

Ganz analog verhält sich Brenztraubensäure.

Ich beabsichtige, die erwähnten Reaktionen eingehend zu untersuchen, ausserdem aber auch auf die übrigen bekannten α -Ketonsäuren, sowie auf die Mesoxalsäure und die von Baeyer und mir¹⁾ beschriebene Chinisatinsäure, als einzige bekannte Diketoncarbonsäure, anzuwenden.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass auch das Isatin, als inneres (Lactim-) Anhydrid der *o*-Amidophenylglyoxylsäure sowohl mit Dimethylanilin als auch mit Phenolen schön krystallisirende Condensationsprodukte liefert. Die ersteren werden durch saure Oxydationsmittel zu blaugrünen, die letzteren durch alkalische Ferricyankaliumlösung zu prachtvoll rothen Farbstoffen oxydirt. Speziell über diese Condensationsprodukte des Isatins wird in nächster Zeit von anderer Seite ausführlich berichtet werden.

München, am 26. März 1885.

195. C. Fr. W. Krukenberg: Ueber das Conchiolin und über das Vorkommen des Chitins bei Cephalopoden.

(Eingegangen am 31. März.)

Die typischen Eigenschaften von Fremy's Conchiolin blieben bislang noch ebenso controvers als die chemische Zusammensetzung des reinen Präparates. Bald wurde dasselbe für identisch mit dem Cornein gehalten, bald für Chitin erklärt, und dass das Conchiolin ein albuminoider Körper sei, wurde erst noch kürzlich von Schmiedeberg hervorgehoben. Die durch eine Keratinsubstanz oder, was — wenn man, wie ich es für rathsam erachte, die Secretbestandtheile von Glykosidnatur (Hyalogene, Hyaline und Verwandte) als besondere Gruppe auffasst — das Nämliche besagt, durch mucinöse Stoffe als Ballen zusammengehaltenen Eierschalen gewisser Molluskenspecies (*Murex trunculus*, *Buccinum undatum*) bieten indess das Produkt in seltener Reinheit, welches zweifellos in weit unreinerer Form zur Aufstellung und Aufrechterhaltung einer, den sogenannten passiven Geweben der Mollusken eigenthümlichen Substanz, des Conchiolins,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2216.

geführt hat. Werden die von den ausschlüpfenden Embryonen leer zurückgelassenen Eierschalenballen mit verdünnter, kalter Salzsäure entkalkt, durch Alkohol und Aether entfettet und durch Pepsinsalzsäure und neutrale Trypsinlösung bei 38° C. von den Eiweisskörpern befreit, so haben die einzelnen Hüllen ihren Zusammenhang unter einander noch keineswegs eingebüsst, denn die sie verkittende Mucinsubstanz wird durch diese Operationen nicht angegriffen; leicht lässt sich dieselbe jedoch durch eine 3- oder 4 tägige Maceration mit 10 bis 20 procentiger Natronlauge vollständig beseitigen, und was alsdann zurückbleibt ist Conchiolin, so rein, wie es wohl nur überhaupt gewonnen werden kann.

In seinen Eigenschaften gleicht das Conchiolin am meisten dem Cornein, dem es auch seiner elementaren Zusammensetzung nach sehr nahe steht. Beide Substanzen sind in Wasser (auch bei Ueberhitzung), Alkohol, Aether, kalter und kochender Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren unlöslich und besitzen auch eine grosse, aber keine absolute Widerstandsfähigkeit gegen Natronlauge; letztere ist um so bedeutender je älter die Gewebssubstanz ist. Cornein wie Conchiolin färben sich bei Einwirkung der Lauge gelb, und eine ähnliche Verfärbung zeigen beide Substanzen in älteren Gewebstheilen, während zum Unterschiede davon das Chitin in allen seinen Vorkommnissen die gleiche weisse Farbe darbietet, nur imprägnirt mit fremdartigen Pigmenten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich aus dem Conchiolin Leucin, niemals Cornikrystallin (Unterschied vom Cornein), und auch Tyrosin, Glycin wie ein, auf alkalische Kupfersulfatlösung bei Siedetemperatur desoxydirend wirkender Körper waren nicht nachzuweisen. Beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure, welche das Conchiolin langsam in Lösung überführt, bildet sich aus diesem kein Glykosamin, sondern, wie es scheint, hauptsächlich ebenfalls nur Leucin. Das Conchiolin giebt keine der für die Eiweisskörper charakteristischen Farbenreactionen; es röthet sich nicht bei anhaltendem Kochen mit Millon's Reagens (Unterschied vom Cornein), bei der Xanthoproteinreaction färbt es sich nur gelb, niemals rothbraun, concentrirte Salzsäure nimmt beim Kochen mit Conchiolin weder eine rothe, noch purpurne oder blauviolette Färbung an, und ebenso versagt die Reaction von Adamkiewicz, welche allerdings auch nur eine beschränkte Anzahl veritabler Eiweissstoffe in prägnanter Weise auszeichnet.

Die Analysen des in beschriebener Weise von der Kittsubstanz u. s. w. gereinigten und bei 128° C. bis zu eingetretener Gewichtsconstanz im Luftbade getrockneten Conchiolins führten zu folgenden Werthen:

Präparat I, dargestellt aus den Eierschalen von *Murex trunculus*.

I. 0.5289 g hinterliessen 0.0018 g Asche = 0.36 pCt.; von den

angewandten Substanzmengen wurden dieselben bei den folgenden Analysen in Abzug gebracht.

II. 0.3436 g lieferten nach dem Schmelzen mit Salpeter und Soda 0.0078 g Baryumsulfat (0.00107 g S) = 0.31 pCt. Schwefel, welche als Verunreinigung zu betrachten sein werden.

III. 0.5102 g gaben 0.9369 g Kohlensäure (0.2555 g C) = 50.78 pCt. Kohlenstoff und 0.3081 g Wasser (0.03423 g H) = 6.71 pCt. Wasserstoff.

IV. 0.5948 g gaben 1.1096 g Kohlensäure (0.30262 g C) = 50.88 pCt. Kohlenstoff und 0.3644 g Wasser (0.04049 g H) = 6.81 pCt. Wasserstoff.

V. 0.4720 g lieferten 71.4 ccm Stickstoff bei 752 mm Barometerstand und 11.4° C. = 0.0840524 g oder 17.88 pCt. Stickstoff.

VI. 0.4896 g lieferten 74 ccm Stickstoff bei 759 mm Barometerstand und 10.2° C. = 0.0871276 g oder 17.79 pCt. Stickstoff.

VII. 0.5305 g lieferten 79.1 ccm Stickstoff bei 755.5 mm Barometerstand und 10° C. = 0.09412935 g oder 17.74 pCt. Stickstoff.

Präparat II von dem nämlichen Objecte.

I. 0.7392 g hinterliessen 0.0026 g Asche = 0.35 pCt., die bei den folgenden Analysen in Abzug gebracht wurden.

II. 0.6068 g gaben 1.1396 g Kohlensäure (0.31080 g C) = 51.22 pCt. Kohlenstoff und 0.3826 g Wasser (0.04251 g H) = 7.01 pCt. Wasserstoff.

III. 0.4651 g gaben 0.8697 g Kohlensäure (0.2372 g C) = 51.00 pCt. Kohlenstoff und 0.2948 g Wasser (0.032755 g H) = 7.04 pCt. Wasserstoff.

IV. 0.5791 g lieferten 88 ccm Stickstoff bei 757 mm Barometerstand und 11.6° C. = 0.1041966 g oder 17.99 pCt. Stickstoff.

Präparat III, dargestellt aus den Eierschalen von *Buccinum undatum*.

I. 0.8275 g hinterliessen 0.0030 g Asche = 0.36 pCt., welche bei den folgenden Analysen in Abrechnung gebracht sind.

II. 0.6392 g gaben 1.1888 g Kohlensäure (0.32421 g C) = 50.72 pCt. Kohlenstoff und 0.3924 g Wasser (0.0436 g H) = 6.82 pCt. Wasserstoff.

III. 0.2944 g lieferten 45.3 ccm Stickstoff bei 743 mm Barometerstand und 11.5° C. = 0.0526554 g oder 17.92 pCt. Stickstoff.

Bei Verwerthung der Analyse von den braunen, durch kochende Kalilauge wenig zu verändernden Häuten in den Austerschalen, welche Schlossberger ausführte (dabei den Stickstoff aber nach Varrentrapp-Will's Methode bestimmte und deshalb um ca. 1 pCt. zu niedrig fand), ergibt sich für das Conchiolin die Formel: $C_{30}H_{48}N_9H_{11}$.

	Be- rechnet	Gefunden für die Eierschalen von					
		Murex trunculus				Bucci- num undatum	braunen Membranen in den Austerschalen (Schloss- berger)
		Präparat I.		Präparat II.			
C ₃₀	50.70	50.78	50.88	51.22	51.00	50.72	50.7
H ₄₈	6.76	6.71	6.81	7.01	7.04	6.82	6.5
N ₉	17.75	17.88	17.74	17.79	17.99	17.92	16.7
O ₁₁	24.79	(24.70)	(24.54)	(23.78)	(23.97)	(24.54)	(26.1)

Es verhält sich demnach das Conchiolin zum Cornein (C₃₀H₄₄N₉O₁₃) wie der Aethylenalkohol zur Oxalsäure, indem im Cornein an Stelle von 2 Sauerstoff-Atomen 4 Wasserstoff-Atome getreten sind. Durch diesen Ersatz ist auch die letzte Eiweissreaktion, welche das Cornein noch giebt, die Millon'sche Probe, unausführbar geworden, und nur die minimalen Indolmengen, welche beim Schmelzen des möglichst gereinigten Conchiolins mit Kali beobachtet werden, lassen vermuthen, dass ein, allen Eiweisskörpern eigenthümlicher Atom-complex auch im Conchiolin erhalten blieb.

Von ganz anderer chemischer Zusammensetzung als die organische Materie, welche sich an dem Aufbau der Schalen und der Eierhüllen bei den Mollusken theilnimmt, erweist sich der Stoff, welcher mit wenig, peptisch leicht verdaubarem Eiweiss untermischt, die Schulpel bei *Loligo vulgaris* bildet und, mit mächtigen Kalkeinlagerungen versehen, die sog. Sepienknochen ausmacht. Diese Substanz verträgt das ganze, für's Chitin gebräuchlich gewordene Reinigungsverfahren und lässt sich auch wie dieses aus der ungefärbten Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser wieder unverändert abscheiden. Das Verhalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, bei Behandlung mit Natron- oder Kalilauge, bei der die Substanz völlig weiss bleibt, lässt ebenfalls den organischen Hauptbestandtheil der Cephalopodenrückenschilder als identisch mit Chitin erscheinen, und wie dieses liefert auch jener beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure reichliche Mengen von Glykosamin. 22.8 g des bei 128° C. getrockneten, reinen Chitins aus den Sepienknochen gaben 19.45 g = 85.3 pCt. salzsaures Glykosamin, welches mit ziemlichem Substanzverluste durch wiederholtes Auflösen und Auswaschen mit Wasser und Alkohol von den humusartigen Beimengungen befreit und vor der Wägung bei 100° C. getrocknet war; ein Theil desselben wurde mittelst schwefelsauren Silbers in die krystallisirte Sulfatverbindung übergeführt.

Dass es sich in diesen Fällen thatsächlich um Chitin handelt, lehren fernerhin folgende analytische Daten; sie wurden an Präparaten gewonnen, welche durch das für's Chitin gebräuchliche Vorgehen gereinigt und bei 128° C. bis zu eingetretener Gewichtsconstanz getrocknet waren.

Präparat I, dargestellt aus den Rückenschulpen von *Loligo vulgaris*.

I. 0.4286 g hinterliessen keine Asche, und 0.5055 g lieferten keine wägbare Menge von Baryumsulfat.

II. 0.4795 g gaben 0.8113 g Kohlensäure (0.22126 g C) = 46.14 pCt. Kohlenstoff und 0.2820 g Wasser (0.03133 g H) = 6.53 pCt. Wasserstoff.

III. 0.6252 g gaben 1.0614 g Kohlensäure (0.28947 g C) = 46.30 pCt. Kohlenstoff und 0.3613 g Wasser (0.04014 g H) = 6.42 pCt. Wasserstoff.

IV. 0.5924 g lieferten 34.7 ccm Stickstoff bei 740.5 mm Barometerstand und 11.4° C. = 0.0402144 g oder 6.81 pCt. Stickstoff.

Präparat II, gleichfalls asche- wie schwefelfrei und von derselben Herkunft.

0.7432 g lieferten 47.6 ccm Stickstoff bei 755 mm Barometerstand und 20° C. = 0.054293 g oder 7.35 pCt. Stickstoff.

Präparat III, dargestellt aus den stark verkalkten Rückenplatten von *Sepia officinalis*.

I. 0.8450 g hinterliessen keine Asche, und 0.5926 g lieferten kein schwefelsaures Baryum.

II. 0.4209 g gaben 0.7187 g Kohlensäure (0.19601 g C) = 46.57 pCt. Kohlenstoff, und 0.2420 g Wasser (0.02689 g H) = 6.39 pCt. Wasserstoff.

III. 0.5106 g lieferten 32.2 ccm Stickstoff bei 751 mm Barometerstand und 12.5° C. = 0.03767 g oder 7.37 pCt. Stickstoff.

Das Vorkommen des Chitins bei Mollusken war oftmals behauptet, doch nicht irgendwie bewiesen. Sein exacter Nachweis bei den Cephalopoden ist biologisch um so werthvoller, als von den Stoffen beschränkterer Verbreitung ausser ihm nur noch das Hämocyanogen auf Crustaceen, Cephalopoden und Repräsentanten einiger anderer Molluskenklassen im Vorkommen beschränkt gefunden wurde, und Anhaltspunkte für eine Verwandtschaft der Cephalopoden und Crustaceen sich aus den Organisationsverhältnissen noch nicht ergaben.

Eine ausführlichere Beschreibung der Eigenschaften und speciell der Zersetzungsprodukte des Conchiolins gedenke ich demnächst in der »Zeitschrift für Biologie« folgen zu lassen.