

# Beiträge zur Kenntniss der Albumosen

(III. Mittheilung)

von

**Hugo Schrötter.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1896.)

Nach der wohl von den meisten neueren Forschern acceptirten Ansicht soll die Bildung der Albumosen und Peptone aus dem Eiweiss eine hydrolytische Spaltung sein.<sup>1</sup> Als chemische Stütze für diese Ansicht werden eigentlich nur zwei Beobachtungen aufgeführt, von denen die eine von Henninger,<sup>2</sup> die andere von Hofmeister<sup>3</sup> herrührt. Letzterer erhitzte Fibrinpepton durch einige Zeit auf 160—170°, wobei es sich unter Bräunung und Entwicklung alkalischer Dämpfe zum Theil in eiweissähnliche Substanz verwandelte, die in kaltem Wasser unlöslich war und einige Reactionen des Proteins gab.

Die chemische Beweiskraft dieser Beobachtung, die doch auf einem mehr als energischen Eingriff in das so complicirt zusammengesetzte Peptonmolekül basirt, dürfte wohl nicht hoch zu veranschlagen sein, sondern war nur als Bestätigung der von Henninger veröffentlichten Beobachtung willkommen. Es bleibt also nur diese übrig. Henninger studirte unter anderen, während seiner Untersuchungen über die Peptone (*loc. cit.*), die Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Wärme auf Pepton

---

<sup>1</sup> Vergl. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, III. Auflage, S. 34.

<sup>2</sup> De la Nature et du Role physiologique de Peptones par Dr. A. Henninger, Paris Librairie Savy, Paris, 1876 und *Compt. rendus*, Tome 86.

<sup>3</sup> *Zeitschrift für physiol. Chemie*, 2, 206.

und erhielt dabei eine Substanz, die nach seiner Ansicht sämtliche Reactionen des Syntonins zeigt, nur unterscheidet sie sich von diesem dadurch, dass die kalische Fällung sich im Überschusse löst, aber aus dieser Lösung die Substanz durch Essigsäure nicht wieder gefällt werden kann. Wenn man nun gemäss dieser Beobachtung mit Henninger annimmt, dass sich ein syntoninähnlicher Körper gebildet hat, so könnte das Anhydrid nur wasserentziehend gewirkt haben, und es wäre der Schritt vom Pepton zum Eiweiss zurück unter Wasseraustritt gemacht und umgekehrt die Ansicht über die Peptonbildung aus dem Eiweiss durch Wasseraufnahme chemisch gerechtfertigt.

Ich habe nun genau nach den Angaben Henninger's die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die von mir dargestellten Albumosen,<sup>1</sup> respective deren Chlorhydrate wie auch auf die Paal'schen Peptonchlorhydrate<sup>2</sup> untersucht und dabei gefunden, dass die echten Peptone zwar nicht, wohl aber die Albumosen bei dieser Einwirkung ein Product lieferten, das sich genau wie das von Henninger erhaltene verhielt, dass dasselbe aber keinesfalls als regenerirtes Eiweiss anzusprechen ist, sondern nichts Anderes als ein Acetylproduct der Albumosen ist und deshalb auch alle darauf basirten Schlussfolgerungen Henninger's, wie auch der oben erwähnte chemische Beweis für die Peptonbildung aus Eiweiss durch Wasseraufnahme hinfällig geworden ist.

#### **Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Peptonchlorhydrat nach Paal.**

Es wurden genau nach Henninger's Angabe 5 g trockenes Peptonchlorhydrat einmal mit 12, ein zweitesmal mit 15 g Essigsäureanhydrid durch 1 Stunde erhitzt, dann im Glycerinbad in vacuo der grösste Theil des Anhydrids abdestillirt und der Kolbeninhalt mit lauem Wasser aufgenommen, wobei sich

---

<sup>1</sup> Beiträge zur Kenntniss der Albumosen, I. und II. Mittheilung. Monatshefte für Chemie, XIV, 612 und XVI, 609.

<sup>2</sup> Ber. der deutschen chem. Gesellsch. XXV, 1202 und XXVII, 1826.

das einamal Alles klar löste, das anderemal sich ein Theil als schwarze Schmiere absetzte, von der abgogossen wurde. Ausserdem war auch ein intensiver, sehr unangenehmer Geruch bemerkbar, der auf tieferegreifende Zersetzung schliessen liess. Die klare Lösung wurde nun so lange dialysirt, bis das Aussenwasser nicht mehr sauer reagirte. Der Dialysatorinhalt, der etwas getrübt war, schied aber, entgegengesetzt den Angaben Henninger's beim Kochen keinen unlöslichen Körper ab, wurde mit Sodalösung oder mit einem Tropfen Salpetersäure nicht gefällt, gab ebenfalls keine Fällung mit Ferrocyanalium und Essigsäure und endlich auch keine Biuretreaction. In vacuo zur Trockene gebracht, war der Rückstand leicht und vollständig in Alkohol löslich. Demgemäss zersetzt sich das Pepton bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids scheinbar vollkommen in nicht weiter untersuchte Producte.

#### **Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Albumosenchlorhydrate, bereitet durch Einwirkung von HCl und Alkohol auf Pepton Witte.**

Ich will, ehe ich meine Versuche beschreibe, die Angaben Henninger's detaillirter anführen, um meine Resultate besser vergleichen zu können. Henninger erhitzte 10 Theile trockenes Pepton mit 25 Theilen Essigsäureanhydrid durch etwa 1 Stunde auf 80°, wobei sich die Masse braun färbt, und destillirt dann einen Theil des Anhydrids in vacuo ab. Der Rückstand wird dann mit warmem Wasser versetzt, das den grössten Theil löst. Die Lösung wird, da sie nicht filtrirt werden kann, absitzen gelassen und die klare Flüssigkeit dialysirt, bis das Aussenwasser nicht mehr deutlich sauer reagirte. Die Lösung zeigt dann folgende charakteristische Reactionen: Sie coagulirt in der Hitze und bildet einen in wenig Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, der sich im Überschusse löst. Mit Ferrocyanalium und Essigsäure entsteht Fällung, mit Ätzkali ein Niederschlag, der sich im Überschusse löst, mit Normalsalzen Fällung. Von dem Syntonin unterscheidet sich der Körper dadurch, dass die durch Alkaliüberschuss bewirkte Lösung durch Essigsäure nicht mehr gefällt wird. Analog diesen Angaben habe ich 25 g

des rohen, alkohollöslichen Albumosenchlorhydrats<sup>1</sup> mit 70 g Essigsäureanhydrid durch 1 Stunde am Wasserbad erhitzt, dann über Nacht stehen gelassen und hierauf das Anhydrid in vacuo im Glycerinbade grösstentheils abdestillirt. Der dunkelgefärbte schmierige Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und die so erzielte trübe Lösung dialysirt, bis das Aussenwasser nicht mehr deutlich sauer reagirte, was eine ziemliche Zeit in Anspruch nahm. Eine deutliche Grenze war zwar nicht zu erreichen, obwohl bei einem Versuch durch 6 Wochen das Wasser immer gewechselt wurde, da immer kleine Mengen Albumosen durch die Membran gingen. Die Lösung hatte sich unter Abscheidung einer geringen Menge eines festen Körpers getrübt und wurde anfangs von demselben durch Filtration getrennt; als sich aber im Verlaufe der Untersuchung herausstellte, dass derselbe von dem gelösten nicht verschieden war, wurde die trübe Lösung weiter verarbeitet. Die dialysirte Lösung zeigte nun genau die Eigenschaften, die Henninger angibt, sie trübt sich beim Kochen und scheidet bei Zusatz eines Tropfens Salpetersäure eine starke flockige Fällung ab, die sich im Überschusse löst. Auch mit Ätzkali entsteht ein im Überschusse löslicher Niederschlag; aus der stark kalischen Lösung fällt Essigsäure, besonders nach längerem Stehen derselben, so viel wie nichts mehr; mit Ferrocyanium und Essigsäure, wie auch mit Normalsalzen ein deutlicher Niederschlag. Diesbezüglich kann ich also betreffs der Albumosen die Angaben Henninger's vollinhaltlich bestätigen. Dass aber Henninger's Folgerung, es läge ein Eiweisskörper vor, nicht zutrifft, wurde mir sofort klar, als es sich zeigte, dass der durch die erwähnten Reagentien gefällte Körper zwar in Wasser unlöslich war, sich aber leicht und vollständig in 95procentigem, ja auch in warmem absoluten Alkohol löste. Ja derselbe war auch bedeutend leichter löslich als die verwendeten Albumosenchlorhydrate und schied beim Erkalten einen Theil krystallinisch ab; auch die oben

---

<sup>1</sup> Dasselbe ist, wie ich in der letzten Mittheilung loc. cit. nachgewiesen habe, ein Gemenge von mindestens zwei Albumosen, einer schwefelreicheren und einer schwefelärmeren.

erwähnten Fällungen zeigten sich nicht, wenn Alkohol zugesetzt wurde. An ein Eiweiss war daher nicht mehr zu denken.

Zur Isolirung des Reactionsproductes behufs näherer Untersuchung wurde die Lösung tropfenweise mit Sodalösung genau neutralisirt und dann Chlornatrium in grossem Überschusse zugesetzt, wobei sich das Reactionsproduct als Schmiere am Boden des Kolbens absetzte. Die Flüssigkeit konnte nun leicht abgegossen und der Bodensatz, der im Wasser unlöslich war, durch öfteres Waschen mit demselben von Kochsalz befreit werden. Sowohl die abgegossene Flüssigkeit, wie das Aussenwasser des Dyalisators enthielten recht beträchtliche Mengen organischer Substanz in Lösung, die auch durch schwefelsaures Ammon theilweise abgeschieden werden konnten, sich aber wie unveränderte Albumosen verhielten und abgeschieden in Wasser leicht löslich waren, weshalb sie nicht weiter untersucht wurden.

Das in Wasser unlösliche Reactionsproduct wurde zuerst zur Reinigung in 95procentigem Alkohol, worin es sich schon in der Kälte löste, gelöst und dann mit Äther gefällt, hierauf in möglichst wenig siedendem absoluten Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schied sich beim Erkalten ein Theil deutlich krystallinisch in mikroskopischen durchscheinenden Blättchen ab, von denen abfiltrirt wurde. Aus der Lösung wurde der Rest durch Äther in Flocken, die unter dem Mikroskop ebenfalls krystallinische Structur zeigten, gefällt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren, respective Umfällen aus demselben Lösungsmittel wurden die Körper noch gereinigt. Leider sind die Ausbeuten recht schlechte und konnte ich dieselben trotz mehrerer Versuche nicht heben. Ich erhielt im Mittel aus 25 g rohen Albumosenchlorhydraten von dem aus absolutem Alkohol krystallisirten Körper 1·3 g, von dem aus der absolutalkoholischen Lösung mit Äther gefällten 1·6 g. Für die chemische Natur dieser beiden Körper waren schliesslich folgende Versuche entscheidend. Beide Körper geben mit verdünnter Schwefelsäure unter Rückfluss längere Zeit gekocht und schliesslich mit Wasserdampf destillirt, ein saures Destillat, das sämtliche Reactionen der Essigsäure zeigte, wie die Reaction mit Eisenchlorid und das charakteristische Silbersalz (vergl. unten

die Analyse desselben). Sie sind deshalb unzweifelhaft als Acetylproducte, und zwar, wie die Analysen zeigen werden, als Acetylproducte der von mir (vergl. II. Mittheilung) aus den angewandten Albumosenchlorhydraten isolirten schwefelreicheren und schwefelärmeren Albumosen zu betrachten. Auch die Angabe Henninger's, dass der im Alkaliüberschusse gelöste Körper daraus nicht mehr fällbar ist, stimmt damit überein, da dadurch der Essigäther verseift wurde.

Die zwei Körper gaben bei der Analyse folgende Zahlen, berechnet für aschefreie Körper.

I. Aus absolutem Alkohol beim Erkalten auskrystallisirender Körper.

Asche 1·3%

C = 53·2    H = 8·9    N = 14·7    S = 0·75

Essigsäure = 16·3<sup>1</sup>

= 16·1

Silbersalz hinterliess beim Glühen 63·9% Ag

Berechnet für Essigsäures Silber 64·6% Ag

II. Aus absolutalkoholischer Lösung durch Äther gefällter Körper.

Asche 5·6%

C = 55·4%    H = 16·4%    N = 15·2%    S = 1·3%

Essigsäure = 16·4

= 14·9

Silbersalz hinterliess beim Glühen 64·2% Ag

Berechnet für Essigsäures Silber 64·6% Ag

Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass die verseiften Acetylproducte noch sämmtliche Reactionen der Albumosen gaben. Leider waren die Mengen für die analytische Feststellung ihrer Zusammensetzung zu gering.

Aus den vorliegenden analytischen Ergebnissen, hauptsächlich der Essigsäurebestimmung, wie auch den erwähnten

---

<sup>1</sup> Dieselbe wurde durch Kochen mit verdünnt. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Titration des Wasserdampfdestillates mit  $\frac{1}{10}$ -norm. KOH ausgeführt.

Reactionen ergibt sich wohl mit Sicherheit, dass das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Albumosen entstehende Product nicht nach Henninger als albuminoide Substanz, die dem Syntonin nahesteht, sondern als Essigsäureäther der Albumosen anzusprechen ist. Ausserdem geben die Analysen auch eine erfreuliche Bestätigung für die von mir in meiner II. Mittheilung aufgestellte Behauptung, dass in den Albumosenchlorhydraten ein Gemenge einer schwefelreicheren und einer schwefelärmeren Albumose vorliegt.

Die Versuchung lag nahe, schon jetzt aus den Analysen Zahlen der freien Albumosen, deren Chlorhydrate und der Acetylproducte zur Berechnung und Aufstellung einer Formel der Albumosen zu schreiten, und ich habe deshalb auch die Chlorhydrate durch absoluten Alkohol in ein schwefelreiches und ein schwefelarmes geschieden und durchanalysirt, bin aber schliesslich zur Überzeugung gekommen, dass das analytische Material denn doch noch zu dürftig ist, und dass mindestens noch die Analysenzahlen eines zweiten Äthers, eventuell eines Benzoessäureäthers und der verseiften Producte in Berechnung zu ziehen sind, ehe man bei einem so hochmolecularen Körper zur Aufstellung einer Formel schreiten kann. Die analytischen Daten nach dieser Richtung zu ergänzen und dadurch dieses Ziel zu erreichen, wird auch meine nächste Aufgabe sein, wenn auch die Materialbeschaffung sich recht langwierig gestalten wird.

---