

UEBER
EINIGE SPALTUNGSPRODUCTE
DER
EIWEISSKOERPER:
BLUTEIWEISS, CASEIN
UND HORN.

~~~~~  
PROMOTIONS-SCHRIFT

VON  
SIEGFRIED KOHN.

—————  
NEISSE.

DRUCK VON F. HUCH'S BUCHDRUCKEREI.  
1876.



Seinen

**THEUREN ELTERN**

in

tiefer Dankbarkeit

gewidmet

vom

**V**ERFASSER.





## Druckfehler-Berichtigung.

|       |    |       |    |                                                                                                                     |
|-------|----|-------|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Seite | 6  | Zeile | 1  | von unten ist nach dem Worte Oxydation ein Komma zu setzen.                                                         |
| „     | 7  | „     | 2  | von unten zu lesen „Ammoniak“; anstatt Amoniak.                                                                     |
| „     | 8  | „     | 4  | von unten zu lesen „Zinnchlorid“, anstatt Zinnchlorüd.                                                              |
| „     | 11 | „     | 14 | von oben ist nach werden ein Komma zu setzen.                                                                       |
| „     | 11 | „     | 17 | von oben zu lesen „man“ anstatt mann.                                                                               |
| „     | 12 | „     | 6  | von oben zu lesen „nur“ anstatt mit.                                                                                |
| „     | 18 | „     | 2  | von oben zu lesen „zusammengesetzt“ anstatt zusammengesetzt.                                                        |
| „     | 23 | „     | 9  | von unten zu lesen „Componenten“ anstatt Componentea.                                                               |
| „     | 33 | „     | 8  | von oben zu lesen „ $C_{16} H_{25} N_4 O_5$ “ anstatt $C_9 H_{26} N_4 O_5$ .                                        |
| „     | 33 |       |    | Die Addition der einzelnen Bestandtheile der wasserfreien gebromten Säure ergiebt „ $C_{15} H_{27} Br_2 N_3 O_8$ .“ |
| „     | 33 | „     | 16 | von oben, zu lesen „ergaben“ anstatt ergeben.                                                                       |
| „     | 34 | „     | 17 | von oben zu lesen „ $C_6 H_{12} Br NO_2 + O$ “ anstatt = O.                                                         |
| „     | 34 | „     | 3  | von unten „Bromoxyleucin“ anstatt Bromdioxyleucin.                                                                  |
| „     | 34 | „     | 1  | von unten zu lesen „ $C_{15} H_{27} Br_2 N_3 O_7$ “ anstatt $C_{15} H_{27} Br N_3 O_8$ .                            |
| „     | 36 | „     | 13 | von oben zu lesen „Cyan“ anstatt Byan.                                                                              |
| „     | 38 | „     | 10 | von unten zu lesen „unterwarf“ anstatt unterwaf.                                                                    |
| „     | 42 | „     | 4  | von unten zu lesen „Amidovalerians.“ anstatt Amidvalerians.                                                         |
| „     | 42 | „     | 12 | von oben zu lesen „und“ anstatt aus.                                                                                |



Bei der grossen Wichtigkeit, die die Eiweisskörper für die ganze organische Welt besitzen, sind wir bis jetzt noch in ziemlicher Unkenntniss über die wahre Constitution dieser Körper, über die Entstehung derselben und über die Veränderungen, die sie im Organismus erleiden. Während wir mit Hülfe der Chemie bereits im Stande sind, über die Entstehung von Fetten, Alkoholen, organischen Säuren, ja selbst Kohlehydraten im Organismus und über den Uebergang des einen Körpers in den anderen einigen Aufschluss zu geben, sind wir bezüglich der Eiweisskörper noch rathlos.

„Wir halten es für eine Wahrheit, sagt Liebig in seinen chemischen Briefen, welche keines besonderen Beweises bedarf, dass aus dem Albumin Leims substanz und Choleinsäure, sowie Blutfibrin, dass aus Leims substanz und Chondrin Harnsäure und Harnstoff entstehen; die Formeln drücken nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen aus, in welchen Verhältnissen dies geschehen kann, nicht in welchen es wirklich geschieht. Darin liegt das Hypothetische dieser Formeln, dass wir für die Richtigkeit dieser Spaltungen in den angegebenen Verhältnissen keine Beweise besitzen; sie haben nur Gründe der Wahrscheinlichkeit für sich.“

Selbsverständlich wurden diese Körper vielen Untersuchungen unterworfen, welche auf diesen dunklen Punkt einiges Licht fallen lassen.

Die erste bedeutende Arbeit hierüber ist die Mulder's vom Jahre 1837. Da alle Albuminate Schwefel und einige auch Phosphor enthalten, kam er zu der Annahme eines schwefelfreien Bestandtheiles, der den Kern aller Eiweiss-

körper bilden sollte und den er Protein nannte. Die Anfangs von ihm für dieses Protein aufgestellte Formel  $C_{40}H_{31}N_5O_{12}$  änderte er später in  $C_{36}H_{25}N_4O_{10}$  ab. Nach seiner Ansicht beständen alle Eiweisskörper im Kern aus diesem Protein, und die Verschiedenheiten der einzelnen sei nur durch die verschiedene Menge von Schwefel und Phosphor, welche damit verbunden, bedingt. So sei z. B. das Eieralbumin zusammengesetzt aus 10 Prot. + S + P, das Bluteiweiss aus 10 Prot. +  $S_2$  + P, das Casein aus 10 Prot. + S u. s. w. Liebig und Laskowsky wiesen später nach, dass sowohl Mulders Protein Schwefel enthalten habe, sowie dass überhaupt die Darstellung eines schwefelfreien, aber sonst unzersetzten Proteins unmöglich sei. Mulder jedoch behauptet in seiner Entgegnung, dass der Schwefelgehalt seines Proteins nur eine zufällige Beimengung gewesen und gab eine verbesserte Darstellung desselben an. Nachher änderte er seine Ansicht über die Constitution der Eiweisskörper noch dahin ab, dass dieselben nicht Verbindungen von Protein mit Schwefel und Phosphor, sondern solche von Sulphamid und Phosphamid in verschiedenen Verhältnissen seien. Man hat diese Ansicht, der selbst chemische Thatsachen widersprechen, später fallen gelassen und der Annahme Liebig's beigegeben, wonach die Verschiedenheit der einzelnen Eiweisskörper auf der verschiedenen Beimengung von Alkalien, Säuren und Salzen, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben modificiren, beruht.

Die Arbeit Mulder's hatte den Antrieb zu einer ganzen Reihe von Untersuchungen über das Eiweiss gegeben, und es würde eine grosse Aufgabe sein, die Resultate sämtlicher Untersuchungen hier aufzuführen und zu besprechen. Ich werde deshalb hier später nur einiger, der neuesten Zeit angehöriger Arbeiten, die mit der vorliegenden in einiger Beziehung stehen, näher Erwähnung thun.

Auf den verschiedenartigsten Wegen, durch Oxydation

durch Reduction, durch Substitution, erhielt man aus den Eiweisskörpern bekannte Verbindungen, wie Amide, Amine, fette Säuren, Aminsäuren, Aldehyde, Nitrile u. s. w. Gleiche Verbindungen oder doch wenigstens, den aus den Eiweisskörpern dargestellten, nahe verwandte, hatte man durch ähnliche Behandlung auch aus den sogenannten Kohlehydraten und Fetten erhalten, und so gelangte man zu der jetzt verbreitetsten Ansicht, dass die Eiweisskörper aus Kohlehydraten oder Fetten, neben stickstoffreichen Materien, wie Amide, Imide, Nitrile bestünden.

Um die wirkliche Constitution der Eiweisskörper zu erforschen, muss man wohl vor Allem sein Augenmerk darauf richten, bei der Spaltung derselben durch irgend welche Agentien möglichst nahe Abkömmlinge derselben zu erhalten, man muss ferner so zu spalten suchen, dass die Summe der Spaltungsstücke gleich sei der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung der Eiweisskörper. Solche Spaltungsproducte sind aber bis jetzt sehr wenige gewonnen worden, obgleich man sich viel Mühe gegeben hat, solche Verbindungen darzustellen. Tyrosin und Leucin für sich, Körper, welche man aus allen Eiweisskörpern, wie die Literatur angiebt, erhalten hat, sind schon zu entfernt stehend, als dass sich aus diesen allein ein Schluss auf die Constitution der Eiweissverbindungen ziehen liesse. Das Proteintritoxyd und die Xanthoproteinsäure Mulder's müssen erst noch weiter untersucht werden, bevor aus diesen Körpern feststehende Beziehungen zum Eiweiss constatirt werden können. Was die Versuche von O. Loew<sup>1)</sup> anbetrifft, der durch Behandlung der Eiweisskörper mit Salpeter-Schwefelsäure eine Hexanitroalbuminsulfonsäure und durch Zersetzung dieser Säure mit Amoniak und Schwefelwasserstoff eine Hexamidoalbuminsulfonsäure und ebenso durch Digeriren des

<sup>1)</sup> J. f. pr. Chemie N. F. III, 180 ff.

Eiweisses mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  eine Albuminsulfonsäure erhielt, anbe-  
trifft, so lassen sich aus diesen Substitutionsproducten, die  
allerdings dem Eiweiss noch ziemlich nahe stehen, wohl  
schwerlich sichere Schlüsse auf die Constitution desselben  
ziehen.

Im Uebrigen sind seiner Angabe gemäss, die Versuche  
hierüber noch nicht als abgeschlossen zu betrachten, ebenso  
wie die von R. Pott.<sup>1)</sup> welcher durch Oxydation mit über-  
mangansaurem Kali als Hauptproduct eine stickstoffhaltige,  
noch nicht näher untersuchte Säure und eine syrupöse  
Mutterlauge erhielt, die möglicherweise Benzoesäure sein  
sollte. Nebenbei resultirte noch etwas fast unverändertes,  
sehr wenig oxydirtes Eiweiss, Buttersäure und eine unfor-  
mulirte Säure, die je nach der Zunahme von übermangan-  
saurem Kali an C und N abnahm, während der H Gehalt  
derselbe blieb. Von constanten, fest formulirten Zersetzungs-  
producten ist also bis jetzt bei ihm noch nichts zu finden.  
Der grösste Theil der anderen Versuche, die dahin zielten,  
das Eiweiss zu spalten, haben entschieden zu weit vom ur-  
sprünglichen Eiweisskörper entfernt stehende, secundäre  
und vielleicht auch tertiäre Producte geliefert, als dass aus  
diesen sich sichere Schlüsse ziehen liessen. Ich erinnere  
hierbei an die Arbeiten von Hlasiwetz und Habermann.<sup>2)</sup>  
Diese Chemiker erhielten durch Spaltung der Eiweisskörper  
mit Brom, also durch Oxydation, Oxalsäure, Asparaginsäure  
und Malaminsäure, Leucin, Bromoform, Bromessigsäure und  
Bromanil. Die Resultate der darauf folgenden Untersuchung,  
bei der sie die Eiweissverbindungen auf entgegengesetzte  
Weise, nämlich durch die reducirenden Agentien Zinnchlorür  
und Salzsäure behandelten, waren bekannte Spaltungspro-  
ducte, wie Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin  
und Ammoniak. Aus der einen, wie aus der anderen Arbeit,

1) J. f. pr. Chemie V, 355.

2) Annalen der Chem. und Pharm. 159,304 und 169,150.

geht aber keineswegs hervor, in welchen Verhältnissen diese einzelnen Körper als Componenten des Eiweisses auftreten. In der neuesten Zeit hat nun Prof. Knop angegeben<sup>1)</sup>, dass Eiweisskörper sich durch Behandlung einer Lösung von Br in Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure regelmässig spalten lassen. Bei der weiten Ausdehnung, welche die Untersuchung sämtlicher Proteinsubstanzen eröffnet, hat Herr Prof. Knop die Freundlichkeit gehabt, einige derselben mir zu überlassen.

Um mich zuerst mit der Methode genau vertraut zu machen, begann ich die Versuche mit dem Bluteiweiss, von dem wohl vorauszusehen war, dass es dieselben Resultate wie das Hühnereiweiss geben würde, das Knop untersucht hat. Nachdem ich vollständige Sicherheit in der Methode erlangt hatte, ging ich zur selbständigen Behandlung von Casein und Horn über. Es soll nun in Folgendem meine Aufgabe sein, über die Resultate, die ich dabei erhalten, zu berichten.

Die Behandlung, der diese drei Körper, Bluteiweiss, Casein und Horn unterworfen wurden, war mit wenigen Abänderungen für die einzelnen Fälle im grossen Ganzen dieselbe, und will ich desshalb bei der Beschreibung des allgemeinen Verfahrens der Spaltung und der Erscheinungen, die dabei zu Tage traten, die drei Körper zusammenfassen und dann für jeden einzelnen die erhaltenen Resultate und die daraus sich ergebenden Schlüsse folgen lassen.

Um öftere Wiederholungen zu vermeiden, fasse ich bei der folgenden Beschreibung des Bromirungsprocesses die drei Körper Bluteiweiss, Casein und Horn unter dem Ausdruck „Eiweisskörper“ zusammen. Bluteiweiss und Horn wurden lufttrocken angewendet, das Casein war mit Aether entfettet und bei 100<sup>0</sup> getrocknet.

---

1) Chem. Centrabl. Nr. 25 v. 1875, S. 395.

## Allgemeines Spaltungsverfahren.

Man übergiesst 100 Gr. des betreffenden Eiweisskörpers in einer Retorte, die mit einem Bunsen'schen Kühler mit Vorlage in Verbindung gesetzt wird, mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure. Im Laufe der öfteren Wiederholungen hat sich als genügendes und zweckmässigstes Gemisch ergeben:

Für 100 gr. Bluteiweiss eine Lösung von 50 cbcm. Brom in 200 cbcm. Bromwasserstoffsäure, für 100 gr. Horn oder Casein jedoch von 40 cbcm. Brom in 200 cbcm. H Br. Ein Plus von Brom wird nicht aufgenommen. Ein kleiner Ueberschuss davon wirkt nicht zerstörend auf das Eiweiss ein, sondern destillirt ab, ein grösserer könnte vielleicht tiefer gehende Zersetzungsproducte liefern. Die Bromwasserstoffsäure soll 45—50 gr. Brom in 100 cbcm. Flüssigkeit enthalten. Nachdem dieses Gemisch auf den Eiweisskörper längere Zeit in der Kälte eingewirkt hat, wobei er sich zum Theil schon löst, was besonders beim Horn der Fall ist, zum Theil noch einen zähen Teig bildet, erhitzt man das Wasser des Wasserbades, in welches man die Retorte gesetzt hat, langsam zum Sieden und erhält es darin etwa 3 Stunden, bis alles überschüssige, nicht gebundene Brom abdestillirt ist. Um nun den grössten Theil der Bromwasserstoffsäure, die lediglich nur dazu dient, den betreffenden Eiweisskörper in Lösung zu bringen, da Brom in wässriger Lösung in unseren Fällen die Eiweisskörper nicht auflöst, und die, wie wir später sehen werden, für die Fällung und Reinigung des Endproductes hinderlich sein würde, hinwegzuschaffen, fügt man, nach Erkaltung des klaren Retorteninhaltes, 200 cbcm. absoluten Alkohols hinzu, erhitzt wiederum zum Sieden und destillirt so den grössten Theil der Bromwasserstoffsäure als Bromäthyl in eine mit

Wasser gefüllte Vorlage ab. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis kein Bromäthyl oder doch nur winzige Spuren davon noch übergehen. Hüten muss man sich, die Destillation zu weit zu treiben, indem dann der Retorteninhalt sich braun und zuletzt schwarz färbt und unbestimmte Zersetzungsproducte entstehen. Auch darf man die Quantität des hinzuzufügenden Alkohols nicht bedeutend vermehren, da eine damit bedingte grössere Verdünnung der Bildung von Bromäthyl hinderlich zu sein scheint. Nach beendigter Destillation entleert man den Inhalt der Retorte in ein grösseres Gefäss, in welchem man denselben zur Abscheidung des Fettes, das die Eiweisskörper enthalten, und das nunmehr, auch bromirt, durch den Alkohol in Lösung gebracht worden etwa mit der vierfachen Menge destillirten Wassers verdünnt. Diesem Fett ist immer eine geringe Menge eines bromirten, ölartigen Körpers beigemischt, der einen die Augen stark reizenden Geruch verbreitet. Dieses Oel stammt nicht aus dem Eiweiss, sondern besteht aus gebromten Derivaten des Alkohols. Zweckmässig lässt man das abgeschiedene bromirte Fett absetzen, da eine Filtration desselben länger währen kann, und dekantirt die darüberstehende saure, klare Flüssigkeit. Letztere wird nun mit Zink gesättigt, indem man sie so lange, anfangs in der Kälte, später bei gelinder Wärme mit platinirtem Zink behandelt, bis die Wasserstoffentwicklung matt geworden ist. In den vorliegenden Fällen wurde die decantirte Flüssigkeit mit 50 Gr. platinirtem Zink zwei Tage und zwei Nächte in der oben angegebenen Weise digerirt. Lässt man das Zink länger einwirken, als es absolut zur Sättigung der freien Säuren nothwendig ist, so bemerkt man beim Bluteiweiss und Casein eine Ausscheidung eines weissen amorphen Körpers, die um so stärker wird, je länger die Einwirkung des Zinkes andauert. Das Zink wirkt dann erzbromend auf die gebildete bromirte org. Säure und zwar

zunächst auf einen Bestandtheil desselben, das Leucin, welches als Oxyleucinzink die Ausscheidung verursacht. Wir sehen also, dass sich hier schon, bei sorgloser Behandlung mit Zink, ein secundäres Zersetzungsproduct bilden kann. Ich komme auf diesen Punkt sowohl, wie auf den Grund der Erscheinung, dass diese Ausscheidung mit beim Bluteiweiss und Casein eintrat, während sie beim Horn beständig fehlte, später noch einmal zurück.

Die filtrirte abgesättigte Flüssigkeit wird nun in einer Porzellanschale bis zur Syrupconsistenz eingedampft, wobei man zur Sättigung der etwa noch vorhandenen freien Säure ein platinirtes Zinkblech mit hineingeben kann. Man hat jetzt nur noch nöthig, die organische Substanz vom Bromzink zu trennen, eine Operation, die man durch Fällen mit Alkohol, in welchem erstere unlöslich ist, bewerkstelligt. Um die organische Verbindung als einen schönen weissen, flockigen Niederschlag zu erhalten, ist es nöthig folgende Vorsichtsmassregeln bei der Fällung zu beobachten:

Man rührt zuerst ungefähr ein gleiches Volumen siedenden absoluten Alkohols unter den Syrup, was leicht, ohne dass schon eine Fällung stattfindet, geschehen kann. Der so erhaltenen alkoholischen Lösung wird nun unter beständigem, energischem Rühren mit einem Platinspatel, so lange siedender absoluter Alkohol zugefügt, bis derselbe keine Fällung mehr hervorruft. Werden diese Vorsichtsmassregeln verabsäumt, so erhält man die organische Verbindung in Form eines zähen Teiges, der langsam eintrocknet und seiner zähen Consistenz wegen noch ungefällte Substanz, also das Gemenge des organischen Salzes mit Bromzink, in sich einschliesst, ein Umstand, der die Reinigung wesentlich erschwert. Der leicht zerfliessliche Niederschlag wird abfiltrirt, durch Pressen zwischen Fliesspapier bei starkem Drucke von der anhängenden Mutterlauge befreit und zum völligen Trocknen unter einen guten Exsiccator über Schwefelsäure gestellt.

Bei genauer Befolgung der hier angegebenen Vorschrift, erhält man aus 100 Gr. des angewandten Eiweisskörpers ca. 150 Gr. der trocknen bromirten organischen Verbindung, welche Quantität allerdings nicht ganz der angewandten Menge des Eiweisskörpers entspricht. Der Verlust beruht auf der nicht absoluten Unlöslichkeit unserer bromirten Verbindung in Alkohol. Die Löslichkeit derselben wird in noch höherem Grade bedingt durch das beige-mengte, leicht Wasser anziehende Bromzink, und deshalb ist es durchaus nothwendig, um nicht zu bedeutende Verluste zu erleiden, den grössten Theil der Bromwasserstoffsäure vorher als Bromäthyl abzudestilliren. Um das Salz zur Analyse fertig zu stellen, muss es noch einer Reinigung unterzogen werden, welche man durch wiederholtes Umfällen und Auskochen der feingepulverten Verbindung mit absoluten Alkohol, bis dieselbe in Wasser klar löslich ist, bewerkstelligt. Die Analyse von Salzen nach nur ein- oder zweimaliger Fällung ergaben ganz unbestimmte Resultate. Das Filtrat wird nun für sich eingedunstet, und der Rest der gelöst gewesenen organischen bromirten Verbindung, so weit wie möglich, nochmals mit Alkohol ausgefällt. In dem Filtrate dieses Niederschlages fand sich durch Verdunsten und Glühen einer kleinen Portion desselben in einer Platinschaale noch organische Substanz, und es ward nun die Aufgabe, dieselbe hieraus zu gewinnen. Zu diesem Zwecke entfernt man zunächst durch Verdunsten den Alkohol, verdünnt den restirenden Syrup mit Wasser und erwärmt so lange mit Aetzkalk, bis das sich hierbei bildende Ammoniak ausgetrieben ist. Die vom überschüssigen Kalk abfiltrirte und durch Einleiten von Kohlensäure vom gelösten Kalk befreite Flüssigkeit, bringt man durch Eindampfen zur Syrupconsistenz und fällt die letzten Spuren des gelösten Zinksalzes, das nun durch diese Operation in Kalksalz umgewandelt worden ist, wiederum mit Alkohol aus. Die

alkolische Lösung, die man bei dieser Behandlung zum Schluss erhält, bringt man auf geeignete Weise zur Krystallisation. Man sieht nach einiger Zeit prächtige, 1 bis 2 Zoll lange, nadelförmige Krystalle anschliessen, die schon in ihrem Aeuseren völlige Gleichheit zeigten mit dem von Knop aus dem Hühnereiweiss dargestellten krystallinischen Körper, den derselbe im Chem. Centralblatt 1875, Seite 399, näher beschrieben hat. Man erhielt auf diese Weise aus 100 Gr. des betreffenden angewandten Eiweisskörpers 3 bis 4 Gr. Krystallsalz. Zur weiteren Kontrolle wurde von diesen krystallinischen Salzen je eine Brom- und Kalkbestimmung ausgeführt, und da die hierbei erhaltenen Zahlen mit den von Knop für sein krystallinisches Salz gefundenen und den nach der aufgestellten Formel für das Salz berechneten, übereinstimmen, die Identität dieser Verbindungen als erwiesen erachtet.

Berechnet wurde nach der Formel  $C_5H_{14}Br_2Ca_2O_6 = (C_2H_6O)_2 + (HBr)_2 + (CaO)_2 + CO_2$  ein Kalkgehalt von 19,51 Procent und ein Gehalt an Brom von 39,02 Procent.

Gefunden wurden durch die

## Analysen:

### A. Krystallsalz aus Bluteiweiss:

Angewandt = 0,364 Gr. Substanz;

Erhalten  $CaSO_4 = 0,2435$  Gr. = 0,07162 Ca = 19,67 % Ca.

Angewandt = 0,322 Gr. Substanz;

Erhalten Ag Br = 0,295 Gr. = 0,1255 Br = 38,97 % Br.

### B. Krystallsalz aus Casein:

Angewandt = 0,342 Gr. Substanz;

Erhalten  $CaSO_4 = 0,229$  Gr. = 0,0673 Ca = 19,68 % Ca.

Angewandt = 0,315 Gr. Substanz;

Erhalten = 0,291 Gr. Ag Br = 0,1237 Br = 39,26 % Br.

### G. Krystalsalz aus Horn:

Angewandt = 0,403 Gr. Substanz;

Erhalten = 0,267 Gr.  $\text{Ca SO}_4 = 0,0785 \text{ Ca} = 19,47 \% \text{ Ca}$ .

Angewandt = 0,263 Gr. Substanz;

Erhalten = 0,243 Gr.  $\text{Ag Br} = 0,1034 \text{ Br} = 39,31 \% \text{ Br}$ .

Durch diese hier beschriebene Behandlung der Eiweisskörper, Bluteiweiss, Casein und Horn haben wir jeden derselben in zwei Theile zerlegt, in das durch Alkohol ausgefallte amorphe Salz und den krystallinischen Körper. Die Bromirung auf diese Weise geschieht vollständig, indem weder anfangs in der Retorte etwa nicht bromirtes Eiweiss zurück bleibt, noch während der ganzen Behandlung, die die reine Gewinnung der beiden Spaltungsproducte erheischt, irgendwo ein braunes, unbestimmtes Zersetzungsproduct entsteht. Von Gasen wurde nur  $\text{CO}_2$  bemerkt, deren Entwicklung in dem Augenblicke eintrat, indem man Alkohol in die Retorte zufügte, um die Bromwasserstoffsäure als Bromäthyl abzudestilliren. Diese Entwicklung ist jedoch sehr gering, indem die  $\text{CO}_2$  in Barytwasser geleitet nur 0,5 bis 1 Gr. kohlen sauren Baryt gab. Der übrige, wesentliche Theil der  $\text{CO}_2$  vereinigt sich mit Alkohol zu dem eben besprochenen krystallinischen Salz.

Bevor wir zu den Analysen der verschiedenen Zinksalze übergehen, sei noch erwähnt, dass ebenso wie mit Zink, die neue gebromte Säure mit Kalk und Baryt wohl charakterisirte Salze bildet. Die Kalksalze wurden, mit Ausnahme des vom Casein, in den übrigen zwei Fällen dargestellt und der Kontrolle und Sicherheit wegen auch analysirt. Die Darstellung geschah aus den betreffenden Zinksalzen, die man in Wasser löste, stark damit verdünnte und mit Aetzkalk erwärmte. Das Erwärmen setzt man so lange fort, bis das sich dabei entwickelnde Ammoniak ausgetrieben ist. Die filtrirte Kalksalzlösung dunstet man bis ungefähr zur Hälfte ein und leitet dann  $\text{CO}_2$  in die so concentrirte Flüssigkeit,

um den gelösten, überschüssigen Kalk zu entfernen. Die Lösung des Kalksalzes löst nämlich etwas Aetzkalk auf. Nachdem man filtrirt, verdampft man weiter bis zur Syrupdicke und fällt unter Beobachtung der bei der Bereitung des Zinksalzes näher angegebenen Vorsichtsmassregeln das Kalksalz mit siedendem absolutem Alkohol aus. Die weitere Behandlung ist dieselbe, wie die beim Zinksalz beschriebene. Sowohl die Zink- wie die Kalksalze sind in reinem Zustande weisse, amorphe Körper, die an der Luft so leicht wie Chlorkalcium zerfliessen, wesshalb sie sorgfältig unter guten Exsiccatoren aufbewahrt werden müssen.

Ich lasse nun hier die Analysen der Zink- und Kalksalze folgen, und zwar zuerst der aus dem Bluteiweiss erhaltenen, darauf der aus Casein und Horn.

## A. Bluteiweiss.

### 1. Zinksalz.

#### Elementar-Analysen.

- I. Angewandt 0,596 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{CO}_2 = 0,553$  Gr.;  $\text{C} = 0,1508 = 25,30\%$  C.  
 „ „  $\text{H}_2\text{O} = 0,248$  Gr.;  $\text{H} = 0,0275 = 4,61\%$  H.
- II. Angewandt = 0,4635 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{CO}_2 = 0,435$  Gr.;  $\text{C} = 0,1186 = 25,58\%$  C.  
 „ „  $\text{H}_2\text{O} = 0,1665$  Gr.;  $\text{H} = 0,0185 = 3,99\%$  H.
- III. Angewandt = 0,428 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{CO}_2 = 0,408$  Gr.;  $\text{C} = 0,1113 = 26,0\%$  C.  
 „ „  $\text{H}_2\text{O} = 0,162$  Gr.;  $\text{H} = 0,018 = 4,205\%$  H.

#### Stickstoff-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,503 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{PtCl}_4 2\text{NH}_4\text{Cl} = 0,512$  Gr.  
 „ „  $\text{N} = 0,0321 = 6,38\%$  N.

II. Angewandt = 0,4765 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} = 0,4705$  Gr.  
 „ „ N = 0,0294 = 6,17 % N.

III. Angewandt = 0,520 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} = 0,4815$  Gr.  
 „ „ N = 0,0302 = 5,87 % N.

Zink-Bestimmungen:

I. Angewandt = 0,743 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{ZnO} = 0,173$  Gr.; Zn = 0,1384 = 18,62 % Zn

II. Angewandt = 0,527 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{ZnO} = 0,122$  Gr.; Zn 0,0976 Gr. = 18,52 % Zn.

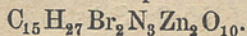
Brom-Bestimmungen:

I. Angewandt = 0,6815 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{AgBr} = 0,380$  Gr.; Br = 0,1617 = 23,72 % Br.

II. Angewandt = 0,500 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{AgBr} = 0,274$  Gr.; Br = 0,1166 = 23,32 % Br.

III. Angewandt = 0,572 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{AgBr} = 0,315$  Gr.; Br = 0,134 = 23,42 % Br.

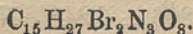
Der hier gefundenen procentischen Zusammensetzung des Zinksalzes aus Bluteiweiss entspricht folgende Formel:



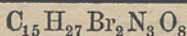
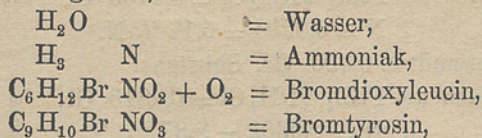
Vergleichung der berechneten procentischen Zusammensetzung obiger Formel mit der gefunden:

|                 | Berechnet: |           | Gefunden:  |         |         |
|-----------------|------------|-----------|------------|---------|---------|
|                 |            |           | I.         | II.     | III.    |
| $\text{C}_{15}$ | = 180      | — 25,80 % | — 25,302 % | 25,8 %  | 26,0 %  |
| $\text{H}_{27}$ | = 27       | — 3,87 %  | — 4,61 %   | 3,99 %  | 4,20 %  |
| $\text{Br}_2$   | = 160      | — 23,0 %  | — 23,72 %  | 23,32 % | 23,42 % |
| $\text{N}_3$    | = 42       | — 6,02 %  | — 6,38 %   | 6,17 %  | 5,87 %  |
| $\text{Zn}_2$   | = 128      | — 18,36 % | — 18,62 %  | 18,52 % | —       |
| $\text{O}_{10}$ | = 160      | — 22,95 % | —          | —       | —       |

Aus obigem Zinksalze ergibt sich für die wasserfreie Säure folgender Ausdruck:



Diese Säure kann man sich, als aus folgenden Bestandtheilen zusammengesetzt, denken:



Von dieser Constitution hat diese Säure den Namen:

**Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure**

erhalten.

## 2. Kalksalz.

Elementar-Analysen:

- I. Angewandt = 0,452 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,454$  Gr.;  $\text{C} = 0,1238 = 27,38\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,191$  Gr.;  $\text{H} = 0,0212 = 4,68\%$  H.
- II. Angewandt = 0,463 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,466$  Gr.;  $\text{C} = 0,1271 = 27,45\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,184$  Gr.;  $\text{H} = 0,0204 = 4,40\%$  H.
- III. Angewandt = 0,5155 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,5195$  Gr.;  $\text{C} = 0,1417 = 27,48\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,213$  Gr.;  $\text{H} = 0,0236 = 4,58\%$  H.

Stickstoff-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,537 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{Pt Cl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} = 0,531$  Gr.  
 „  $\text{N} = 0,0333 = 6,201\%$  N.
- II. Angewandt = 0,4725 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} = 0,4735$  Gr.  
 „  $\text{N} = 0,0297 = 6,28\%$  N.
- III. Angewandt = 0,426 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{Pt Cl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} = 0,424$  Gr.  
 „  $\text{N} = 0,0266 = 6,24\%$  N.

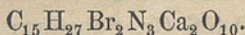
## Kalk-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,746 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{Ca SO}_4 = 0,3065$  Gr.  
 „  $\text{Ca} = 0,09014 = 12,08\%$  Ca.
- II. Angewandt = 0,500 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{Ca SO}_4 = 0,204$ .  
 „  $\text{Ca} = 0,060 = 12,0\%$  Ca.

## Brom-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,521 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{AgBr} = 0,2985$  Gr.;  
 „  $\text{Br} = 0,1270 = 24,37\%$  Br.
- II. Angewandt = 0,7115 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{AgBr} = 0,408$  Gr.  
 „  $\text{Br} = 0,1736 = 24,39\%$  Br.
- III. Angewandt = 0,592 Gr. Substanz;  
 Erhalten an  $\text{AgBr} = 0,339$  Gr.  
 „ „  $\text{Br} = 0,1442 = 24,35\%$  Br.

Der procentischen Zusammensetzung des Kalksalzes entspricht die Formel:



Vergleichung der berechneten procentischen Zusammensetzung dieser Formel mit der gefundenen:

|                       | Berechnet:  |             | Gefunden: |        |      |
|-----------------------|-------------|-------------|-----------|--------|------|
|                       |             |             | I.        | II.    | III. |
| $\text{C}_{15} = 180$ | $- 27,7\%$  | $- 27,38\%$ | 27,48.    | 27,45. |      |
| $\text{H}_{27} = 27$  | $- 4,16\%$  | $- 4,68.$   | 4,58.     | 4,4.   |      |
| $\text{Br}_2 = 160$   | $- 24,65\%$ | $- 24,37.$  | 24,39.    | 24,35. |      |
| $\text{N}_3 = 42$     | $- 6,4\%$   | $- 6,201.$  | 6,28.     | 6,24.  |      |
| $\text{Ca}_2 = 80$    | $- 12,4$    | $- 12,08.$  | 12,0.     | —      |      |
| $\text{O}_{10} = 160$ | $- 24,69$   | $- —$       | —         | —      |      |

Auch aus dem Kalksalze ergibt sich für die wasserfreie Säure:



## B. Casein.

### Zinksalz.

#### Elementar-Analysen:

- I. Angewandt = 0,476 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2$  = 0,457 Gr.; C = 0,1246 = 26,17% C.  
 „  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,176 Gr.; H = 0,0195 = 4,09% H.
- II. Angewandt = 0,521 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2$  = 0,506 Gr.; C = 0,138 = 26,48% C.  
 „  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,197 Gr.; H = 0,0219 = 4,203% H.
- III. Angewandt = 0,439 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2$  = 0,426 Gr.; C = 0,1162 = 26,46% C.  
 „  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,178 Gr.; H = 0,0198 = 4,51% H.

#### Stickstoff-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,5725 Gr. Substanz;  
 Erhalten Pt = 0,242 Gr.; N = 0,0343 = 5,99% N.
- II. Angewandt = 0,466 Gr. Substanz;  
 Erhalten Pt = 0,210 Gr.; N = 0,0297 = 6,37% N.
- III. Angewandt = 0,452 Gr. Substanz;  
 Erhalten Pt = 0,204 Gr.; N = 0,0289 = 6,39% N.

#### Zink-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,647 Gr. Substanz;  
 Erhalten Zn O = 0,155 Gr.; Zn = 0,124 = 19,16% Zn.
- II. Angewandt = 0,596 Gr. Substanz;  
 Erhalten Zn O = 0,142 Gr.; Zn = 0,1136 = 19,06% Zn.

#### Brom-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,527 Gr. Substanz;  
 Erhalten Ag Br = 0,284; Br = 0,1208 = 22,92% Br.

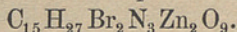
II. Angewandt = 0,5325 Gr. Substanz;

Erhalten AgBr = 0,294 Gr.; Br = 0,1251 = 23,49% Br.

III. Angewandt = 0,646 Gr. Substanz;

Erhalten AgBr = 0,3555 Gr.; Br = 0,1512 = 23,40% Br.

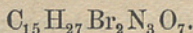
Der hier gefundenen procentischen Zusammensetzung des Zinksalzes aus Casein entspricht die Formel:



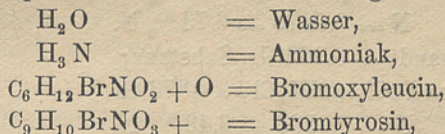
Vergleichung der berechneten procentischen Zusammensetzung obiger Formel mit der gefundenen:

|                       | Berechnet: | Gefunden: |        |        |
|-----------------------|------------|-----------|--------|--------|
|                       |            | I.        | II.    | III.   |
| $\text{C}_{15} = 180$ | — 26,43%   | 26,17.    | 26,48. | 26,46. |
| $\text{H}_{27} = 27$  | — 3,96%    | 4,09.     | 4,20.  | 4,51.  |
| $\text{Br}_2 = 160$   | — 23,49%   | 22,92.    | 23,49. | 23,40. |
| $\text{N}_3 = 42$     | — 6,16%    | 5,99.     | 6,37.  | 6,39.  |
| $\text{Zn}_2 = 128$   | — 18,79%   | 19,16.    | 19,06. | —      |
| $\text{O}_9 = 144$    | — 21,17%   | —         | —      | —      |

Aus dem Casein-Zinksalze ergibt sich für die wasserfreie Säure folgender Ausdruck:



Die Componenten dieser Säure sind folgende:



Mit Rücksicht auf diese Zusammensetzung hat diese Säure den Namen:

**Bromoxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure**

erhalten.

## C. Horn.

## 1. Zinksalz.

## Elementar-Analysen:

- I. Angewandt = 0,4915 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,4675$  Gr.;  $\text{C} = 0,1275 = 25,94\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,1872$  Gr.;  $\text{H} = 0,0208 = 4,23\%$  H.
- II. Angewandt = 0,3275 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,303$  Gr.;  $\text{C} = 0,0826 = 25,22\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,1235$  Gr.;  $\text{H} = 0,0137 = 4,18\%$  H.
- III. Angewandt = 0,545 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,5055$  Gr.;  $\text{C} = 0,1379 = 25,30\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,206$  Gr.;  $\text{H} = 0,0229 = 4,20\%$  H.

## Stickstoff-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,404 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} = 0,435$  Gr.  
 „  $\text{N} = 0,0272 = 6,73\%$  N.
- II. Angewandt = 0,362 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} = 0,373$  Gr.  
 „  $\text{N} = 0,0233 = 6,43\%$  N.
- III. Angewandt = 0,484 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} = 0,501$  Gr.  
 „  $\text{N} = 0,0314 = 6,48\%$  N.

## Zink-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,868 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{ZnO} = 0,161$  Gr.;  $\text{Zn} = 0,1288 = 14,83\%$  Zn.
- II. Angewandt = 0,643 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{ZnO} = 0,120$  Gr.;  $\text{Zn} = 0,096 = 14,92\%$  Zn.

## Brom-Bestimmungen:

I. Angewandt = 0,618 Gr. Substanz;

Erhalten AgBr = 0,2705 Gr.; Br = 0,1151 = 18,62 % Br.

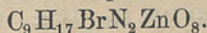
II. Angewandt = 0,4655 Gr. Substanz;

Erhalten AgBr = 0,2035 Gr.; Br = 0,0866 = 18,60 % Br.

III. Angewandt = 0,439 Gr. Substanz;

Erhalten AgBr = 0,193 Gr.; Br = 0,0821 = 18,70 % Br.

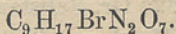
Der hier gefundenen procentischen Zusammensetzung des Zinksalzes aus Horn entspricht folgende Formel:



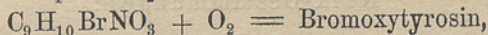
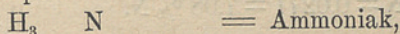
Vergleichung der berechneten procentischen Zusammensetzung obiger Formel mit der gefundenen:

|                               | Berechnet: | Gefunden: |        |        |
|-------------------------------|------------|-----------|--------|--------|
|                               |            | I.        | II.    | III.   |
| $\text{C}_9 = 108 = 25,41\%$  | 25,41 %    | 25,94.    | 25,22. | 25,30. |
| $\text{H}_{17} = 17 = 4,00\%$ | 4,00 %     | 4,23.     | 4,18.  | 4,20.  |
| $\text{Br} = 80 = 18,82\%$    | 18,82 %    | 18,62.    | 18,60. | 18,70. |
| $\text{N}_2 = 28 = 6,58\%$    | 6,58 %     | 6,43.     | 6,48.  | 6,73.  |
| $\text{Zn} = 64 = 15,05\%$    | 15,05 %    | 14,83.    | 14,92. | —      |
| $\text{O}_8 = 128 = 18,85\%$  | 18,85 %    | —         | —      | —      |

Aus diesem Zinksalze ergibt sich für die wasserfreie Säure folgender Ausdruck:



Als Componentea dieser Säure sind zu betrachten:



Mit Rücksicht auf diese Zusammensetzung hat die Säure den Namen

## Ammon-Bromoxytyrosinsäure

erhalten.

## 2. Kalksalz.

## Elementar-Analysen.

- I. Angewandt = 0,3505 Gr. Substanz:  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,3435$  Gr.;  $\text{C} = 0,0936 = 26,705\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,137$  Gr.;  $\text{H} = 0,0152 = 4,34\%$  H.
- II. Angewandt 0,464 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,456$  Gr.;  $\text{C} = 0,1242 = 26,77\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,184$  Gr.;  $\text{H} = 0,0205 = 4,41\%$  H.
- III. Angewandt = 0,5955 Gr.; Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,585$  Gr.;  $\text{C} = 0,1595 = 26,78\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,2355$  Gr.;  $\text{H} = 0,02616 = 4,39\%$  H.

## Stickstoff-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,458 Gr. Substanz:  
 Erhalten  $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4 \text{Cl} = 0,532$  Gr.  
 „  $\text{N} = 0,0333 = 7,27\%$  N.
- II. Angewandt = 0,427 Gr. Substanz:  
 Erhalten  $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4 \text{Cl} = 0,476$  Gr. =  
 „  $\text{N} = 0,0298 = 6,97\%$  N.
- III. Angewandt = 0,3825 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4 \text{Cl} = 0,432$  Gr.  
 „  $\text{N} = 0,0271 = 7,08\%$  N.

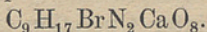
## Kalk-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,944 Gr. Substanz:  
 Erhalten  $\text{Ca SO}_4 = 0,3215$  Gr.  
 „  $\text{ca} = 0,0945 = 10,001\%$  ca.
- II. Angewandt = 0,726 Gr. Substanz:  
 Erhalten  $\text{ca SO}_4 = 0,251$  Gr.  
 „  $\text{ca} = 0,0738 = 10,16\%$  ca.

## Brom-Bestimmungen.

- I. Angewandt = 0,546 Gr. Substanz;  
 Erhalten AgBr = 0,251 Gr.;  
 „ Br = 0,1068 = 19,55% Br.
- II. Angewandt = 0,4785 Gr. Substanz;  
 Erhalten AgBr = 0,223 Gr.;  
 „ Br = 0,0948 = 19,81% Br.
- III. Angewandt = 0,704 Gr. Substanz;  
 Erhalten AgBr = 0,323 Gr.;  
 „ Br = 0,1374 = 19,51% Br.

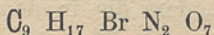
Auch der procentischen Zusammensetzung des Kalksalzes aus Horn entspricht die Formel:



Vergleichung der berechneten procentischen Zusammensetzung obiger Formel mit der gefundenen:

|                 | Berechnet: |          | Gefunden: |        |        |
|-----------------|------------|----------|-----------|--------|--------|
|                 |            |          | I.        | II.    | III.   |
| $\text{C}_9$    | = 108      | = 26,93% | 26,70.    | 26,77. | 26,78. |
| $\text{H}_{17}$ | = 17       | = 4,23%  | 4,34.     | 4,41.  | 4,39.  |
| Br              | = 80       | = 19,95% | 19,55.    | 19,81. | 19,51. |
| $\text{N}_2$    | = 28       | = 6,98%  | 7,27.     | 6,97.  | 7,08.  |
| Ca              | = 40       | = 9,97%  | 10,00.    | 10,16. | —      |
| $\text{O}_8$    | = 128      | = 31,94% | —         | —      | —      |

Auch aus dem Kalksalze ergibt sich für die wasserfreie Säure:



## Weitere Zersetzungsproducte der aus dem Casein und Horn dargestellten Zinksalze.

In der Absicht aus dem aus Casein dargestellten Zinksalze das Barytsalz zu gewinnen und die dabei entweichende Menge Ammoniakgases quantitativ zu bestimmen, wurden 40 Gr. Zinksalz in wenig Wasser gelöst, und die Lösung desselben mit 15 Gr. Baryt mehr, als nöthig war, um das Zink auszufällen, drei Stunden lang bei Siedehitze digerirt. Das entweichende Ammoniak wurde in einer mit der Retorte verbundenen und mit Salzsäure gefüllten Vorlage aufzufangen. Nach beendigter Operation wurde der Inhalt der Retorte vom ausgefällten Zink und überschüssigen Baryt abfiltrirt, und der gelöste Baryt durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  entfernt. Aus diesem letzten Filtrat, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, wurde mit Alkohol ein Körper in Form eines weissen, flockigen Niederschlages ausgefällt. Nach wiederholter Reinigung durch mehrmaliges Umfällen und Auskochen mit Alkohol wurde er unter dem Exsiccator getrocknet und der Analyse unterworfen. Die in der Vorlage enthaltene Salzsäure, die das Ammoniak absorbirt hatte, wurde für sich zur Trockne gebracht und der zurückgebliebene Salmiak gewogen.

Ich fand hierbei, dass die in dem Salmiak enthaltene Menge Ammoniak genau der Quantität Ammoniak entsprach, welche in den 40 Gr. Casein-Zinksalz nach der Berechnung enthalten sind.

Es wurde bereits gezeigt, dass  $\text{NH}_3$  einer von den Componenten ist, aus denen die aus den Eiweisskörpern dargestellten bromirten Säuren zusammengesetzt zu betrachten sind. Die Analyse der so gewonnenen Barytverbindung gab folgende Zahlen:

## Elementar-Analysen.

- I. Angewandt 0,263 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,180$  Gr.;  $\text{C} = 0,0491 = 18,66\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,080$  Gr.;  $\text{H} = 0,0089 = 3,38\%$  H.
- II. Angewandt = 0,446 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,306$  Gr.;  $\text{C} = 0,08345 = 18,70\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,137$  Gr.;  $\text{H} = 0,0152 = 3,408\%$  H.
- III. Angewandt = 0,362 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2 = 0,246$  Gr.;  $\text{C} = 0,0671 = 18,53\%$  C.  
 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,114$  Gr.;  $\text{H} = 0,01266 = 3,49\%$  H.

## Stickstoff-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,527 Gr. Substanz;  
 Erhalten Pt = 0,1325 Gr.;  
 „ N = 0,0188 = 3,54% N.
- II. Angewandt = 0,461 Gr. Substanz;  
 Erhalten Pt = 0,112 Gr.;  
 „ N = 0,0158 = 3,42% N.
- III. Angewandt = 0,473 Gr. Substanz;  
 Erhalten Pt = 0,119 Gr.;  
 „ N = 0,0168 = 3,55% N.

## Baryt-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,742 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{BaSO}_4 = 0,452$  Gr.;  
 „ Ba = 0,2657 = 35,81% Ba.
- II. Angewandt = 0,522 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{BaSO}_4 = 0,3185$  Gr.;  
 „ Ba = 0,1872 Br = 35,88% Ba.

## Brom-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,5635 Gr. Substanz;  
 Erhalten AgBr = 0,276 Gr.;  
 „ Br. = 0,1174 = 20,83% Br.

II. Angewandt = 0,632 Gr. Substanz;

Erhalten AgBr = 0,3105 Gr.;

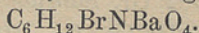
„ Br = 0,1542 = 20,90 % Br.

III. Angewandt = 0,542 Gr. Substanz;

Erhalten AgBr = 0,271 Gr.;

„ Br = 0,1153 = 21,27 % Br.

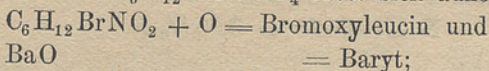
Der durch die Analysen gefundenen procentischen Zusammensetzung dieser Barytverbindung entspricht die Formel:



Vergleichung der berechneten procentischen Zusammensetzung obiger Formel mit den gefundenen:

|               | Berechnet: | Gefunden; |        |        |
|---------------|------------|-----------|--------|--------|
|               |            | I.        | II.    | III.   |
| $C_6 = 72$    | — 18,99 %  | 18,66.    | 18,70. | 18,52. |
| $H_{12} = 12$ | — 3,16 %   | 3,38.     | 3,40.  | 3,49.  |
| $Ba = 137$    | — 36,14 %  | 35,81.    | 35,88. | —      |
| $N = 14$      | — 3,69 %   | 3,54.     | 3,42.  | 3,55.  |
| $Br = 80$     | — 21,11 %  | 20,83.    | 20,90. | 21,27. |
| $O_4 = 64$    | — 16,91 %  | —         | —      | —      |

Die Formel  $C_6H_{12}BrNBaO_4$  lässt sich auflösen in



sie ist also der Ausdruck für die Verbindung

### Bromoxyleucinbaryt.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, hat sich durch diese Behandlung des Zinksalzes mit Baryt, durch Abspaltung von Ammoniak und Bromtyrosin, Bromoxyleucinbaryt gebildet.  $NH_3$  ist als solches, wie gezeigt wurde, entwichen, jedoch konnte abgeschiedenes Bromtyrosin nicht nachgewiesen werden. Diese Verbindung erhält man auf diese Weise nicht unzersetzt. Die Untersuchung des abfiltrirten überschüssigen Baryt zeigte, dass eine reichliche Menge  $CO_2$  darin enthalten war, welche aus dem Bromtyrosin stammen muss. Welche Producte aber weiter dabei gebildet

werden, habe ich bis jetzt nicht untersuchen können, gedenke aber bei Fortsetzung dieser Arbeit diese Lücke auszufüllen.

In der Voraussetzung, dass aus dem aus dem Horn gewonnenen Zinksalze, das, wie oben gezeigt, nur  $\text{NH}_3$ , Bromoxytyrosin und Wasser als nähere Bestandtheile enthält, vielleicht Oxytyrosin abgespalten werden könnte, wurde es der gleichen Behandlung mit Baryt unterworfen. Es entwich hierbei auch Ammoniak, aber die Menge desselben entsprach lange nicht der aus der angewandten Quantität Zinksalz berechneten.

Die Analyse der hierbei erhaltenen, mit Alkohol ausgefällten Verbindung, ergab folgende Zahlen:

#### Elementar-Analysen:

- I. Angewandt = 0,363 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2$  = 0,255 Gr.; C = 0,0695 = 19,14 % C.;  
 „  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,142 Gr.; H = 0,0158 = 4,35 % H.
- II. Angewandt = 0,421 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2$  = 0,310 Gr.; C = 0,0845 = 20,07 % C.;  
 „  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,155 Gr.; H = 0,0172 = 4,08 % H.
- III. Angewandt = 0,4755 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{CO}_2$  = 0,347 Gr.; C = 0,0946 = 19,88 % C.;  
 „  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,175 Gr.; H = 0,0198 = 4,16 % H.

#### Stickstoff-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,435 Gr. Substanz;  
 Erhalten Pt = 0,1565 Gr.;  
 „ N = 0,0223 = 5,12 % N.
- II. Angewandt = 0,3625 Gr. Substanz;  
 Erhalten Pt = 0,1275 Gr.  
 „ N = 0,0181 = 4,99 % N
- III. Angewandt = 0,367 Gr. Substanz;  
 Erhalten Pt = 0,133 Gr.;  
 „ N = 0,0188 = 5,12 % N.

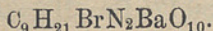
## Baryt-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,642 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{BaSO}_4$  = 0,276 Gr.;  
 „ Ba = 0,1622 = 25,26 % Ba.
- II. Angewandt = 0,574 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{BaSO}_4$  = 0,2467 Gr.;  
 „ Ba = 0,14504 = 25,27 % Ba.

## Brom-Bestimmungen:

- I. Angewandt = 0,433 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{AgBr}$  = 0,1515 Gr.;  
 „ Br. = 0,0644 Gr.: = 14,87 % Br.
- II. Angewandt = 0,4625 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{AgBr}$  = 0,168 Gr.;  
 „ Br = 0,0715 = 15,43 % Br.
- III. Angewandt = 0,384 Gr. Substanz;  
 Erhalten  $\text{AgBr}$  = 0,135 Gr.;  
 „ Br. = 0,0574 = 14,94 % Br.

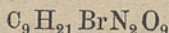
Aus der hier durch die Analyse gefundenen procentischen Zusammensetzung ergibt sich für diese Barytverbindung die Formel:



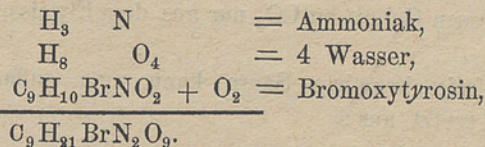
Vergleichung der berechneten procentischen Zusammensetzung obiger Formel mit der gefundenen:

|                 | Berechnet: |         | Gefunden: |        |        |
|-----------------|------------|---------|-----------|--------|--------|
|                 |            |         | I.        | II.    | III.   |
| $\text{C}_9$    | = 108      | = 20,26 | 19,14.    | 20,07. | 19,88. |
| $\text{H}_{21}$ | = 21       | = 3,94  | 4,35.     | 4,08.  | 4,16.  |
| Br              | = 80       | = 15,01 | 14,87.    | 15,43. | 14,94. |
| $\text{N}_2$    | = 28       | = 5,25  | 5,12.     | 4,99.  | 5,12.  |
| Ba              | = 136      | = 25,51 | 25,26.    | 25,27. | —      |
| $\text{O}_{10}$ | = 160      | = 30,03 | —         | —      | —      |

Aus dieser Barytverbindung ergibt sich für die wasserfreie Säure folgender Ausdruck:



Als Componenten dieser Säure sind anzusehen:



Bei dieser Behandlung des aus Horn dargestellten Zinksalzes ist also keine weitere Spaltung eingetreten; es hat sich einfach das Zinksalz in die entsprechende Barytverbindung umgesetzt, unter Mehraufnahme von zwei Äquivalenten Wasser. Die aus Horn erhaltene Säure ist also eine constante Verbindung, die sich auf diesem Wege nicht spalten lässt.

Vielleicht finde ich später noch ein Mittsl, auch diese Säure in  $\text{NH}_3$  und Tyrosin oder auch dessen weitere Spaltungsproducte zu zerlegen.

---

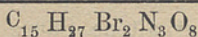
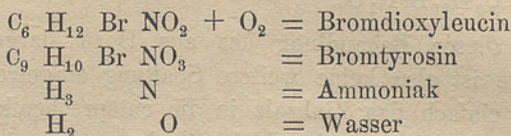
## Schlussfolgerungen aus den erhaltenen Resultaten.

Als Hauptrepräsentanten der Klasse der thierischen Eiweisskörper kann man wohl das Hühner- und Bluteiweiss betrachten, während die anderen Eiweisskörper als mehr oder weniger entfernt stehende Seitenglieder derselben anzusehen sind.

Ich bin bei meinen Versuchen der Spaltung vom Blutalbumin ausgegangen.

Dieser Körper wurde, wie aus der vorliegenden Abhandlung ersichtlich ist, in zwei Verbindungen gerade aufgespalten: in eine Säure, die mit Zink, Kalk und Baryt wohl charakterisirte Salze bildet, und in einen krystallinischen Körper, dessen Gehalt an  $\text{CO}_2$  nur aus dem Eiweiss stammen kann.

Die freie bromirte Säure kann man auffassen als zusammengesetzt aus:



Da Leucin wirklich, wie bereits weiter oben gezeigt worden, durch zu weite Behandlung mit Zink aus unserer Säure abgespalten worden ist, so muss der Rest, der genau die Zusammensetzung des Tyrosins + Ammoniak + Wasser besitzt, als aus diesen Verbindungen bestehend, angesehen werden. Es ist dieselbe Säure, welche Prof. Knop bei gleicher Behandlung aus dem Hühnereiweiss erhalten hat, ein Resultat, welches ich, wie schon in der Einleitung erwähnt, erwartet hatte. Die fast bis auf die Centigramme gleiche procentische Zusammensetzung des Hühner- und Bluteiweisses und ihr in den meisten Stücken gleiches Verhalten liess dieses vorausschen. Herr Prof. Knop hat mich ermächtigt, hier mitzuthellen, dass die Analysen seiner Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure, aus dem Hühnereiweiss dargestellt, die er bis jetzt noch nicht veröffentlicht hat, mit den meinigen der aus dem Bluteiweiss dargestellten Säure, die ich weiter oben angeführt habe, so weit dies bei Analysen überhaupt der Fall sein kann, übereinstimmen.

Aus der Zusammensetzung dieser Säure lässt sich nun auch auf die Constitution des Bluteiweisses schliessen. Die-

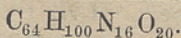
selbe ist, verglichen mit der Zusammensetzung der neuen gebromten Säure :

| Schwefelfreies Eiweiss                                       | Wasserfreie gebromte Säure                                                          |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| CN = Oxalsäurenitril                                         | H <sub>2</sub> O = Wasser                                                           |
| HN = Imidgruppe                                              | H <sub>3</sub> N = Ammoniak                                                         |
| C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> = Leucin      | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> BrNO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> = Bromdi-oxyleucin |
| <u>C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> = Tyrosin</u>   | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> BrNO <sub>3</sub> = Bromtyrosin                      |
| C <sub>9</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> |                                                                                     |

Die Gründe, aus welchen sich die hier aufgestellte Constitution des Bluteiweisses ergibt, sind, da ja bei ganz gleicher Behandlung dasselbe Resultat erhalten worden war, dieselben, welche Knop als Belag für die Constitution des Hühnereiweisses angiebt und deren Anführung nur eine Wiederholung der dort ausgeführten Gedanken sein würde, Ich thue hier nur der Zahlen Erwähnung, welche sich aus der nach der aufgestellten Formel berechneten procentischen Zusammensetzung des Bluteiweisses und aus den directen Analysen desselben ergeben. Die letzteren weichen bekanntlich etwas von der procentischen Zusammensetzung des Hühnereiweisses ab und so muss auch eine Vergleichung der nach der Formel berechneten procentischen Zusammensetzung mit den aus den Analysen des Bluteiweisses erhaltenen Resultaten eine kleine Abweichung zeigen, von der von Knop aufgestellten. Die Zahlen für das Blutalbumin sind entnommen aus Liebig's Chemischen Briefen 1865, Seite 327, nur wurden dieselben auch hier für schwefelfreie Substanz umgerechnet. Die Vergleichung gestaltet sich folgendermassen:

|                       | Berechnet: | Gefunden:     |
|-----------------------|------------|---------------|
| C <sub>16</sub> = 192 | 54,39      | 54,20         |
| H <sub>25</sub> = 25  | 7,08       | 7,25          |
| N <sub>4</sub> = 56   | 15,86      | 15,70 (4)     |
| O <sub>5</sub> = 80   | 22,67      | 22,85         |
|                       | <hr/>      | <hr/>         |
|                       | 353        | 100,00 100,00 |

Aus denselben Gründen wiederum, die Knop in der schon bezeichneten Abhandlung angegeben, muss auch hier die Formel für das Bluteiweiss vervierfacht werden, wodurch man zu der empirischen Zusammensetzung



gelangt.

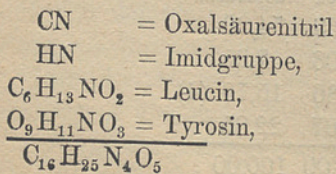
Aus dem Casein wurden bei unserer Behandlung ebenfalls zwei Körper erhalten, dasselbe krystallinische Salz, das das Bluteiweiss gegeben, und eine gebromte Säure, die von der aus Bluteiweiss dargestellten sich um 1 Aequ. Sauerstoff unterscheidet, das die aus Casein gewonnene Säure weniger enthält. Diese gebromte Säure, deren Formel durch  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_7$  ausgedrückt wird, kann, wie schon weiter oben kurz angedeutet, aufgefasst werden als



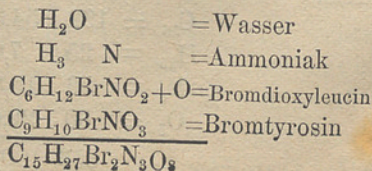
Die aus dem Bluteiweiss dargestellte Säure hat die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_8$ .

Diese beiden Spaltungsproducte geben uns auch hier die Mittel an die Hand, die Constitution des Caseins abzuleiten. Dieselbe ist identisch mit der des Hühner- und Bluteiweisses und führe ich dieselbe zum besseren Verständnisse des Folgenden nochmals an. In Vergleichung mit der Zusammensetzung der gebromten Säure ist dieselbe:

Schwefelfreies Casein.



Wasserfreie gebromte Säure.



Die Begründung der hier aufgestellten Constitution des Caseins ergibt sich aus Folgendem:

Wie beim Hühner- und Bluteiweiss stimmt auch beim Casein zunächst die nach der aufgestellten Formel berechnete procentische Zusammensetzung mit der, die man durch die Analysen des Caseins gefunden hat, ziemlich scharf überein. Die Zahlen für die Analysen sind aus Gorup-Besanez' Lehrbuch der organischen Chemie entnommen und nur in schwefelfreie Substanz umgerechnet worden. Die Vergleichung ist folgende:

|                | Berechnet: | Gefunden: |
|----------------|------------|-----------|
| $C_{16} = 192$ | 54,39      | 54,16     |
| $H_{25} = 25$  | 7,08       | 7,17      |
| $N_4 = 56$     | 15,86      | 15,85     |
| $O_5 = 80$     | 22,67      | 22,82     |
|                | <hr/>      | <hr/>     |
|                | 353        | 100,00    |

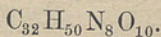
Ferner stimmt die zum Bromiren des Caseins verbrauchte Menge Brom genau mit der überein, welche nach der Berechnung nöthig wäre, um Casein von der Zusammensetzung, wie sie eben aufgestellt wurde, in die Bromoxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure überzuführen. Es sind nämlich erforderlich: 2 Aequ. Brom, die an Stelle von je 1 H in die Leucin und Tyrosingruppe eintreten. Die beiden ausgetretenen Atome H verbinden sich mit der Imidgruppe NH zu  $NH_3$ . Zwei Aequivalente Brom, um  $H_2O$  zu zersetzen, damit durch den freiwerdenden Sauerstoff Leucin oxydirt werde. Ein Aequivalent Brom zur Oxydation der Oxalsäurenitrilgruppe zu  $CNO^{1/2}$ . Die Gruppe verdoppelt bildet dann durch Aufnahme von  $3H_2O = 3NH_3 + 2CO_2$ .

Da das Atomgewicht des Caseins nach der aufgestellten Formel 353 beträgt, so sind also 5 Aequivalente Brom nöthig, um 353 Gewichtstheile Casein oder 113 Gr. Brom, um 100 Gr. Casein in die bromirte Säure überzuführen.

Zur thatsächlichen Bromirung von 100 Gr. bei 100 Grad

getrocknetem und mit Aether entfettetem Casein wurden angewandt 120 Gr. Brom, von welcher Quantität regelmässig noch ca. 6 bis 7 Gr. abdestillirten, so dass also faktisch nur 113 bis 114 Gr. Brom agirten. Die durch den Versuch gefundene Zahl stimmt nun in der That ziemlich genau mit der nach der Formel berechneten überein.

Die durch Bromirung des Caseins aus dem Oxalsäurenitril frei werdende  $\text{CO}_2$  entweicht zum geringsten Theil beim Zusatz von Alkohol; der grösste Theil derselben bildet mit diesem das krystallinische Salz, den Bromkohlen säure-Aether. Das gebildete Ammoniak verdampft. Die Gründe, wesshalb die Gruppe CN als die Hälfte des Oxalsäurenitrils und nicht als Cyan aufgefasst werden muss, hat Knop bereits in seiner Abhandlung<sup>1)</sup> angeführt. Da die oben aufgestellte Gruppierung des Caseins nur die Hälfte eines Oxalsäurenitrils enthält, so muss man, um zur kleinsten Formel für das Casein zu gelangen, dieselbe verdoppeln, so dass sich für dasselbe der Ausdruck



ergiebt.

Bei einer Vergleichung der Analysen der gebromten Säuren aus Casein und deren aus Bluteiweiss, könnte wohl der Einwand erhoben werden, dass, da die Unterschiede derselben so fein, so gering sind, die analysirten Präparate entweder dieser oder jener Verbindung nicht ganz rein gewesen seien.

Im Uebrigen wäre es sehr unvorsichtig auf Grund solcher geringer Differenzen in den Analysen allein, die Formeln für die Caseinverbindungen in der oben angegebenen Weise aufzustellen. Ein solcher Einwand wäre unzweifelhaft begründet, und ich würde nicht gewagt haben, nur auf diese geringen Unterschiede in den Analysen hin, die gebromte

<sup>1</sup> Chem. Centralbl. v. 1875 S. 412.

Säure des Caseins, wie geschehen, zu formuliren. Zwei Gründe waren dabei noch besonders massgebend:

1) Wie schon mitgetheilt, erhielt ich bei andauerndem Kochen des Casein-Zinksalzes mit überschüssigem Aetzbaryt in der Retorte nicht, wie ich erwartet hatte, das entsprechende Barytsalz, sondern Bromoxyleucinbaryt. Die Analysen dieser Verbindung habe ich bereits angeführt. Würde das Casein-Zinksalz, wie das Blut- und Hühnereiweiss-Zinksalz Bromdioxyleucin enthalten, so wäre gar kein Grund vorhanden, warum diese Verbindung bei der stattgefundenen Spaltung mit Baryt sich als Bromoxyleucinbaryt abscheiden sollte. Diese Thatsache liefert zu gleicher Zeit den Beweis, dass der O an das Leucin angeheftet ist. Der etwa hierauf mögliche Einwand, es stünde noch nicht fest, dass bei den gebromten Säuren des Hühner- und Blutalbumins beide Aequivalente Sauerstoff zum Leucin gehörten, es habe vielleicht 1 Aequivalent davon das Tyrosin oxydirt und dasselbe könne nun auch bei der aus Casein dargestellten gebromten Säure der Fall sein, wesshalb sich darin natürlich nur Bromoxyleucin abspalten könnte, wird zugleich mit durch den zweiten Grund widerlegt.

2) Zum Bromiren von 100 Gr. trockenem, aschefreien Hühnereiweiss sind, wie Knop dargethan hat, 158 Gr. Brom erforderlich. Ganz dasselbe Verhältniss ergab sich beim Bluteiweiss. Anders gestaltete sich der Fall beim Casein. Wurden 100 Gr. durch Aether entfettetes, bei 100 Grad getrocknetes Casein mit 150 Gr. Brom dem Bromirungsprozess unterworfen, so destillirten regelmässig ca. 38 Gr. in die Vorlage über; wurden dann bei denselben Versuchen nur 120 Gr. Brom angewendet, so erwiesen sich immer noch ca. 6 — 7 Gr. als überschüssig. 100 Gr. trocknes Casein nehmen also unter diesen Umständen nur 114 Gr. Brom auf. Diese 114 Gr. sind, wie weiter oben gezeigt wurde, aber gerade nur fähig, um aus dem Casein eine gebromte

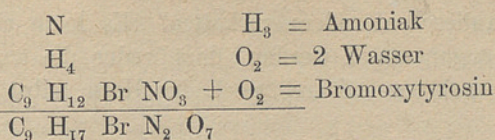
Säure zu bilden, die der von mir aufgestellten Formel entspricht. Würde noch 1 Aequivalent Sauerstoff mehr in der Formel vorhanden sein, so müssten zur Bromirung noch 2 Aequiv. Brom mehr verbraucht werden, die aus einem  $H_2O$  noch 1 Aequiv. Sauerstoff freimachen könnten. Da eine Mehraufnahme von Brom aber bei wiederholt zugegebenen Ueberschüssen nie eingetreten ist, so ist wohl mit Sicherheit, in Verbindung mit der unter Nr. 1 angegebenen Begründung und auf Grund der mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Analysen, anzunehmen, dass die von mir für das Casein-Zinksalz aufgestellte Formel die richtige sei.

Vergleichen wir die für das Hühner- und Bluteiweiss gefundene Formel  $C_{64} H_{100} N_{16} O_{20}$  mit der für das Casein bezeichneten  $C_{32} H_{50} N_8 O_{10}$ , so gewahren wir, dass sie grade die doppelte Anzahl Atome C, H, N, O besitzt. Das Moleculargewicht des Albumins muss also auch doppelt so gross sein, als das des Caseins.

Auf dieser Verschiedenheit der Moleculargewichte, bei sonst gleicher procentischer Zusammensetzung, beruhen wahrscheinlich die verschiedenen physikalischen Eigenschaften beider Körper; die Fähigkeit, die verschiedenen Mengen Brom aufzunehmen und die damit zusammenhängende leichtere oder schwierigere Oxydation hat jedenfalls auch hierin seinen Grund.

Als dritten Eiweisskörper unterwarf ich das Horn dem Bromirungsprocess. Es wurde, wie das Bluteiweiss und Casein, bei gleicher Behandlung, ebenfalls in zwei Producte gespalten, in eine gebromte Säure und in dasselbe crystallinische Salz, das die beiden anderen untersuchten Eiweisskörper gegeben hatten.

Die gebromte Säure jedoch unterscheidet sich wesentlich von den aus dem Bluteiweiss und Casein dargestellten. Es fehlt in derselben das Leucin: sie enthält nur als Componenten:



Die aus Bluteiweiss und Casein gewonnenen Bromdioxyleucin und Bromoxyleucin- Amon- Bromtyrosinsäuren enthalten nur 1 Molekül  $\text{H}_2 \text{O}$ , die Bromtyrosinsäure aus Horn dagegen 2 Moleküle. An Stelle des Leucins ist bei dieser Säure 1 Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  getreten.

Da nun alle Eiweisskörper, die Leucin neben Tyrosin enthalten, auch das Leucin bei unserer Behandlung mit in die neue gebromte Säure übergehen liessen, so würde es wundersam erscheinen, warum dies nicht auch beim Horn der Fall hätte sein sollen, wenn anders es ursprünglich selbst Leucin enthalten hätte.

Die Säure kann aber weder nach der Formel Leucin enthalten, noch konnte dieser Körper, als vielleicht bei der Bromirung abgespalten, in einer Flüssigkeit aufgefunden werden.

Eine Erscheinung, der bereits weiter oben Erwähnung gethan wurde, giebt einen Beweis für die Richtigkeit der hier aufgestellten Constitution der aus Horn erhaltenen bromirten Säure und von dem Nichtvorhandensein des Leucins in derselben. Liess man nämlich das Zink auf die sauren Flüssigkeiten, die man durch die Bromirung von Casein und Blutalbumin erhalten, zu lange Zeit einwirken, so würde die organische Substanz selbst angegriffen, indem das Zink entbromend wirkte und einen Körper abschied, der sich durch die Analyse als Oxyleucinzink ergab. Eine solche Ausscheidung konnte beim Horn bei gleicher Behandlung, ja selbst bei gesteigerter Temperatur, trotz öfterer angestellter Wiederholungen, nie nachgewiesen werden. Warum sollte, wenn die gebromte Säure aus Horn, analog den beiden anderen gebromte Säuren auch Leucin enthielte, sich das

Zink gegen dieselbe anders verhalten? Es kann also mit Sicherheit angenommen werden, dass weder die aus Horn dargestellte gebromte Säure, noch das Horn selbst Leucin enthält.

Auf Grund des hier gewonnenen Resultates jedoch will ich es nicht wagen, eine Constitutionsformel für das Horn aufzustellen, indem es ja überhaupt fraglich ist, ob dem Horn eine solche zukommt. Das Horn enthält neben Tyrosin die Oxalsäurenitrilgruppe, denn es lieferte ebenfalls den bekannten Bromkohlen säure-Aether, eine Imid- oder Amidgruppe, die sich in der gebromten Säure als Ammoniak vorfindet.

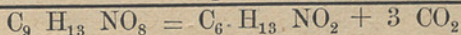
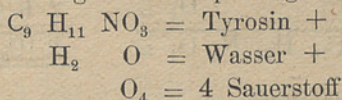
Zu einer der procentischen Zusammensetzung des Hornes entsprechenden Formel gelangt man aber durch Zusammenstellung dieser drei Componenten nicht. Bei Horn fällt der hohe Schwefelgehalt bis zu 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zu sehr ins Gewicht und man wird schwerlich vorher eine bestimmte Hornformel aufstellen können, als bis man über die Verbindung darin, an welcher der Schwefel Antheil nimmt, sicheren Aufschluss haben wird.

Sind wir nun auch beim Horn zu keinem Resultate gelangt, auf das sich eine sichere Formel gründen lässt, so können wir aus demselben doch auf einen nicht weniger wichtigen Punkt, auf die Bildung desselben schliessen. Das Horn und wahrscheinlich ebenso alle anderen Tegumente, wie Haare, Federn, Nägel u. s. w., die ja mit ihm eine gleiche procentische Zusammensetzung besitzen, scheinen demnach aus den anderen im thierischen Organismus vorhandenen Eiweisskörpern nur durch Abscheidung von Leucin gebildet zu werden, das entweder als solches im Organismus erhalten bleibt oder sich weiter zersetzt. Diese Betrachtung wirft auch einiges Licht auf die Bildung des freien Leucins, dessen Vorkommen im Organismus in neuerer Zeit immer häufiger beobachtet wird.

Ich kann nicht unterlassen an das Vorstehende noch folgende Bemerkungen anzuknüpfen. Zuerst fällt es auf, dass zur Bereitung von Tyrosin immer Horn empfohlen wird, während man zur Darstellung von Leucin auf die Anwendung anderer Proteinstoffe verwiesen wird. Dieser Umstand spricht zu Gunsten der hier aufgestellten Gruppierung der Horn-Säure, worin, verglichen mit Eiweiss, die Leucin-gruppe fehlt.

Im Widerspruch aber mit derselben finden sich auch die Angaben, dass neben dem Tyrosin auch geringe Mengen Leucin aus dem Horn erhalten worden sind. Die Methoden zur Darstellung von Leucin und Tyrosin bestehen nun in den meisten Fällen in einer Behandlung von Eiweisskörpern mit concentrirter  $H_2SO_4$  und Aetzkali und immer werden dabei verhältnissmässig wenige Procente, sei es Leucin oder Tyrosin gewonnen. Bei den bisher zur Darstellung von Leucin und Tyrosin angewandten Methoden treten sie als Producte einer tiefer eingreifenden Zersetzung des Eiweisskörpers hervor.

Ich will deshalb nicht unterlassen, hier zu zeigen, dass unter so störend einwirkenden Zersetzungen, wie Schmelzen mit Aetzkali aus Tyrosin Leucin entstehen kann, dass also in vielen Fällen das Leucin erst secundär auftritt. Durch Aufnahme von 1 Molekül  $H_2O$  und 4 Aequiv. Sauerstoff zerfällt das Tyrosin grade auf in Leucin und  $CO_2$ . Folgende Gleichungen mögen diese Spaltung veranschaulichen:

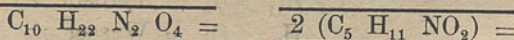
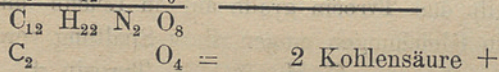
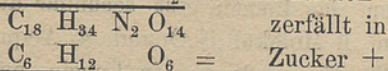
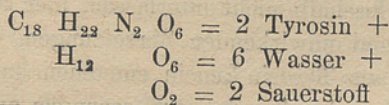


Gelegenheit zur Aufnahme von  $H_2O$  und O ist einer Verbindung, die an der Luft mit Kali zusammen geschmolzen wird, wohl geboten.

Die Mannigfaltigkeit der Producte, die aus den Eiweisskörpern thatsächlich dargestellt worden sind, lässt die hier aufgestellten Gruppierungen bedenklich erscheinen, als eine gewisse Einfachheit darin liegt.

Ich will deshalb zum Schluss zeigen, wie durch Combination der einen und der anderen Gruppe, hinreichend complicirte Verbindungen entstehen können, um der Ableitung einer ganzen Reihe verschiedener Körper Spielraum zu lassen.

Es sind z. B. aus den Eiweisskörpern auf künstlichem Wege amidartige Verbindungen des Zuckers, Zuckersäure, Amidovaleriansäure u. s. w. dargestellt worden. Wir werden gleich sehen, wie sich die Bildung von Zucker aus Amidovaleriansäure aus unserer aufgestellten Gruppierung der Eiweisskörper ableiten lässt. Das Tyrosin einer der Componenten unseres Eiweiss kann sich durch Aufnahme von  $H_2O$  und  $O$  grade auf in Zucker,  $CO_2$  und Valanin oder Amidovaleriansäure spalten. Folgende Gleichungen mögen das hier Gesagte erläutern:



## 2. Amidovaleriansäure.

Möglich, dass diese Art von Spaltung der Eiweisskörper, die nur durch Aufnahme von  $H_2O$  und  $O$  vor sich geht, auch im thierischen Organismus stattfindet und dass

auf diese Weise die Bildung des Milchzuckers in der Milch, der dann jedenfalls speciell aus dem Casein entsteht, und die Bildung von Zucker in der Harnuhr zu erklären wäre. Das Auffinden von Amidovaleriansäure im Organismus<sup>6)</sup> scheint dieser Annahme einige Wahrscheinlichkeit zu verleihen.

**LEIPZIG,**  
Laboratorium des Herrn Prof. Knop,  
im August 1875.



---

<sup>6)</sup> Gorup-Besanez'; Organ. Chemie III. Aufl. 326.

