

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 Protoplasma 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 Gewebetheile 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 Proteïnemolekül 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 Phenolphthaleïn gegenüber sauer, wenig sauer oder neutral gegenüber Lackmus und deutlich alkalisch gegenüber Lackmoïd.

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 Benzolabkömmlinge 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 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CH}$.
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.

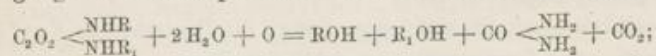
O. Loew ³⁾ hält das Proteïn-molekül für ein Kondensations-Erzeugniss, welches aus 6 Ketten von folgender Konstitution bestehen soll:



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 $C_2O_2 \begin{matrix} < N \\ = \\ < N \end{matrix}$ und dieses selbst als $C_2O_2 \begin{matrix} < NHR \\ = \\ < NHR_1 \end{matrix}$, 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 Lachs-sperma 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.

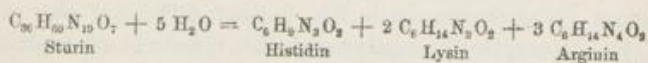
Man gewinnt dieselben aus den mit Alkohol und Aether behandelten Spermaköpfen durch öfteres Ausziehen mit einer 1%igen Schwefelsäure (100 g Sperma und 500 g dieser Säure) und Füllen des Filtrats mit Alkohol. Der Niederschlag (Protaminsulfat, ein Oel) wird durch Auflösen in heissem Wasser, Eindunsten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

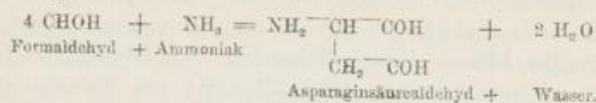
Die weiteren zur Proteinbildung nothwendigen Stoffe (Stickstoff, Schwefel, Phosphor) nimmt die Pflanze — auch die höhere chlorophyllhaltige — durch die Wurzel auf und zwar in Form von Nitraten, Sulfaten und Phosphaten von Kali und Magnesia. Die Nitrate und Sulfate werden hierbei reducirt und der Stickstoff 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.

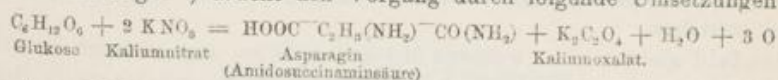
noch keine klare Vorstellung, sondern nur Vermuthungen; sehr wahrscheinlich geht derselben die Bildung von Amidverbindungen voraus und denkt sich O. Loew¹⁾ den Vorgang wie folgt:



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, Fällen 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. u. 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, amylolytische, 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.

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 absorhirt (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 wässerige 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“ ($\epsilon\delta\epsilon\sigma\rho\acute{o}\varsigma$ = 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-u. 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 Schleindrüsen, 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 193° 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.

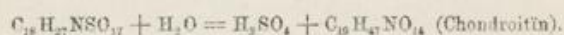
Durch Einwirkung von starken Säuren entstehen aus den Mucinen Tyrosin, Leucin und Lävulinssäure.

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 Protein 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.

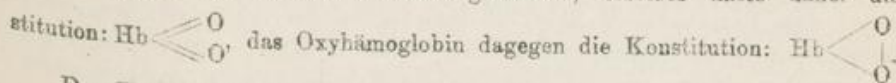
In sonstigen Pflanzen scheinen bis jetzt keine Glukoproteide nachgewiesen zu sein.

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-

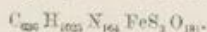


Das Hämoglobin des Blutes verschiedener Thiere hat eine in geringen Grenzen schwankende Elementarzusammensetzung, nämlich:

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. Koagulierte Proteinstoffe.

a) Thierische. Als koagulierte 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 koagulierte 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.

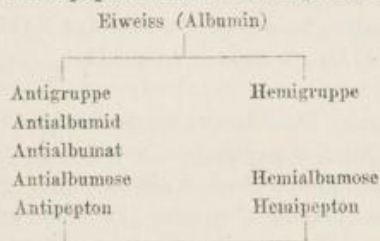
Nach E. Riegler¹⁾ giebt p-Diazonitranilin, oder richtiger p-Diazonitrobenzol in Gegenwart von freiem Alkali mit Albumin, Globulin, Nukleïn, Albumosen und Hemialbumosen gelb-orange, mit Peptonen braune Kondensationserzeugnisse, welche in Alkalien und in Chloroform löslich sind. Beim Schütteln der Chloroformlösung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

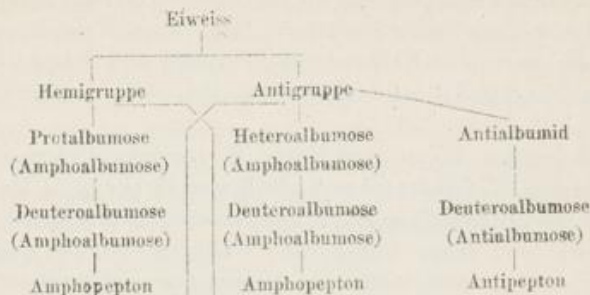
⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1899, 27, 219 u. 1899, 28, 132.

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 "
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. Chemie. Wiesbaden 1899, 4. Aufl., 38.

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

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 bezw. der Toxalbumine oder Toxproteosen sowie der die Giftigkeit derselben aufhebenden Alexine ist bis jetzt noch wenig erforscht und noch zweifelhaft, ob sie den Proteosen bezw. 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 bezw. Toxinen „Leukomaine“ genannt werden.

IV. Klasse. Proteinähnliche Stoffe oder Proteide (bezw. 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“ bzw. „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 bzw. 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 bzw. 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.

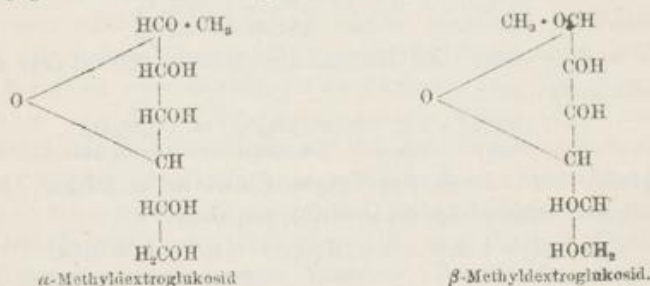
Die Wirkungsweise der Fermente bzw. Enzyme besteht darin, dass sie eine Spaltung bestehender chemischer Verbindungen bewirken entweder unter Anlagerung von Wasser (hydrolytische Spaltung) oder von Sauerstoff (oxydative Spaltung)

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

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. Molkenweiß
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 Pan- kreatin	Pankreassaft	Proteinstoffe	Pepton, Antipepton (Fleisch- säure) 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, Oxydations- stoffe
Tyrosinase	Saft der Zuckerrüben u. vieler sonstiger Pflanzen u. Pilze (Boletus Russula, Lactarius etc.)	Tyrosin	Noch unbekannte Oxydations- Erzeugnisse
Onoxydase	Reife Trauben, Saft von Pflau- men, Äpfeln, gegohrener Birnsaft	Weinfarbstoff	desgl.
Malase	Früchte	Farbstoffe	desgl.
Oxydin	Kleie, überhaupt Cerealien	desgl.	desgl. bei der Brotherbeitung
Olease	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 bzw. 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 Muskelszüge oder die Fleischextraktlösung werden durch Fällen mit Chlorchalcium 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.

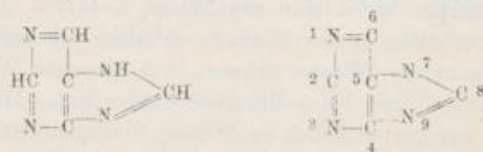
Eine dieser Gruppe nahestehende phosphorhaltige Säure ist weiter:

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.

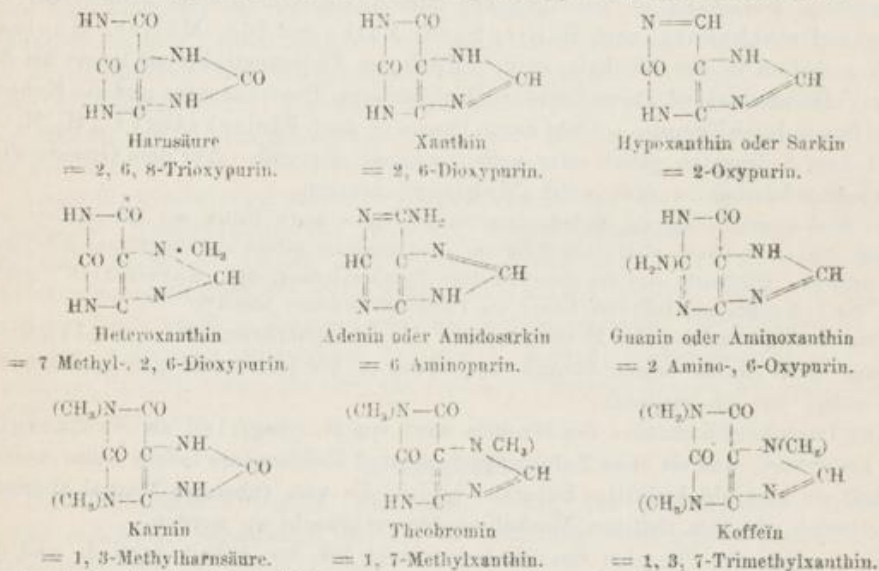
3. Die Nucleinbasen oder Xanthinstoffe.

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:

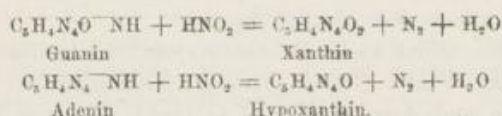


Auch das in den Theeblättern vorkommende Theophyllin $C_7H_8(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$ gehört zu dieser Gruppe, indem es als 1,3 Dimethylxanthin aufzufassen ist.

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 sämtliche 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 Reaktion: 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 konc. 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; konc. 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.

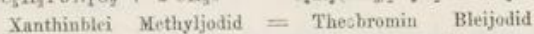
sauren Auszug der Organe und Gewebe durch Fällen mit Bleiessig von Eiweiss, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, dampft ein und fällt, nachdem man mit überschüssigem Ammoniak versetzt hat, mit ammoniakalischer Silberlösung. Die Silberverbindungen werden — unter Zusatz von etwas Harnstoff 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, eingeengt 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.

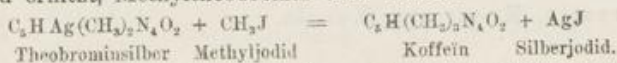
e) Das Theobromin $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2 = 2, 6$ -Dioxy-, 1, 7-Dimethylpurin oder 1, 7-Dimethylxanthin (S. 60), kommt vorwiegend in den Kakaosamen (Kernen wie Schalen) und in kleiner Menge auch in den Kolanüssen vor. Darstellung und quantitative Bestimmung vergl. in Bd. III unter „Kakao“. Das Theobromin 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 $234-235^{\circ}$. Es lösen je 100 Theile:

Bei $15-17^{\circ}$:

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.

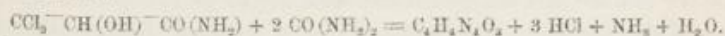
Diese stehen durch die Harnsäure mit der vorhergehenden Gruppe, den Purin- oder Nucleinbasen in Verbindung, dann aber haben sie unter sich vielfache Beziehungen, indem sie sich ineinander überführen lassen, bezw. bei der Spaltung Harnstoff liefern. Von den Gliedern dieser Gruppe ist nur das Allantoin 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 $CO \begin{array}{c} NH-CO-C-NH \\ | \quad | \\ NH-C-NH \end{array} CO$. 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° :



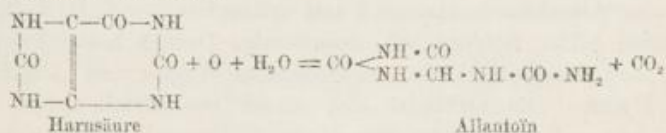
oder aus Acetessigester und Harnstoff, oder durch Erhitzen von Trichlormilchsäureamid mit Harnstoff:



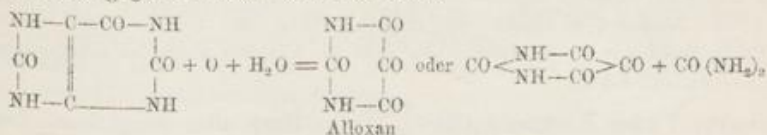
Umgekehrt zerfällt die Harnsäure durch längeres Erhitzen mit Wasser in Harnstoff und Dialursäure (bezw. in Kohlensäure und Ammoniak):



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 harnsaures Lithium, harnsaures Piperazin ($C_4H_{10}N_2$ = Diäthylendiamin) und harnsaures 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 Aetzalkalien 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

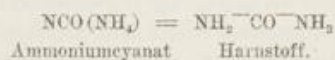
der Fleischfresser, der Amphibien etc.; Menschenharn enthält 2–3%. Da der Harnstoff das letzte Umsetzungsprodukt der Proteinstoffe im Thierkörper ist, so findet er sich in allen thierischen Flüssigkeiten und Organen (Blut, Lymphe, Leber, Niere, Muskel etc.); grössere Mengen in allen Organen der Plagiostomen;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

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

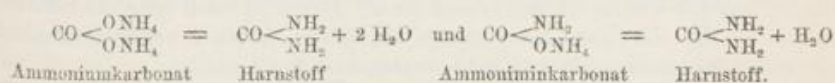
Aus Harn gewinnt man den Harnstoff durch Eindampfen und Fällen mit starker Salpetersäure; der Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst, mit etwas Kaliumpermanganatlösung entfärbt, mit Baryumkarbonat zersetzt, das Gemisch zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand der Harnstoff mit starkem Alkohol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

Der Harnstoff kann aber auf verschiedene Weise künstlich dargestellt werden;

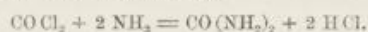
α) Die erste künstliche Darstellung war die von Wöhler (1828) aus cyansaurem Ammon beim Eindampfen der wässrigen Lösung desselben durch einfache Umlagerung:



β) Durch Erhitzen sowohl von kohlen-saurem als karbaminsäurem Ammon auf 120° in verschlossenen Gefässen:



γ) Aus Karbonylchlorid und Ammoniak

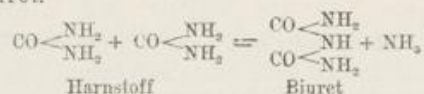


δ) Aus Kohlensäurediäthylester und Ammoniak durch Erwärmen auf 180° oder beim Durchleiten eines Gemenges von Ammoniak und Kohlensäure durch ein kaum zum Glühen erhitztes Rohr — wahrscheinlich in Folge vorher gebildeter Cyansäure $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NCOH} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NCOH} + \text{NH}_3 = \text{CO(NH}_2)_2$ — 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 Protein-stoffen im Thierkörper. Die Ansichten hierüber werde ich weiter unten unter „Zer-setzungsvorgänge 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°.

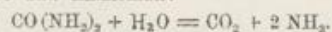
Erwärmt man bis zum wieder beginnenden Erstarren im Reagenzrohr, so bildet sich unter Ammoniak-Entwicklung Biuret.



Löst man die Schmelze in Wasser und Alkalilauge, setzt dann einige Tropfen verdünnter Kupfer-sulfatlösung hinzu, so erhält man wie bei den Protein-stoffen 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:

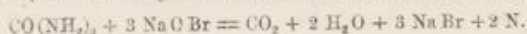


Dieselbe Umsetzung vollziehen sehr rasch gewisse Spaltpilze; daher der starke Geruch nach Ammoniak bezw. kohlen-saurem Ammon in Bedürfnissaustalten, Viehställen etc.

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



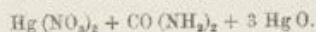
Natriumhypobromit (Brom bei Gegenwart von Alkalilauge) bewirkt dieselbe Umsetzung:



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:

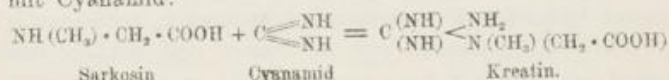


Erst wenn aller Harnstoff ausgefällt ist, wird ein herausgenommener Tropfen mit Sodalösung eine rothe Färbung oder Fällung von Merkurioxyd geben. 1 Theil Harnstoff entspricht 2 Theilen HgO . Das Verfahren ist aber mit verschiedenen Mängeln und Fehlern behaftet, weshalb jetzt die einfache Gesamtnstickstoff-Bestimmung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

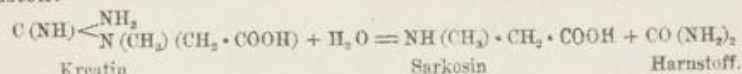
d) Kreatin $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$, leitet sich von Imidobarnstoff $\text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ oder Guanidin ab und ist als Methylguanidinessigsäure $= \text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}) \end{matrix}$ 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 Fälln 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.

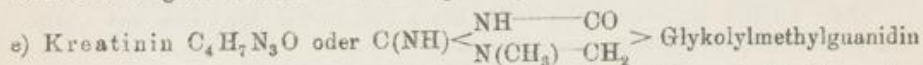
Künstlich erhält man das Kreatin durch Erhitzen von Methylamidoessigsäure (Sarkosin) mit Cyanamid:



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:

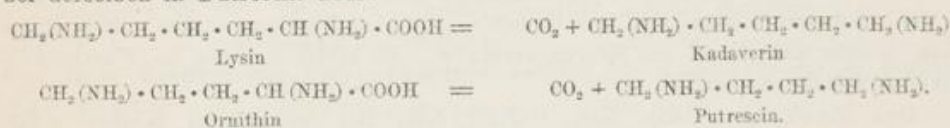


oder Methylglykocyandin, d. h. ein Methylguanidin, in welchem 2 H-Atome der Amidogruppe durch den zweiwerthigen Rest der Glykolsäure, das Glykolyl- CH_2CO -vertreten sind. Es findet sich vorwiegend im ermüdeten Muskel, ferner in geringer Menge im Blut und Harn und dann auch neben Kreatin im Fleischextrakt. Ohne Zweifel nimmt es überall seine Entstehung aus dem Kreatin durch Wasserentziehung.

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:

$$NH = \overset{NH_2}{\underset{NH_2}{C}} - NH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \overset{NH_2}{CH} - COOH$$

zukommt, welches

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.

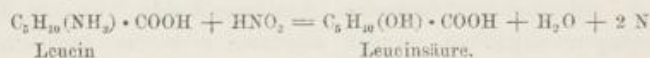
Das Leucin krystallisirt in glänzenden, weissen, ausserordentlich dünnen Blättchen; in weniger reinem Zustande bildet es runde Knollen oder Kugeln. Letztere lösen sich leicht in Wasser und Alkohol; das reine, wie das inaktive Leucin ist dagegen schwer löslich. Von Alkalien und Säuren wird das Leucin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

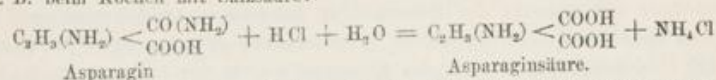
Im Anschluss hieran mag das zur Asparaginsäure in naher Beziehung stehende Asparagin erwähnt sein, welches als das Monoamid der Amidobernsteinsäure, oder Amidosuccinaminsäure $\text{HOOC} \cdot \text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$ aufzufassen ist. Es findet sich ausser in den 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.

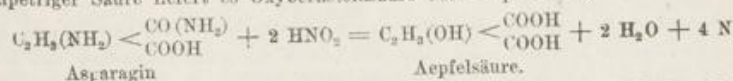
durch Merkurinitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ zur Gewinnung und Reindarstellung. Es verbindet sich mit Basen, aber auch mit Säuren und Salzen.

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 (rechtshemiédrische) 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, rechtshemiédrischen 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 Kaseins mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielten Hlasiwetz und Habermann sogar 29% Glutaminsäure.

Die aus Proteinstoffen dargestellte Säure bildet rhombisch-sphenödrisch-hemiédrische 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 Trennungsweise 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
	Mucedin	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.

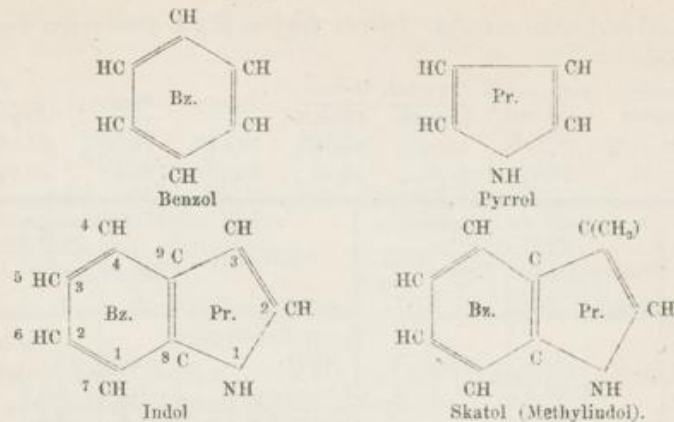
7. Die sonstigen durch Alkalien und Fäulnis aus den Proteinstoffen entstehenden Stickstoffverbindungen.

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 $\text{C}_6\text{H}_4\text{<OH}$, Phenyllessigsäure (α -Toluylsäure) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Paraoxyphenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{<OH}$, Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Paraoxyphenylphenylpropionsäure (Hydroparakumarsäure) $\text{C}_6\text{H}_4\text{<OH}$, Skatolkarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{<C(CH}_3\text{)>C\text{-COOH}$, 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 indoxyl-schwefelsaures 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 $160\text{--}200^\circ$. 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 weisliche 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) Fäulnisbasen, auch Fäulnis- oder Leichenalkaloide, 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 Leichenfäulnis sowohl — daher der Name Ptomaine von *τὸ πτώμα* der Leichnam — als auch bei der freiwilligen Fäulnis 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 Fäulnisbasen leicht mit den Pflanzenalkaloïden (Koniin, Morphin, Delphinin) verwechselt werden können⁶⁾.

Nach dieser Zeit hat man den alkaloïdartigen Verbindungen, welche bei der Fäulnis 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 Fäulnisalkaloïde 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 alkaloides 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 den 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 todten 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 Alkaloïds, 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 Fäulnissalkaloïde. Brugnatelli und Zenoni²⁾, sowie Th. Husemann fanden ein amorphes, in Wasser unlösliches Alkaloïd (Lambroso's Pellagroïn?) im verschimmelten Maismehl; nach Brugnatelli theilt das Alkaloïd alle chemischen und physiologischen Eigenschaften des Strychnins. A. Pochl³⁾ hat ferner bei der Fäulniss des Roggenmehles unter Einwirkung von Mutterkorn Alkaloïde nachgewiesen und ist der Ansicht dass der Ergotismus, jene Kriebelkrankheit, welche durch den Genuss von Mutterkornhaltigem Mehl hervorgerufen wird, in diesen Alkaloïden ihre Ursache hat, weil ihre äusseren Krankheitserscheinungen den durch Fäulnissalkaloïde 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 Fäulnissalkaloïden steht.

Es ist schon oben (S. 46) gesagt, dass die Fäulnissalkaloïde in nahe Beziehung zu den Toxproteosen gebracht werden. In der That haben manche von den pathogenen Bakterien erzeugten Umsetzungsstoffe der Proteïne eine Zusammensetzung, welche der Ptomaine näher steht, als der der Proteïne 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 Pleuritiskranken, ein Ptomain $C_{15}H_{10}N_2O_6$ bei Rotzkrankheit, ein desgleichen $C_9H_9NO_4$ bei Influenzranken. 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:

	Anaërobie		Aërobie	
	Lebendes Protein	Todtes Protein	Lebendes Protein	Todtes Protein
Bakterien-Wachstum .	üppig	spärlich	spärlich	üppig
Toxine	sehr giftig	wenig giftig	wenig	wenig

Bei Aërobie 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).

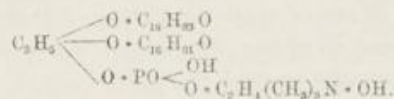
Chodunsky¹⁾ ist der Ansicht, dass die Fäulnissgifte Nitrile sind, die sich aus den Cyanabkömmlingen der Proteinstoffe bilden; so erwies sich das α -Aminopropionitril $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CN}$ als ein heftiges, der Blausäure ähnliches Gift. Diese Ansicht hat aber bis jetzt keine weiteren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

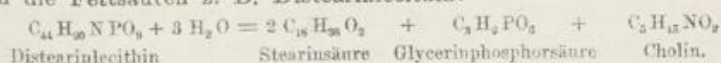
⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 1889, 13, 365 u. Landw. Versuchsstationen 1898, 49, 203. Ich habe vorwiegend nur die in letzterer Quelle angegebenen Zahlen als die richtigeren berücksichtigt.

	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 "

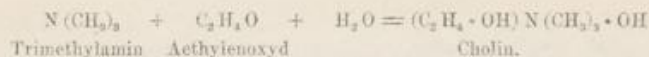
2. **Cholin** (Sinkalin, Bilinearin) $C_5H_{15}NO_2 = C_2H_4 \cdot OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ Trimethyloxyäthylammoniumhydroxyd. Es kommt neben Muskarin im Fliegeschwamm sowie in anderen Schwämmen vor, ferner in 2—3 Tage alten Leichen, in Häringlake, aber besonders nach den Untersuchungen von E. Schulze²⁾ 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, Oxyneurin) $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3 = (\text{HOOC-CH})\text{N(CH}_3)_2\text{-OH}$ 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 $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{--- CO} \\ \text{--- CH} \\ \text{--- N(CH}_3\text{)} \end{array} \end{array}$ 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. Sherman 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 Gold-doppelsalz $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$, 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. Sherman 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-

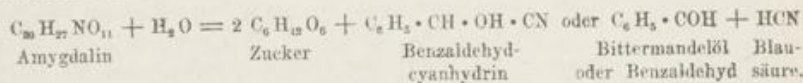
stoffhaltigen Glukosiden haben die folgenden eine Bedeutung für die Nahrungsmittelchemie:

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 glycyphlaeum* vor.

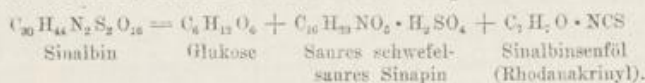
Das Glycyrrhizin verhält sich wie eine dreibasische Säure und wird wie folgt gewonnen:

Zerschnittene russische Süssholzwurzel wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Kochen von Eiweiss befreit, filtrirt, eingeeengt 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.

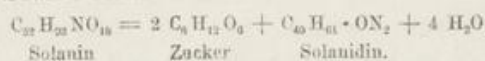
Ueber die Menge des Sinalbins im Senfsamen liegen keine Angaben vor; dagegen wird die Menge des rhodanwasserstoffsäuren Sinapins in den Senfsamen auch in dem schwarzen Senfsamen zu 10—13% angegeben.

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

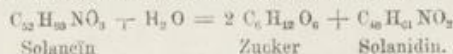
e) Solanin $C_{52}H_{93}NO_{18} + 4\frac{1}{2}H_2O$ ²⁾; es findet sich neben Solanein $C_{52}H_{83}NO_{15}$ in allen Theilen der Kartoffelpflanzen (in den Knollen zu 0,032—0,068%), besonders in den Schalen (0,24%) und Keimen der Kartoffel, ferner in anderen Solanum-Arten.

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.

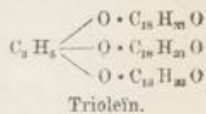
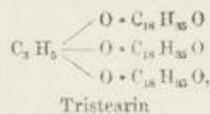
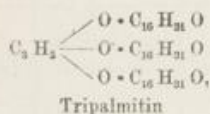
in der Trockensubstanz, E. Schulze und H. Schultze im Rübensaft 0,013—0,285% Salpetersäure und 0,0063—0,0285% Ammoniak; E. Schulze und A. Ulrich in den natürlichen Futterrüben 0,041—0,407% Salpetersäure und 0,005—0,008% Ammoniak. Die Zuckerrüben enthalten nach Zöllner 0,324—0,926% Salpetersäure. Dieselbe 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 Säugethieren 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 Wachsarten 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 Wachsarten dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur oder doch nach dem Erwärmen klebrig.

Die ausser den erwähnten in den Fetten, fetten Oelen und Wachsarten 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.