrig bleibt. Oder man verwendet zur Trennung Lösungen von Salzen der Traubensäure; aus einer Lösung von traubensaurem Cinchonin krystallisiert zuerst das linkswinsäure Cinchonin, aus der von traubensaurem Chinicin zuerst das rechtswinsäure Chinicin aus.

Lässt man ferner eine Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium unterhalb $+28^\circ$ krystallisieren, so scheiden sich grosse rhombische Krystalle mit rechts- und

linkshemiädrischen Flächen aus; erstere drehen die Polarisationssebene nach rechts und liefern die gewöhnliche (Rechts-) Weinsäure, letztere mit Linksdrehung die Linksweinsäure.

Umgekehrt lässt sich durch Vermischen von konc. Lösungen gleicher Mengen Rechts- und Linksweinsäure wieder Traubensäure gewinnen.

b) Rechtsweinsäure, gewöhnliche Weinsäure. Sie kommt sehr verbreitet in den Früchten vor, besonders im Traubensaft sowohl frei wie als saures weinsaures Kalium (Weinstein $KC_4H_5O_6$), welches sich in krystallinischen Drusen beim Gähren und Lagern in dem Maasse abscheidet, als der Alkoholgehalt zunimmt. Aus dem Weinstein gewinnt man die freie Weinsäure durch Kochen desselben mit Kreide unter Vertheilung in Wasser, wobei sich unlösliches saures weinsaures Calcium und lösliches neutrales weinsaures Kalium bilden. Letzteres wird dann mit Chlorcalcium gefällt und das vereinigte Calciumsalz mit Schwefelsäure zerlegt.

Die (gewöhnliche) Rechtsweinsäure entsteht ausser aus Traubensäure durch Oxydation von Methyltetrose $CH_3(CHOH)_3CHO$, d-Zuckersäure und Laktose mittelst Salpetersäure.

Sie krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die rasch erhitzt, bei $167-170^\circ$ schmelzen, sich leicht in Wasser (1 Thl. Säure in 0,76 Thln. Wasser von 15°) und Alkohol, nicht aber in Aether lösen. Die Lösungen drehen polarisirtes Licht nach rechts, $[\alpha]_D$ schwankt für $t = 10-30^\circ$ und p Gehalt = $50-20\%$ zwischen $+5,93^\circ$ bis $12,93^\circ$). Beim Erhitzen mit Wasser auf $165-175^\circ$, ebenso beim Kochen mit konc. Alkalilauge wird sie zum Theil in Traubensäure und Mesoweinsäure umgewandelt; bei gemässiger Oxydation geht sie in Dioxyweinsäure

und Tartronsäure $CH(OH) \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ bei starker Oxydation in Ameisensäure und Kohlensäure über. Ueber die Beziehungen zur Aepfelsäure vergl. S. 174.

Von den Salzen der d-Weinsäure sei erwähnt, dass das bereits genannte saure Kaliumsalz (der Weinstein oder Cremor tartari) in Wasser schwer, das neutrale Salz $K_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ dagegen leicht löslich ist; durch Säuren wird aus letzterem das saure Salz gefällt; das Kalium-Natriumsalz oder Seignettesalz $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ krystallisirt in rhombischen Säulen mit hemiädrischen Flächen. Das Calciumsalz $CaC_4H_4O_6 + H_2O$ bildet sich aus neutralen weinsauren Salzen durch Fällern mit Calciumchlorid; es ist in Säuren und Alkalien löslich; aus der alkalischen Lösung wird es beim Kochen wieder gallertartig gefällt (Unterschied von anderen organischen Säuren). Der Brechweinstein ist weinsaures Antimonykalium $KOOC \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COO(SbO) + \frac{1}{2}H_2O$.

Die Weinsäure bzw. der Weinstein finden vielfache Anwendungen z. B. in der Färberei, als Bestandtheile der Brausepulver, Backpulver etc.

Bezüglich der Anti- oder Mesoweinsäure sei erwähnt, dass sie bei der Oxydation von Sorbinöl (Parasorbinsäure) und Erythrit mittelst Salpetersäure, von Maleinsäure und Phenol mittelst Kaliumpermanganat gebildet wird.

13. Citronensäure $C_6H_8O_7 + H_2O$, oder Oxytrikarballylsäure $= COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$
 $C(OH) \cdot COOH \cdot CH_2 \cdot COOH$ oder $\begin{array}{c} | \\ C < \begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array} \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$

¹⁾ Vergl. H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1898. 2. Aufl. 491.

Sie ist frei in den Früchten der Citrone (*Citrus medica*) und Orange (*C. aurantium*), mit Aepfelsäure gemischt in den Johannis- und Stachelbeeren, als citronensaures Kalium oder Calcium im Milchsaft von *Lactuca sativa*, Gartenlattich, Kopfsalat etc. enthalten. In geringer Menge kommt dieselbe auch als normaler Bestandtheil in der Kuhmilch vor.

Behufs Darstellung scheidet man sie aus Citronensaft durch Calciumcarbonat als unlösliches citronensaures Calcium ab und zerlegt letzteres mit verdünnter Schwefelsäure. Oder man lässt Glukose-Lösungen durch *Citromyces Pfefferianus* und glaber vergähren, welche Pilze aus Zucker Citronensäure zu erzeugen vermögen.

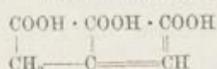
Synthetisch kann sie aus Dichloraceton $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure, durch Ueberführung der gebildeten Dichloracetonsäure $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ mittelst Cyankalium in das Dicyanid und durch Verseifen des letzteren mit Salzsäure dargestellt werden. Die Citronensäure bildet verwitternde Krystalle, die wasserfrei bei 153° schmelzen, ist stechend sauer, löslich in 4 Thln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether.

Zur Erkennung der Citronensäure benutzt man das Calciumsalz, welches bei mässiger Koncentration in kaltem Wasser löslich, in heissem dagegen unlöslich ist. Es entsteht nämlich auf Zusatz von soviel Kalkwasser zu einer Lösung von Citronensäure oder ihrer Salze, dass dieselbe alkalisch reagirt, in der Kälte keine Trübung, während beim Kochen ein Niederschlag von Calciumcitrat entsteht, welches sich beim Erkalten oft vollständig wieder auflöst.

Chlorcalcium giebt mit Citronensäure keine Fällung. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich nur in concentrirten Flüssigkeiten Calciumcitrat aus, während in verdünnteren Lösungen erst beim Kochen eine Trübung bezw. ein Niederschlag erfolgt.

Mit Kali bildet die Citronensäure keine unlösliche Verbindung — ein sicheres Unterscheidungsmerkmal von Weinsäure.

Durch Erhitzen auf 175° geht die Citronensäure in Akonitsäure



über. Diese Säure findet man ebenfalls in verschiedenen Pflanzen wie im Eisenhut (*Aconitum Napellus*), in *Equisetum fluviatile*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe.

In Vorstehendem habe ich eine gedrängte Uebersicht über die hauptsächlichsten Stoffe gegeben, welche wir bei der üblichen Analyse bis jetzt unter dem Namen „stickstofffreie Extraktstoffe“ zusammenfassen. Sie sind nicht nur sehr verschiedenartiger Natur, sondern zum grossen Theil uns kaum dem Namen nach bekannt. Man sieht daraus, wie weit unsere heutige Nahrungsmittel-Analyse noch davon entfernt ist, die einzelnen Bestandtheile der Nahrungs- und Genussmittel zu einem befriedigenden und klaren Ausdruck zu bringen.

Cellulose und sog. Holz- oder Rohfaser.

Unter dieser Bezeichnung fasst man eine vierte Gruppe von organischen Stoffen in den Pflanzen zusammen, welche unlöslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln sind, daher nicht zu den stickstofffreien Extraktstoffen gerechnet werden, deren Hauptbestandtheil aber, die „Cellulose“ ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), als Anhydrid der d-Glukose zur Stärke-Gruppe gehört oder doch dieser nahe steht.

Diese Stoffe werden auch wohl unter dem Namen „Zellstoffe“ zusammengefasst und verdienen diesen Namen insofern mit Recht, als die Wandungen der Zellen aller höheren und der meisten niederen Pflanzen aus denselben gebildet werden. In ganz jungen, zarten Organen bestehen die Zellwandungen aus fast reiner, nur mit wenig unorganischen und organischen Beimengungen durchdrungener Cellulose, welche ohne Zweifel aus den im Protoplasma vorhandenen, aus der Kohlensäure der Luft durch Assimilation gebildeten Kohlenhydraten ihre Entstehung nimmt; die Cellulose kann auch in solche Kohlenhydrate zurückverwandelt werden.

Mit dem längeren Wachstum der Pflanzen bilden sich Verdickungsschichten, indem die Zellsubstanz kohlenstoffreicher und sauerstoffärmer wird; es bildet sich die inkrustirende Substanz, Lignin (mit 55–62% Kohlenstoff), welches in älteren, harten Organen, im Holz, in holz- oder hornartigen Stoffen (Dattelkerne, Steinnuss etc.) überwiegt. Cross und Bevan¹⁾ geben dem Lignin bezw. Lignon die Formel $C_{19}H_{22}O_{10}$, welche 55,5% Kohlenstoff erfordert. Es wird von Agentien leichter angegriffen als die Cellulose, z. B. durch Chlor, schwefelige Säure, Wasserstoffsuperoxyd, mittelst deren man die Cellulose von den ligninartigen Beimengungen befreien und reine Cellulose gewinnen kann. Unter weiterem Verlust von Sauerstoff geht die Zellsubstanz in Mitscherlich's Suberin mit 62–67% Kohlenstoff und Fremy's Cutin der Korksubstanz mit 73,7% Kohlenstoff über. Auch nimmt man an, dass die Cellulose durch Umsetzung in Gummi, Harz, Wachs (Korkwachs), Fette und ätherische Oele zurück- bezw. umgewandelt wird.

Die Zellmembran enthält aber ausser dem Lignin oder der sog. inkrustirenden Substanz und dem Anhydrid der d-Glukose, dem Glukosan noch Anhydride anderer Hexosen, so das Galaktan und Mannan; denn beim Behandeln von manchen Zellstoffen sowohl in den Kotyledonen wie Samen erhält man als Zucker Galaktose, bei anderen, wie Steinnuss, Mannose (oder Seminose). Zu den Hexosanen gesellen sich aber weiter die Anhydride der Pentosen, die Pentosane ($C_5H_8O_4$), deren Menge z. B. im Stroh bis zu 25% beträgt.

Wahrscheinlich haben sich die Pentosane durch Oxydation aus den Hexosanen gebildet. Denn wenn man die Cellulosen von der Formel $C_6H_{10}O_5$ oder die wahren Zuckerarten mit Chromsäure oxydirt und dann mit Salzsäure von 1,06 spec. Gewicht destillirt, erhält man Furfurol. Nach Cross und Bevan²⁾ ist die Furfurol-liefernde Substanz in der Zellmembran als Pentosemonoformal $C_5H_8O_3 \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix} CH_2$ aufzufassen, woraus ihre Beziehung zu den Hexosanen hervorgehen würde.

Die vorstehenden, durch verdünnte Säuren in Zucker überführbaren Anhydride lösen sich nicht in Kupferoxyd-Ammoniak, färben sich auch mit Chlorzinkjod-Lösung nicht blau; sie werden daher zu den Saccharo-Colloiden gerechnet und von E. Schulze „Hemi-Cellulose“ oder „Paragalaktane“ genannt.

Als Zellbestandtheile sind ferner noch schleimgebende Stoffe zu nennen, die mit Wasser aufquellen und mit verdünnter Schwefelsäure etwas Cellulose und Glukose liefern. Auch das durch 5%-ige Natronlauge aus Holz ausziehbare Holzgummi, welches durch Hydrolysirung Xylose liefert, ist von der eigentlichen Cellu-

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1893, 26, 2520.

²⁾ Ebendort 1896, 29, 1457.

lose verschieden. Die genannten Stoffe sind aber mit der letzteren in den Pflanzen aufs innigste verwachsen bzw. durchdrungen; denn der nach Behandeln der Pflanzenstoffe mit Wasser, Diastaselösung und verdünnter, kalter Kalilauge verbleibende Rückstand nimmt erst die Eigenschaften der wahren Cellulose an, wenn durch Erhitzen mit verdünnten Säuren die paragalaktanartigen etc. Stoffe entfernt sind.

Unter „wahrer Cellulose“ sind die Anhydride der Hexosane (vorwiegend oder nur d-Glukosan) zu verstehen, die erst mit stärkeren Säuren Hexosen (vorwiegend oder nur d-Glukose) liefern und die nachfolgenden Eigenschaften besitzen:

1. Die reine Cellulose von 1,25—1,45 spec. Gewicht ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Diastaselösung, kalter verdünnter Kalilauge und in verdünnten Säuren. Durch Kupferoxydammoniak¹⁾ wird reine Cellulose (Baumwolle, Papier) gelöst, die Fasern verlieren ihre Struktur und nehmen eine schleimige Beschaffenheit an. Aus dieser Lösung wird die Cellulose durch Säuren unverändert in Form eines gallertartigen Niederschlages gefällt; der Niederschlag bildet nach dem Trocknen eine hornartige Masse. Die aus den Pflanzen gewonnene Cellulose ist aber in diesem Reagens meistens nicht oder nur theilweise löslich.

2. Jod für sich allein färbt Cellulose nur braun oder gelb; unter gleichzeitigem Zusatz von sog. assistirenden Verbindungen wie:

Jodwasserstoff, Jodkalium, Jodzink, Schwefelsäure und Phosphorsäure

wird sie durch Jod blau gefärbt. Am besten eignet sich hierzu Chlorzink-Jodlösung²⁾.

Diese Reaktion wird zum Nachweis der Cellulose in der Mikrochemie benutzt, indem die betreffende Pflanzensubstanz mit schwacher Jodlösung durchfeuchtet und reine konc. Schwefelsäure zugesetzt wird, wodurch Bläuung eintritt.

3. In konc. Säuren und Alkalilösungen ist die Cellulose löslich und erleidet Zersetzungen, indem sie theils in Dextrin und Zucker, theils in Humussäuren etc. zerfällt.

Bringt man zu 30 Gwthln. kalter mässig konc. Schwefelsäure 1 Gwthl. reine Cellulose (Baumwolle), so wird dieselbe aufgelöst, nimmt eine kleisterartige und nach 15 Minuten eine zuckersyrupähnliche Beschaffenheit an. Die so veränderte Cellulose wird Amyloid oder Hydrocellulose genannt.

Das Verhalten der Cellulose gegenüber Schwefelsäure wird benutzt zur Darstellung von Pergamentpapier. Man zieht ungeleimtes Papier schnell durch konc.

¹⁾ Dieses Reagens wird nach C. Neubauer in folgender Weise bereitet: Kupfervitriol wird bei Gegenwart von Salmiak mit Natronlauge gefällt; der Niederschlag wird zuerst durch Dekantiren, zuletzt auf dem Filter sorgfältig gereinigt und von dem gereinigten Kupferoxydhydrat so lange in überschüssiges 20%-iges Ammoniak eingetragen, als sich noch davon löst.

Ein neues Lösungsmittel für Cellulose ist nach Cross und Bevan eine Lösung von Zinkchlorid in der zweifachen Gewichtsmenge von Essigsäureanhydrid.

²⁾ Die Chlorzinkjodlösung wird nach Radkofer in folgender Weise bereitet: Eine Auflösung von Zink in Salzsäure wird bis zum Syrup von etwa 2,0 spec. Gewicht eingedampft, der Syrup bis zu 1,8 spec. Gewicht mit Wasser verdünnt, was durch Zusatz von 12 Thln. Wasser zu 100 Thln. Flüssigkeit erreicht wird. In 100 Thln. der letzteren (von 1,8 spec. Gewicht) löst man 6 Thle. Jodkalium und so viel Jod, als die Flüssigkeit aufzunehmen vermag.

Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser verdünnt war, wäscht mit Wasser so lange aus, bis alle Säure entfernt ist, und trocknet. Das durch die Einwirkung der Schwefelsäure gebildete Amyloid schlägt sich auf und zwischen den Papierfasern nieder, so dass letztere verkittet werden und das Papier grosse Festigkeit und Dichte erlangt.

4. Salpetersäure wirkt beim Kochen oxydirend, indem sich Oxycellulose $C_{18}H_{26}O_{16}$ bildet.

Die eigentliche Oxycellulose auch Collexin genannt, enthält nach B. Tollens¹⁾ 1 Atom Sauerstoff mehr als die Cellulose selbst. Die gebildeten Oxycellulosen sind aber ein Gemisch von 1—4 Cellulosegruppen $C_6H_{10}O_5$ mit dem Collexin $C_6H_{10}O_6$ und zwar in chemischer Verbindung. Mit Wasserstoffsuperoxyd liefert die Cellulose nach Bumcke und Wolfenstein²⁾ Hydracellulose von der Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$.

Rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von conc. Salpetersäure mit Schwefelsäure bilden aus Cellulose Pyroxylin oder Schiessbaumwolle, einen Salpetersäureester, welcher wohl fälschlich als Nitrocellulose bezeichnet wird. Je nach der Konzentration der Säure oder der längeren oder kürzeren Einwirkung derselben auf Baumwolle entstehen Di-, Tri-, Tetra- oder Hexanitrate.

Die explosibele unlösliche Schiessbaumwolle besteht ihrer Zusammensetzung nach vorwiegend aus Cellulosehexanitrat $C_{12}H_{14}(O \cdot NO_2)_6O_4$, das in Aether-Alkohol lösliche Pyroxylin, das Kollodium dagegen wesentlich aus dem Tetranitrat $C_{12}H_{16}(O \cdot NO_2)_4O_6$ und Pentanitrat $C_{12}H_{12}(O \cdot NO_2)_5O_5$. Durch Auflösen der Kollodiumwolle in Nitroglycerin oder durch Auflösen der Schiessbaumwolle in Essigäther erhält man die Sprenggelatine bzw. die Masse für das rauchlose Pulver.

Seit einiger Zeit dient auch die Cellulose zur Darstellung von Kunstseide, wozu eine Reihe von patentirten Verfahren in Gebrauch sind. Die Cellulose wird entweder nitrificirt und mit Schwefelammonium denitrificirt, oder in Kupferoxydammoniak gelöst und durch ein Bad von verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und verdünnter Karbolsäure in eine Masse umgewandelt, die einen festen Faden liefert, oder Cellulose wird durch Behandeln mit Alkalilauge und Schwefelkohlenstoff in eine lösliche Masse (Viskoid) verwandelt; oder sie wird durch Lösen in Zinkchlorid erst in Hydrat umgewandelt und hieraus durch Magnesiumacetat und Acetylchlorid unter Anwendung von Nitrobenzol Cellulosetetraacetat $C_{12}H_{16}(O \cdot COCH_3)_4O_6$ hergestellt, welches als Grundmasse für die Darstellung der Kunstseide dient.

Die Kunstseide ist gegenüber der Naturseide bis jetzt noch wenig haltbar, weshalb sie sich noch nicht allein, sondern bei Anwendung von Naturseide als Kette nur als Schuss verwenden lässt.

Die Cellulose gleicht auch dadurch den Kohlenhydraten, dass sie durch den *Bacillus amylobacter* bei Gegenwart einer Spur Stickstoffsubstanz zu Kohlensäure (CO_2) und Methan (CH_4) oder unter Umständen zu Wasserstoff vergäht. Da dieser *Bacillus* auch im Teichschlamm und in Sümpfen, ferner in Abortschlamm und im Darmkanal enthalten ist, so beruht hierauf die Sumpfgasbildung in Teichen und Sümpfen, sowie die Entstehung der Darmgase bei den Darmfäulnissvorgängen.

Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose bzw. Holz- oder Rohfaser in den Pflanzen bedient man sich bis jetzt der Behandlung mit $1\frac{1}{4}\%$ -iger Schwefelsäure und $1\frac{1}{4}\%$ -iger Kalilauge, sowie des Auswaschens mit Wasser, Alkohol und

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1899, 32, 2589.

²⁾ Ebendort 1899, 32, 2493.

Aether. Auf diese Weise erhält man aber weder einen annähernd richtigen Ausdruck für den wirklichen Gehalt der Pflanzen und Pflanzentheile an Zellmembranstoffen noch an Cellulose. Denn einerseits gehen durch die Behandlung mit verdünnten Säuren Theile der Cellulose oder nach E. Schulze die paragalaktanartigen Stoffe der Zellmembran mit in Lösung, andererseits werden die ligninähnlichen Stoffe durch darauf folgendes Behandeln mit Kalilauge angegriffen und gelöst. Die bis jetzt unter dem Namen „stickstofffreie Extraktstoffe“ aufgeführten, aus der Differenz berechneten Bestandtheile der Nahrungsmittel schliessen daher Cellulose und dieser nahe stehende Stoffe, sowie Holzsubstanz (oder Kutikularsubstanz oder wie man sie sonst nennen will) der Zellmembran mit ein.

Die rückständige Masse schliesst aber ausser dem Glukosan wahrscheinlich noch Galaktan und Mannan, jedenfalls aber Pentosane und Lignin, sowie Nukleïnverbindungen ein, so dass der Ausdruck für „Cellulose“ oder „Rohfaser“ in der Nahrungsmittelchemie bis jetzt nur ein durch Uebereinkommen üblicher ist. Ueber die Bestimmungsverfahren vergl. Bd. III.

Die Cellulose spielt indess in den menschlichen Nahrungsmitteln keine grosse Rolle, weil sie in denselben meistens nur in geringer Menge vorhanden ist. Bei den Pflanzenfressern macht sie aber $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der Nahrung aus. Die Cellulose wird aber von den Menschen ebenso wie von den Thieren verdaut; sie muss daher mit unter die „Nährstoffe“ gerechnet werden.

Die Salze oder Mineralstoffe der Nahrungsmittel.

Die mineralischen Bestandtheile (oder die sog. Asche) der pflanzlichen und thierischen Nahrungsmittel sind der Art nach dieselben; sie bestehen vorwiegend aus: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Kieselsäure, neben welchen sich mitunter geringe Mengen Thonerde, Mangan, Kupfer, in vereinzelt Fällen auch Jod, Brom, und wie neuerdings nachgewiesen wurde, ziemlich häufig Borsäure finden. Diese wurde zuerst in *Fucus vesiculosus* und *Hoostera marina*, dann in der Weinrasche und in den Weintrauben und von Ed. Hotter¹⁾ allgemein in den Obst- und Beerenfrüchten nachgewiesen.

Letztere selteneren Bestandtheile der Pflanzenaschen müssen selbstverständlich auch in den thierischen Aschen vorkommen, wenn die Pflanzen den Thieren zur Nahrung dienen und dieselben nicht im Koth und Harn mit ausgeschieden werden.

Sonst unterscheiden sich die Pflanzenaschen von den thierischen durch einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Kieselsäure, durch einen geringeren Gehalt an Chlor und vorzugsweise dadurch, dass sie durchweg auf dieselbe Menge Natron viel mehr Kali enthalten. Da die Kaliumsalze nach G. Bunge bei ihrem Weg durch den Körper die Natriumsalze in erheblicher Menge mit ausführen, so macht sich bei vorzugsweise pflanzlicher Nahrung ein erhöhtes Bedürfniss nach Kochsalz geltend, um den Körper auf seinem Natriumsalzbestande zu erhalten.

Während der Gehalt der thierischen Organe und Flüssigkeiten an Salzen — mit Ausnahme von Blut — nur geringen Schwankungen unterworfen ist, ist derselbe in den

¹⁾ Landw. Versuchsst. 1890, 37, 437.

Pflanzen und Pflanzentheile je nach Bodenart und Düngung sehr verschieden. Die meisten Pflanzen und Pflanzentheile liefern alkalisch reagierende Aschen; einige jedoch, besonders unter Samen in Folge Ueberschusses an Säuren (vorwiegend Phosphorsäure) auch sauer reagirende Aschen.

Ueber die weitere Bedeutung der Mineralstoffe vergl. unter Abschnitt „Ernährungslehre“.

Der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen wird bei den einzelnen Nahrungs- und Genussmitteln (grösstentheils nach E. Wolff's Aschenanalysen Berlin 1871 und 1880) angegeben.

Ueber die Bestimmung der Mineralstoffe vergl. Bd. III.
