

# Über die bei der Oxydation von Leim mit Kaliumpermanganat entstehenden Körper und über die Stellung von Leim zu Eiweiss

von

Prof. Richard Maly,  
c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institut der k. k. deutschen Universität in Prag, nach  
gemeinsam mit Karl v. Kutschig angestellten Versuchen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1889.)

Nachdem in früher beschriebenen Versuchen<sup>1</sup> die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Eiweiss studiert worden ist, hat es mich interessirt, einer ganz gleichen Behandlung auch das Glutin (den Leim) zu unterwerfen, namentlich von dem Gesichtspunkte aus, inwieferne die Spaltungsproducte des oxydirten Leims denen des oxydirten Eiweisses ähnlich sind, oder ob und in welchen Punkten sich Unterschiede ergeben würden.

Es war zu erwarten, dass man dadurch neue Aufschlüsse über die Stellung von Eiweiss und Leim zu einander bekäme und darüber, ob im Organismus eine Umwandlung des einen Körpers in den andern anzunehmen oder durch die Differenz der Zersetzungsproducte auszuschliessen ist.

Die ganze Reihe der Operationen wurde desshalb ohne Abweichung so wie früher beim Eiweiss ausgeführt; ich kann gleich von vornherein als Hauptresultat anführen, dass, wenn man Leim mit Kaliumpermanganat intensiv oxydirt und dann das Oxydationsproduct bei hohem Druck mit Ätzbaryt zerlegt, dieselben Zer-

---

<sup>1</sup> Diese Berichte Bd. 91, II. Abth. Feb. 1885 und Bd. 97, Abth. II b, März 1888 — O der. Monatshefte Bd. 6, S. 107 und Bd. 9, S. 255.

setzungsproducte und in ähnlichen Mengenverhältnissen wie beim Eiweiss erhalten werden.

Desshalb kann die Beschreibung des Verfahrens und die Charakterisirung der erhaltenen Körper kurz gehalten werden.

Als Material diente käuflicher Leim; von sechs Handelssorten wurde die beste dadurch ausgewählt, dass untersucht wurde, welche in verdünnter Lösung beim Erkalten die steifste Gallerte gab. Dies betraf die sogenannte französische, durchsichtige, fast farblose Tafeln bildende Gelatine.

Diese Gelatine entfärbt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 150<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ihres Gewichtes an Kaliumpermanganat binnen 3—4 Tagen, 200<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aber nur mehr träge binnen etwa 14 Tagen, womit das Maximum der Oxydation bei Zimmertemperatur erreicht ist.

Es wurden daher 2 *kg* Gelatine in vier Portionen von je 500 *g* in lauem Wasser gelöst, mit je 1000 *gr*  $\text{KMnO}_4$  allmählig versetzt und 14 Tage stehen gelassen. Von allen vier Portionen wurde der Braunsteinschlamm durch Leinwandsäcke colirt, der Rückstand, der viel Organisches enthielt, in flachen Schalen bei 50—60° getrocknet, dann zerrieben und wiederholt mit Wasser extrahirt, Hauptfiltrat und die damit vereinigten eingeengten Waschwässer wurden mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleiessig gefällt. Der weisse Niederschlag wird in der Schraubenpresse abgepresst, mit wenig Wasser zerrührt und wieder zwischen oft gewechseltem Papier staubtrocken gepresst. Das erhaltene kreidigweisse Bleisalz wog von allen vier Portionen also von 2 *kg* Leim lufttrocken 3·4 *kg* und wird im folgenden als Bleifällung bezeichnet.

Das Filtrat der Bleifällung mit essigsauerm Quecksilberoxyd versetzt, gab neuerdings einen weissen massenhaften Niederschlag, der in gleicher Weise abgepresst und ausgesüsst wurde. Er wog circa 2·4 *kg* und wird als Quecksilberfällung bezeichnet.

In beiden Fällungen zusammen ist die ganze Menge des oxydirten Leims enthalten; das Filtrat enthält keine die Biuretreaction gebenden Stoffe mehr und wurde beseitigt.

Beide Fällungen sind dann zerlegt worden, die Bleifällung<sup>1</sup> durch die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure, die Quecksilberfällung durch Schwefelwasserstoff.

---

<sup>1</sup> Enthielt lufttrocken 52·1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Blei.

Die in beiden Fällen erhaltenen Filtrate reagierten intensiv sauer und wurden, um zu sehen, ob sie etwas Krystallinisches enthalten, nach Einengung am lauen Wasserbade bis zum dünnen Syrup während drei Sommermonate stehen gelassen. Es schied sich nichts ab. Zu Reagentien verhielten sich beide Portionen gleich; vor allem gaben sie prachtvolle Biuretreactionen. Millon'sches Reagens gab nichts, auch mit Bleiacetat und Kali trat keine Schwärzung ein. Am Platinblech entwickelten sich stark saure Dämpfe, dann der Geruch nach verbranntem Leim unter Rücklassung stickstoffhaltiger, langsam verbrennlicher Kohle.

Daraus ergab sich, dass man es hier mit sehr hoch zusammengesetzten Säuren zu thun hat, die ganz der Peroxyprotsäure, wie sie aus dem Eiweiss auf gleiche Weise entsteht, entsprechen. Es ist darin noch der Leimcomplex enthalten, was 1. aus dem Eintreten der Biuretreaction, 2. der Bildung der zu beschreibenden Spaltungsproducte hervorgeht. Der Leimcomplex ist aber hoch oxydirt; denn er ist nicht nur eine starke Säure geworden, sondern spaltet auch mit Basen riesige Mengen Oxalsäure leicht ab.

Mit der Beischaffung von analytischem Materiale habe ich mich hier nicht beschäftigt; das hätte nur bei mühevoller tractionirter Behandlung Aussicht auf einigen Erfolg gehabt, und konnte um so mehr entfallen, als wie ich nun zeigen werde, die Zerspaltung mit Baryt dieselben Producte liefert, die bei gleicher Behandlung aus Eiweiss erhalten werden.

### Zersetzung der Säure aus der Bleifällung mit Baryt.

Dieselbe verläuft in zwei Stadien. Es waren dazu verwendet worden 680 g syrpförmige Säure mit 40.6% Trockenrückstand=276 g. Nachdem mit Wasser verdünnt und mit Ätzbaryt alkalisch gemacht war, wurde noch so viel Ätzbaryt hinzugefügt, dass im Ganzen 600 g verbraucht waren. In einer grossen Silberschale am Wasserbade erhitzt, entwickelte sich viel Ammoniak und im Laufe von zwölf Stunden setzte sich ein fast weisses, schweres sandiges Pulver ab, das abfiltrirt und ausgewaschen, sich als Baryumoxalat erwies und 227 g wog. Nur kleine Mengen Baryumcarbonat und Spuren von Baryumphosphat waren ihm beigemischt. Daraus rechnet sich, dass über 30% vom Gewichte der ursprünglichen Substanz an Oxalsäure abgespaltet worden

sind. Weiteres Erhitzen am Wasserbade bewirkte weder Ammoniakbildung noch Abscheidung von Oxalat mehr. Befreit man in diesem Stadium der Baryteinwirkung eine Probe mit Kohlensäure von Ätzbaryt, so gibt das erhaltene Filtrat keine Biuretreaction mehr, sondern statt dessen tritt mit essigsauerm Kupfer dunkel-lasurblaue Färbung auf.

Also in allen Stücken zeigt sich vollkommene Übereinstimmung mit der Peroxyprotsäure aus Eiweiss: Abspalten von  $\text{NH}_3$  und Oxalsäure, Verlust der Biuret- und Auftreten der blauen Kupferreaction.

Um eine vollständige Spaltung (zweites Stadium) zu erreichen, wurde die vom Baryumoxalat getrennte Flüssigkeit nach weiterem Zusatz von Barythydrat in schmiedeeiserne verschraubare Röhren eingeschlossen und steigend von  $120^\circ$ — $190^\circ$  im Ganzen durch etwa 36 Stunden erhitzt.

Die herausgenommene, theerig und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit wird von einem lehmfarbigen, aus kohlen-sauerm Baryt, Eisenoxyd und wenig organischer Substanz bestehenden Niederschlag getrennt und dann der Destillation unterworfen, (*A* = Destillat, *B* = Destillationsrückstand).

*A*. Destillat; wird mit etwas Salzsäure neutralisirt und wieder destillirt (*a* Destillat, *b* Rückstand).

*a* ist farblos, riecht theerartig und enthält von verlässlich nachweisbaren Körpern nur Pyrrol. Flüssigkeit sowohl als der Dampf färben einen salzsauren Fichtenspan kirschroth. Mit wässriger Isatinlösung und verdünnter Schwefelsäure oder Eisessig erwärmt, färbt sich eine Probe des Destillates blau, setzt dunkle Flocken ab, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe auflösen. Sublimat gibt mit einigen Tropfen Destillat einen weissen, amorphen Niederschlag, noch bei grosser Verdünnung. Dies sind die Reactionen des Pyrrols. Hingegen konnte nicht mit Sicherheit auch Indol nachgewiesen werden; die Fichtenspanreaction fällt mit der von Pyrrol zusammen, Salpetersäure erzeugt zwar blutrothe Färbung, aber keinen rothen Niederschlag und salzsaure Pikrinlösung fällte keine rothen Nadeln. Indol war also nur in Spuren oder nicht gebildet worden.

Rückstand *b* enthielt Salmiak, einen braunen amorphen Farbstoff (vielleicht Pyrrolroth) und eine kleine Menge einer in ab-

soluten Alkohol übergehenden salzsauren Base, deren wässrige Lösung Holzpapier orange färbte, was auf die Gegenwart von etwas Anilin hinwies, doch trat die Bildung von Sulfat nicht deutlich ein.

*B.* Der Destillationsrückstand, die Hauptmasse der gebildeten Körper enthaltend, wurde von Ätzbaryt befreit und zur Krystallisation gestellt. Es schied sich bald eine griesige Masse von Leucin ab.

Die dicke, davon mit der Pumpe abgesaugte Mutterlauge wird mit Schwefelsäure genau vom Gesamtbaryt befreit, und vom sauren Filtrat  $\frac{1}{3}$  abdestillirt (*c* = Destillat, *d* = Rückstand).

*c.* Das Destillat reagirt sauer und gibt nach Behandlung mit kohlen-saurem Baryt eine erste, aus kurzen weissen Prismen und lockeren Krusten bestehende Krystallisation (2—3 g) von Baryumacetat (gefunden: 53·55% Ba; berechnet: 53·6%) und eine zweite, viel löslichere, die nach Fettsäure riecht mit 48·7% Ba, was zu Baryumpropionat (= 48·4% Ba) stimmt.

*d.* Der Retorteninhalte wird zuerst mit Äther ausgeschüttelt der Ätherrückstand bildet einen braunen Syrup, in der bald Kryställchen erschienen, die aus heissem Wasser umkrystallisirt weisse platte Nadeln gaben von den Eigenschaften der Benzoesäure. Sie schmolzen bei 119°, und gaben mit Natronkalk erhitzt Benzol.

Die ausgeätherte braune, saure Flüssigkeit, welche keine Biuretreaction gibt, aber Kupferoxyd mit dunkelblauer Farbelöst, erstarrt in der Winterkälte binnen ein paar Tagen zu einem dicken Brei kleiner, fast mikroskopischer Krystalle von der Gestalt von Weberschiffchen. Wird mit der Pumpe abgesaugt und wiegt in wenig feuchtem Zustande 27 g. Nach Entfärbung mit etwas in der Lösung erzeugten Schwefelbleis werden zwei Krystallisationen erhalten, zuerst harte, weisse Krusten, dann eine lockere Krystallmasse. Die eine enthielt C 41·34; H 6·28 und N 9·41%, die andere C 40·43; H 6·43 und N 9·10% was auf Glutaminsäure hinweist, (berechnet: C 40·81; H 6·12 und N 9·53) womit auch anderen Eigenschaften übereinstimmen.

Aus der von der rohen Glutaminsäure abgesaugten Mutterlauge schied sich nichts mehr aus; sie wurde neuerdings mit Ätzbaryt in Eisenröhren auf 200° erhitzt, und dann wie vorher behandelt,

worauf man noch kleine Mengen der schon genannten Körper aber nichts Neues mehr erhielt.

### Zersetzung der organischen Substanz aus der Hg-Fällung mit Baryt.

Die Behandlung war die gleiche wie bei der Bleifällung, aber die Zersetzungsproducte waren etwas verschieden, indem zwar zunächst auch viel Ammoniak und Oxalsäure sich abspalteten, dann Pyrrol nachgewiesen wurde, aber es war in dieser Portion keine Benzoëssäure zu finden und fast keine Glutaminsäure. Unter den flüchtigen Körpern fand sich viel Propionsäure (gefunden 48·65% Ba), unter den nicht flüchtigen eine viel grössere Menge eines leucinartigen Körpers als bei der Verarbeitung der Bleifällung. Nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Alkohol bildete dieser völlig weisse, glänzende Flitter mit 11·21 und 11·19% N, was darauf hinweist, dass wie bei der analogen Eiweisszersetzung ein Gemenge (oder eine Verbindung) von Leucin mit Amidovaleriansäure vorlag, denn der Stickstoffgehalt entsprach dem Mittel beider (berechnet 11·32% N).

Hieran schliesse ich noch die kurze Erwähnung eines Versuches bei dem 250 g reiner Gelatine nicht in der Kälte, sondern in heisser Lösung mit Permanganat oxydirt wurden. Dabei sind auf 250 g Gelatine 1500 g Permanganat verbraucht worden. Das Filtrat von Braunstein ist eingeeengt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und destillirt, hierauf mit Äther ausgeschüttelt worden.

Im Destillat fanden sich Fettsäuren, nach dem Barytgehalt der Krystallisationen vorwiegend Capronsäure. Aus dem Ätherextract krystallisirten Blättchen und grosse harte, weisse Warzen. Beide liessen sich mit Chloroform sehr gut trennen; die Blättchen waren Benzoëssäure (Schmelzpunkt 121°), von der gegen 0·8 g erhalten wurden, die Warzen waren Bernsteinsäure. Die Substanzen der ausgeätherten Flüssigkeit wurden nicht weiter untersucht.

Wenn man die Ergebnisse der Oxydation des Leims mit jenen vergleicht, die bei Oxydation des Eiweisses gewonnen worden sind, so zeigt sich eine grosse, fast völlige Überein-

stimmung. Es entstehen in beiden Fällen zunächst hoch zusammengesetzte, stark saure Körper, die durch Ätzbaryt in zwei Phasen zerfallen: in der ersten Phase massenhafte Abspaltung von Ammoniak und Oxalsäure, in der zweiten vollständige Zersetzung. Dabei ist nur der Ausfall von einem Zersetzungsproduct zu erwähnen, nämlich von dem als isoglycerinsaurem Baryum bezeichneten Körper, der unter den Zerfallproducten vom Eiweiss gefunden, unter denen des Leims vermisst wurde. Aber ich glaube darauf keinen grossen Werth legen zu sollen, denn bei der eingeschlagenen Behandlung lassen sich die Versuchsbedingungen nicht so ganz scharf einhalten und dann repräsentirt die sogenannte Isoglycerinsäure auf keinen Fall eine so charakteristische Gruppe, dass ihr Auftreten oder ihr Wegfall einen erheblichen Unterschied für die Natur der grossen Moleküle Eiweiss und Leim darstellen könnte. Man kann, da alles Übrige parallel verlief, mit weit mehr Recht sagen, dass bei der genannten Art der Zerlegung Eiweiss und Leim sich gleich verhalten.

---

Ich will, hier anschliessend, aus den Untersuchungen früherer Bearbeiter das zusammenstellen, was bei Einwirkung anderer Reagentien sich an Ähnlichkeit oder Verschiedenheit zwischen Eiweiss und Leim ergeben hat.

1. Zu den älteren Arbeiten, die bei gleicher Ausführung auf beide Körper ausgedehnt worden sind, gehören die in Liebig's Laboratorium angestellten Untersuchungen von Adolf Schlieper<sup>1</sup> und von G. Guckelberger.<sup>2</sup> Dieselben haben die flüchtigen Zersetzungsproducte der Eiweisskörper und des Leims dargestellt, die bei Einwirkung von Chromsäure oder bei der von Braunstein und Schwefelsäure gewonnen werden. Es sind dabei nur die überdestillirten Substanzen untersucht worden, die dann in zwei Gruppen getrennt wurden, indem man nach Absättigung des Destillates mit kohlensaurem Kalk erst die neutralen, dann auch die sauren Körper aufsamelte. Von nichtsauren sind mehrere Aldehyde der Fettsäuren und Bittermandelöl, von sauren die flüch-

---

<sup>1</sup> Annal. d. Chemie und Pharm. 59. 1.

<sup>2</sup> Dasselbst 64. 39.

tigen Säuren bis zur Valeriansäure gefunden worden. Chromsäure oder Braunsteinmischung gaben dasselbe Resultat. Schlieper hat Leim, Guckelberger Eiweissstoffe mit Chromsäure oxydirt. Letzterer äussert sich in seiner Zusammenfassung so: „Wenn man die Zersetzungsproducte des Caseïns durch Chromsäure vergleicht mit denen des Leims, wie sie von Schlieper beschrieben worden sind, so findet man eine überraschende Übereinstimmung in den einzelnen Producten. Die Leimsubstanz, die man in Bezug auf ihre chemische Constitution so sehr verschieden von den Blutbestandtheilen und dem Caseïn betrachtet, weil sie in ihrer percentischen Zusammensetzung einige Abweichungen zeigen, tritt hiernach in eine viel nähere Beziehung zu diesen Substanzen, als vielleicht bisher vermuthet worden ist, in eine Beziehung die auf dem Wege der Elementaranalyse unmöglich ermittelt werden kann, wohl aber möchte dies durch gründliches Studium der Zersetzungsproducte dieser Substanzen geschehen können.“

Und weiter: „Vergleicht man die Leimsubstanz in Bezug auf ihren Stickstoffgehalt mit den Blutbestandtheilen und dem Caseïn, so zeigt sich, dass sie dem Fibrin ebenso nahe steht, als das Fibrin dem Albumin oder Käsestoff, so dass es scheinen möchte, als bilde das Fibrin gleichsam ein Übergangsglied von Albumin oder Caseïn zur Leimsubstanz. Diese Meinung gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Zersetzungsproducte, welche diese Substanzen durch Braunstein oder Chromsäure liefern, nicht allein nach Qualität, sondern auch den Quantitäten nach vergleicht, in denen die einzelnen Producte von den erwähnten vier Substanzen erhalten werden.“

2. Eine andere Parallelreihe von Versuchen mit Leim und Eiweiss ist jene, die Nencki <sup>1</sup> in seiner berühmten Arbeit „Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas“ niedergelegt hat. Es ist verständlich, dass bei einer durch Organismen eingeleiteten Zersetzung die Zersetzungsproducte in weit weniger gleichförmiger Weise auftreten werden, als bei Einwirkung eines anorganischen Mittels, und dass Einsaatverhältnisse, Temperatur und Dauer mächtigen Einfluss haben

---

<sup>1</sup> Festschrift, Bern 1876. Im Commissionsverlag der J. Dalp'schen Buchhandlung.



werden. Nichtsdestoweniger zeigt sich, dass, wenn man aus Nencki's Versuchen solche von gleich langer Dauer auswählt, die quantitativ bestimmten Zerfallproducte in sehr ähnlichen Mengenverhältnisse erscheinen. Z. B. lieferten nach je viertägiger Pankreasfäulniss:

Gelatine	Eiweiss
9·5 % Ammoniak,	9·6 % Ammoniak,
24·2 „ flüchtige Fettsäuren,	26·9 „ flüchtige Fettsäuren,
12·2 „ Glycocol,	5·5 „ Leucin,
6·5 „ Kohlensäure,	6·9 „ Kohlensäure.

Hingegen bildete sich bei der Gelatinefäulniss weder Tyrosin noch Indol, und besonders das Nichtauftreten des letzteren hebt Nencki hervor,<sup>1</sup> constatirt aber dann gewissermassen als Ersatz dafür die Auffindung einer sehr wahrscheinlich aromatischen flüchtigen Base der Formel  $C_8H_{11}N$ , deren Platinsalz analysirt wurde. Ich komme auf diesen Punkt, das Nichtauftreten von Tyrosin und Indol, worin allein eine Differenz zwischen Eiweiss und Leim sich zeigt, noch später zurück.

3. Eine wichtige Arbeit über die Zersetzungsproducte des Eiweisses ist die ausführliche Untersuchung von Schützenberger,<sup>2</sup> welcher auf Eiweisskörper bei hohem Druck überschüssigen Ätzbaryt einwirken liess, dabei quantitativ die von Ammoniak, Oxalsäure, Kohlensäure und Essigsäure gebildeten Mengen bestimmte und dann die im „résidu fixe“ vorkommenden Amidsäuren näher untersuchte. Zusammen mit A. Bourgois<sup>3</sup> unterwarf dann Schützenberger das Glutin (und Chondrin) der gleichen Behandlung, wobei sie fanden, dass die sich bildenden Mengen von Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure, bei den Leimkörpern sowohl, wie bei den Eiweissstoffen gleich sind und etwa den bei Hydratation eines Gemenges von Harnstoff und Oxamid sich ergebenden Verhältnissen entsprechen. Ebenso zeigte das Amidsäurengemenge sowohl aus Eiweiss wie aus Glutin ein Atomverhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff

<sup>1</sup> L. c. S. 29.

<sup>2</sup> Bullet. de la Société chim. T. 23 und T. 24 nach Jahresber. f. Thierchemie 5. S. 290.

<sup>3</sup> Compt. rend. 82, S. 262 und Jahresber. d. Thierchemie 6, S. 29.

wie 2 : 1 und von Stickstoff zu Sauerstoff ungefähr wie 1 : 2 wo nach es etwa zu gleichen Theilen aus Verbindung der Reihen  $C_nH_{2n} + {}^1NO_2$  (Leucine) und  $C_nH_{2n} - {}^1NO_2$  (Leucefine), besteht. Überhaupt zeigte sich die Elementar-Zusammensetzung des Amid-säuregemenges bei den einzelnen Versuchen auffallend constant, nur war das bei Eiweiss, Casein etc. erhaltene Amidgemenge durchschnittlich ein wenig C reicher und O ärmer als jenes von den Leimkörpern, etwa in dem Verhältniss als von vornherein das Eiweiss C reicher und O ärmer gegen Glutin ist.

Der einzige Unterschied, der auch bei diesen umfassenden Untersuchungen zwischen Leim und den Eiweisskörpern sich ergab, war der, dass das Amidgemenge von Leim frei von Tyrosin war, während das aus Eiweiss Tyrosin enthielt aber allerdings in wechselnden Verhältnissen. Denn während aus Casein 4% Tyrosin erhalten wurden, gab Eiweiss nur wenig über 2% und Fibrin stand in der Mitte. Schützenberger glaubte sogar, dass, da dass Tyrosin nur in geringer und wechselnder Menge in den Eiweisskörpern enthalten sei, seine Anwesenheit bei der Frage nach der Constitution dieser Körper vernachlässiget werden dürfe.

4. Endlich sind noch von Paralleluntersuchungen anzuführen jene, die durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure und Zinnchlorid Hlasiwetz<sup>1</sup> am Casein und Horbaczewsky<sup>2</sup> an Albuminoiden (Leim etc.) ausgeführt hat. Am Casein sind dabei erhalten worden viel Glutaminsäure, dann Leucin, Tyrosin Asparaginsäure und Ammoniak, während Horbaczewski aus Leim Glutaminsäure, Leucin, Glycocoll und Ammoniak erhielt ohne Asparaginsäure, bezüglich welcher eine Ergänzung von Gäthgens<sup>3</sup> vorliegt, der aus Leim bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure auch Asparaginsäure erhielt. So bleibt wiedernur als Differenz der Ausfall vom Tyrosin beim Leim über.

Fasst man alle diese von verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen, bei denen allerdings das Ziel nicht das war, die Zersetzungsproducte vom Eiweiss mit denen vom Leim zu vergleichen zusammen, so ergibt sich neben vielfachen, zum Theile

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 169, S. 150.

<sup>2</sup> Diese Berichte, Bd. 80. II. Abth.

<sup>3</sup> Jahresber. s. Thierchemie, Bd. 7, S. 39.

quantitativ hervortretenden Ähnlichkeiten nur der wichtigere und constante Unterschied, dass Tyrosin und Indol nur aus Eiweiss, nicht aus Leim erhalten werden. In diesen Unterschied, namentlich bezüglich des länger bekannten Tyrosins, hat man sich so hineingedacht, dass man kurzweg ihn dahin verallgemeinert hat, der Leim unterscheide sich von den Eiweisskörpern dadurch, dass ihm aromatische Gruppen fehlen.

Wie falsch diese übliche Auffassung ist, ergibt sich aus meinen oben beschriebenen Versuchen, nach welchen in der Kälte oxydirter Leim bei der Einwirkung von Baryt Benzoësäure gibt, kochende Permanganatlösung aber direct diese Säure daraus erzeugt. Übrigens ist der Fund nicht neu, denn schon Ad. Schlieper<sup>1</sup> und G. Guckelberger<sup>2</sup> haben Benzoësäure und Bittermandelöl aus Leim bei der Oxydation erhalten, aber die Thatsache ist den Zeitgenossen völlig abhanden gekommen, wofür ich folgende zwei der erfahrensten Gewährsmänner anführen will.

E. Drechsel theilt in seiner Monographie der „Eiweisskörper“<sup>3</sup> die thierischen Eiweissstoffe in zwei Gruppen: „A. Albuminoide; geben bei der Zersetzung aromatische Producte (Tyrosin, Indol, Phenol). B. Glutinoide; Eiweisskörper, welche bei der Spaltung keine aromatischen Producte liefern.“

Und G. Bunge<sup>4</sup> sagt: „Thatsächlich wissen wir, dass die kohlenstoffreichen Benzolkerne, welche in Form von Tyrosin und anderen Verbindungen aus dem Zerfall der Eiweisskörper hervorgehen, in den leimartigen Substanzen bereits fehlen.“ Und dann: „Das Fehlen der aromatischen Verbindungen ist der Grund dafür, dass die Leimstoffe die allen Eiweissstoffen gemeinsame Millon'sche Reaction nicht geben.“

Wenn der Unterschied vom einseitigen Fehlen der aromatischen Gruppen völlig fallen zu lassen ist,<sup>5</sup> so ist doch thatsächlich die Form verschieden, in der bei gewissen Zersetzungen

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> Ladenburg's Handwörterbuch 3. Chemie, 3. Bd., S. 551 und 572.

<sup>4</sup> Lehrbuch d. physiol. und pathol. Chemie, Leipzig, F. C. Vogel 1887, S. 60.

<sup>5</sup> Ich habe eine ganze Eprouvette voll Benzoësäure aus Leim.

diese Gruppen austreten; sie thun es beim Leim nicht in Form von Indol oder Tyrosin.

Ich kann aber Material dafür beibringen, dass der Ausfall der genannten beiden Substanzen beim Leim keinen constitutionellen Unterschied zwischen Eiweiss und Leim darzustellen scheint.

Der Unterschied wird zunächst bezüglich des Tyrosins verückt, wenn man die Oxyprotsulfonsäure mit in Betracht zieht, die bei Überdruck mit Baryt behandelt kein Tyrosin gibt,<sup>1</sup> während Eiweiss gleich behandelt solches liefert,<sup>2</sup> trotzdem Peroxyprotsulfonsäure ein sehr wenig verändertes Eiweiss ist bei dessen Bildung aus Eiweiss eine aromatische Gruppe überhaupt nicht ausgetreten, sondern nur 3 Percent Sauerstoff eingetreten sind. Die Oxyprotsulfonsäure ist lediglich oxydirtes sonst completes Eiweiss, und die für das riesige Eiweissmolekül geringfügige Veränderung bewirkt, dass aus ihr kein Tyrosin mehr entsteht, obwohl aromatische Gruppen darin noch enthalten sind, die man aber nur als Benzoësäure herausbekommt.

Der Leim verhält sich schon im nicht oxydirten Zustande so, wie Eiweiss im wenig oxydirten; wollte man in der Bildung von Tyrosin aus Eiweiss und der Nichtbildung aus Leim die Begründung für verschiedene Gruppen in beiden Körpern finden, so müsste man auch die gleiche Verschiedenheit zwischen Eiweiss und seinem nächsten Abkömmling der Oxyprotsulfonsäure annehmen, woran nicht zu denken ist.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung l. c. eine vorläufige theoretische Erklärung dafür zu geben versucht, wie es kommen könne, dass die Peroxyprotsäure kein Tyrosin mehr liefert. Thatächlich ist, dass Leim sich so verhält, wie oxydirtes Eiweiss.

Dasselbe gilt auch bezüglich des Indols; Eiweiss liefert es, Leim liefert es nicht, und oxydirtes Eiweiss liefert es auch nicht. Ich habe schon in meiner ersten Abhandlung einen vergleichenden Fäulnissversuch mit Eiweiss und Oxyprotsulfonsäure beschrieben, nach Art der von Nencki angestellten Fäulnissversuche mit Pankreas. Dort heisst es: Im Destillate vom gefaulten Eiweiss

---

<sup>1</sup> Maly, Diese Berichte 91. II. Abth., Feb. 1885.

<sup>2</sup> Schützenberger. 1 c.

waren mit Bromwasser und Millon'schem Reagens intensive Reactionen auf Phenol und mit salpetriger Salpetersäure starke, rothe Fällung von salpetersaurem Nitrosoindol zu erhalten; im Destillate von gefaulter Oxyprotosulfonsäure war keine Spur von beiden. Das Auftreten von Indol ist daher gleichfalls nichts, was den Leim von den sogenannten Eiweisskörpern specifisch unterscheidet, weil Eiweiss vorher mässig oxydirt auch kein Indol mehr gibt.

Alle vorstehenden Erörterungen summirend, möchte ich sagen: aus den bei den verschiedensten Einwirkungen erhaltenen Zersetzungsproducten lässt sich kein wichtiger und bestimmt fassbarer Unterschied zwischen Eiweiss im engeren Sinne und Leim herausfinden. Der Leim ist so gut ein Eiweiss- (oder Proteinkörper) wie Fibrin oder Casein. Eine Gruppierung in eigentliche Eiweisstoffe und Albuminoide hat keine Berechtigung; die Oxyprotosulfonsäure bildet die deutlichste Brücke. Die Eigenschaft Gallerten zu bilden, kommt mehreren Gliedern zu; der geringe Schwefelgehalt und die Eigenschaft mit alkalischer Bleilösung kein Schwefelblei zu liefern kommt neben dem Leim auch dem Legumin zu.

---