

75. R. Petri: Zur Chemie des Chondrins.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Durch ältere Untersuchungen (Bödecker, Meissner, de Bary) ist es bekannt, dass bei der Einwirkung gewisser Agentien — Säuren, Alkalien, Fäulniss, Magensaft etc. — auf Chondrin neben anderen Spaltungsprodukten in reichlicher Menge eine Substanz auftritt, welche sich durch ihre grosse Reductionsfähigkeit auszeichnet. Eine genauere Individualisirung resp. Reindarstellung derselben gelang bisher noch nicht. Sie wurde zuerst für eine besondere Zuckerart, „Chondroglukose, gehalten und auch der Nachweis ihrer Vergährbarkeit zu liefern versucht. Später wies von Mering (Diss. inaug. 1873) nach, dass die fragliche Masse keine Zuckerart ist, dagegen wahrscheinlich eine Reihe von bisher noch nicht trennbaren Substanzen enthält. Eine weitere Reinigung, besonders Abscheidung etwa beigemengter Peptone sowie die Darstellung von Krystallen gelang noch nicht. Herr von Mering hatte die Güte, schon vor längerer Zeit mich zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete anzuregen. Im Laufe der Zeit habe ich meine Arbeiten leider öfter unterbrechen resp. aussetzen müssen. Erst neuerdings ist es mir gelungen, die fraglichen Untersuchungen zu einem gewissen Abschlusse zu bringen. Eine ausführliche Darlegung meiner Beobachtungen nebst analytischen Daten gedenke ich demnächst in einer grösseren Arbeit zu veröffentlichen. Vor der Hand möchte ich nur einige Hauptresultate mittheilen.

Zur Darstellung des Chondrins benutzte ich ausschliesslich Trachnalknorpel junger Rinder. Das reine Chondrin, von anhängender Essigsäure sorgfältig befreit, wurde behufs Darstellung der reducirenden Substanz stundenlang der Einwirkung von ganz verdünnter, höchstens einprocentiger Schwefelsäure und von Wasserdampf ausgesetzt. So vermied ich möglichst das Eintreten von tiefer gehenden Zersetzungen, bei denen leicht schwer definirbare, gefärbte Produkte auftreten. Das Einleiten von Wasserdampf wird sistirt, wenn alles Chondrin zersetzt ist. Diese Darstellung der reducirenden Substanz lieferte die reichlichste Ausbeute. In Uebereinstimmung mit den älteren Untersuchungen fand ich, dass durch zweckmässige Einwirkung auch anderer Agentien, wie Alkalien, Erden, Fermente etc. aus dem Chondrin reducirende Körper erhalten werden. Ausserdem beobachtete ich, dass man allein schon durch lang fortgesetzte Einwirkung des Wasserdampfes bei gewöhnlichem Druck aus dem Chondrin reducirende Produkte darstellen kann.

Bei der erwähnten Einwirkung von Schwefelsäure und Wasserdampf auf Chondrin erhielt ich

- 1) Syntoninähnliche Körper,
- 2) Peptone,

3) eine eiweiss- und peptonfreie, krystallisirbare, stickstoffhaltige Substanz. Diese hat den Charakter einer mehrbasischen Säure, vielleicht besteht sie aus zwei sehr ähnlichen Säuren.

Was bisher als reducirendes Spaltungsprodukt des Chondrins beschrieben wurde, enthielt ausser anderen Verunreinigungen im Wesentlichen die unter 2 und 3 genannten Körper. Eine Trennung dieser Substanzen habe ich auf verschiedenen Wegen ermöglicht. Am zweckmässigsten, besonders für die Reindarstellung des sauren Spaltungsproduktes, ist folgendes Verfahren.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure und des Wasserdampfes erhält man nach einiger Zeit eine klare, schwach opalescirende, visköse Flüssigkeit, die je nach den Mengen der angewandten Substanzen mehr oder weniger gefärbt erscheint. Die Schwefelsäure wird durch Neutralisiren mit Bariumcarbonat entfernt. Dabei wird gleichzeitig das gebildete Syntonin mit niedergeschlagen. Das Filtrat enthielt viel Baryt in Lösung, von dem man es durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure reinigt. Die so erhaltene Lösung enthält die reducirende Substanz der Früheren. Sie wird zur Abscheidung der Peptone mit Mercurichlorid gesättigt. Das Filtrat vom Peptonquecksilberniederschlag wird mit Alkohol gefällt. Der mehrfach mit Alkohol gewaschene Niederschlag wird nach Verjagung des Alkohols in Wasser gelöst und das stets darin enthaltene Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die quecksilber- und schwefelwasserstofffreie Lösung wird mit Alkohol gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol entfernt man etwa vorhandene, freie Mineralsäuren, und schliesslich erhält man einen schönen, rein weissen Niederschlag. In diesem eiweiss- und peptonfreien, farblosen Zustande ist das reducirende Spaltungsprodukt des Chondrins bisher noch nicht dargestellt worden. Um es so zu erhalten, ist jedes Eindampfen der in Betracht kommenden Lösungen zu vermeiden.

Die Lösung dieser Substanz in Wasser hat folgende Eigenschaften:

- 1) Sie ist sehr viskös und bildet beim Schütteln einen zähen Schaum, klebt zwischen den Fingern, schmeckt eigenthümlich sauer.
- 2) Sie reagirt stark sauer (freie Mineralsäuren nicht vorhanden).
- 3) Die Lösung ist linksdrehend.

Wird die Lösung in Alkohol gegossen, so entsteht ein äusserst voluminöser, flockiger Niederschlag, der sich gut absetzt. Derselbe besteht mikroskopisch aus scharf contourirten, kleinen Kugeln. Nach längerem Stehen unter Alkohol haftet er am Glase und wird infolge von Wasserentziehung durchsichtig. In diesem Zustande stellt die reducirende Substanz einen amorphen, glashellen, farblosen Körper dar. Beim Stehen an der Luft verdunstet der noch anhängende Alkohol sowie ein Theil des Wassers. Dabei nimmt die ganze Substanz

ein schönes, krystallinisches Gefüge an. Bei schnellem Trocknen ist diese Krystallisation nicht zu erhalten. Ebenso erhielt man schöne Krystalle, wenn man einen Tropfen der wässrigen Lösung unter dem Deckglase auf dem Objectträger langsam verdunsten liess. Die so erhaltenen Krystalle sind rhombische Tafeln, zum Theil feine Nadeln. Wird die saure Lösung der reducirenden Substanz mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem, bis zur Reinheit ausgewaschenem, basisch-kohlensaurem Kupfer in der Siedhitze behandelt, so erhält man zwei Kupferverbindungen. Die eine bleibt mit schön grüner Farbe in Lösung, die andere bildet (neben dem Ueberschuss des Kupfercarbonats) einen schmutzig-blaugrünen, flockigen Niederschlag. Die abfiltrirte, schön grüne Lösung reagirt noch schwach sauer. Durch weiteres Behandeln mit Kupfercarbonat wird sie nicht verändert. Beim langsamen Verdunsten setzen sich aus ihr schöne, mikroskopische Krystalle ab, büschelförmige Nadeln oder rhombische Tafeln, je nach der Behandlung. Die Krystalle sind im Wasser äusserst leicht löslich. Durch Zusatz von Alkali wird die Lösung prachtvoll rothviolett, beim Kochen fällt Oxydul heraus.

Die amorphe, in Wasser fast unlösliche Kupferverbindung, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, löst sich in Säuren mit braun-gelber, in Alkalien mit tief blauvioletter Farbe. Aus letzterer Lösung fällt beim Kochen Oxydul heraus.

Aus den Kupferverbindungen lassen sich die ursprünglichen Säuren wieder regeneriren.

Die wässrige Lösung der aus dem Chondrin abgespaltenen, sauren Substanz zeigt, abgesehen von den schon angegebenen Eigenschaften, folgende charakteristischen Reactionen.

1) Mit Goldchlorid sofort voluminöse, honiggelbe Fällung. Diese besteht aus kleinen Tröpfchen, welche sich wie ein Harz zusammenballen, am Glase haften, und aus denen am Lichte sich Gold abscheidet.

2) Platinchlorid, auch in concentrirter Lösung nach längerem Stehen keine Fällung.

3) Quecksilbersalze (auch Millon's und Nessler's Reagens) keine Fällung. Beim Zusatz von Alkali fällt kein Oxyd heraus, sondern erst nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen erfolgt Reduction zu Quecksilbermetall,

4) Silberlösungen verhalten sich ebenso.

5) Tannin keine Fällung.

6) Bleiacetat Fällung.

7) Alkohol Fällung.

Berlin, den 14. Februar 1879.