

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Kurzes Lehrbuch der Physiologie für Mediciner

Boruttau, Heinrich

Leipzig [u.a.], 1898

II. Chemische Bestandtheile des menschlichen Körpers

II.

Chemische Bestandtheile des menschlichen Körpers.¹⁾

Am Aufbaue des lebenden Körpers betheiligen sich fast alle Nichtmetalle: die „Organogene“ C , H , O , N ; die Haloïde Fl , Cl , J ; S und P ; in kleinen Mengen wohl auch Si (regelmässig in gewissen Pflanzen, z. B. den Schachtelhalmen vorhanden).

Frei finden sich von ihnen nur N_2 und O_2 — in Spuren auch H_2 — als Gas vor, insofern diese beiden ein- und ausgeathmet werden, — das H_2 -Gas als Zersetzungsproduct im Darmcanale neben H_2S und CH_4 .

Von den anorganischen Verbindungen der Nichtmetalle bildet das Wasser H_2O quantitativ den Hauptantheil des lebenden Körpers (etwa 70%).

Das Vorhandensein von Wasserstoffsperoxyd H_2O_2 resp. Ozon O_3 hat man als Ursache gewisser Oxydationswirkungen im lebenden Körper zeitweise angenommen; doch ist ihre Gegenwart durch nichts sicher nachzuweisen; wahrscheinlich handelt es sich um die Wirkung von O in statu nascendi.

Das Kohlendioxyd CO_2 entweicht zusammen mit H_2O -Dampf als Oxydationsproduct der Gewebe mit den Gewebssäften, Lymphe, Blut und schliesslich durch die Expirationsluft nach aussen (s. Chemie der Athmung).

Die Salzsäure HCl findet sich frei im Magensaft (analog findet sich Schwefelsäure H_2SO_4 im „Speichel“ einer Mittelmeerschnecke, *Dolium Galea*).

¹⁾ Aus der grossen Zahl von Specialwerken über physiologische Chemie seien erwähnt: F. Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie, Berlin 1877/81; G. Bunge, Physiologische Chemie, 3. Aufl., Leipzig 1894; O. Hammarsten, Physiologische Chemie, 3. Aufl., Wiesbaden 1895; Halliburton, Chemische Physiologie und Pathologie, deutsch von Kaiser, Heidelberg 1893; F. Neumeister, Physiologische Chemie, Jena 1893/95. Ferner für die Methodik: F. Hoppe-Seyler, Handbuch der physiol. und pathol.-chemischen Analyse, 6. Aufl., Berlin 1893; E. Salkowski, Physiologisch-chemisches Practicum, Berlin 1893.

Sonst finden sich die Kohlensäure, Salzsäure, Fluorwasserstoffsäure *HFl* (und Jodwasserstoffsäure *HJ*?), sowie die Schwefelsäure und die Phosphorsäure H_3PO_4 nur in Form ihre Salze.

Nirgends im Thierkörper findet sich Salpetersäure; dafür als Auswurfsproduct vielfach NH_3 frei und in Verbindungen (s. später).

Von den Metallen, welche in erheblicheren Mengen im Körper vorkommen, nämlich *Na*, *K*, *Mg*, *Ca* und *Fe*, finden sich die Alkali- und Erdalkalimetalle als Salze der genannten Säuren und wahrscheinlich sehr vieler organischer Säuren.

Die Aschenanalyse liefert nur die absoluten Mengen der einzelnen Basen und fixen Säuren; an welche Säure jede Base gerade in vita gebunden ist, ist oft schwer oder unmöglich zu finden, zumal die organischen Säuren bei der Veraschung verbrannt werden.

Na findet sich vor Allem als Chlorid und Carbonat. Man berechnet den Gehalt des Blutserums und der Gewebssäfte zu 6—7‰ *NaCl*; in einer künstlich hergestellten Kochsalzlösung etwa diesen Gehaltes erhalten sich Structur und viele Lebensäusserungen isolirter Gewebe besonders lange: „physiologische Kochsalzlösung“.¹⁾ Die Carbonate des Natriums sind die Hauptursache der alkalischen Reaction des Blutes.

Das *K* findet sich ebenso wie das *Ca* an Phosphorsäure gebunden im Thierkörper: $Ca_3(PO_4)_2$, Ca_2CO_3 und $MgCO_3$ sind Hauptbestandtheile der Knochensubstanz. Das *Mg* gibt auch durch seine charakteristische unlösliche Doppelverbindung mit Phosphorsäure und NH_3 (Tripelphosphat) zu Concrementen in Gallen- und Harnwegen die Veranlassung.

CaFl findet sich im Zahnschmelz; eine *J*-haltige Verbindung ist nach neueren Untersuchungen (E. Baumann)²⁾ constanter Bestandtheil der Schilddrüse, indem hier im Körper circulirendes *J* (Salze?) abgelagert wird.

Von den Schwermetallen ist das *Fe* von lebenswichtiger Bedeutung, hauptsächlich als Component des Blutfarbstoffes und seiner Derivate (s. u.).

Spuren anderer Metalle, *Mn*, *Cu* u. s. w., welche man im Körper gefunden, sind wohl ohne eigentliche Bedeutung. Vielmehr wirkt die

¹⁾ Ihr *NaCl*-Gehalt muss nach neueren Forschungen etwas grösser sein, derart, dass er dem gesammten, in jedem Fall verschiedenen „osmotischen Druck“ der betreffenden Gewebssäfte gleich ist (Koeppel): „isotonische“ *NaCl*-Lösung.

²⁾ Z. p. C., XXI, S. 319.

Einführung der meisten „fremden Metalle“ in Form ihrer Salze schädlich: „Metallgifte“.

Die „organischen Verbindungen“ als Bestandtheile des Körpers und deren Zersetzungsproducte sollen hier nach folgender Eintheilung kurz besprochen werden:

I. Stickstoffhaltige organische Verbindungen: Eiweisskörper und deren Abbauproducte.

II. Stickstofffreie organische Verbindungen:

1. Kohlenhydrate,
2. Fette und Verwandtes.

Die **Eiweisskörper** sind die complicirtesten unter den organischen Verbindungen, deren moleculare Structur uns, wie mehrfach erwähnt, noch gänzlich verborgen ist. Sie enthalten sämmtlich *C*, *H*, *O*, *N*, *S*, manche auch *P*.

Ihre procentische Zusammensetzung schwankt innerhalb gewisser Grenzen und kann durch folgende Tabelle dargestellt werden:

<i>C</i>	. .	50	—	55	o/o
<i>H</i>	. .	6·6	—	7·3	o/o
<i>N</i>	. .	15	—	19	o/o
<i>S</i>	. .	0·3	—	2·4	o/o
<i>O</i>	. .	19	—	24	o/o

Von ihren physikalischen Eigenschaften ist zunächst die Schwierigkeit zu erwähnen, sie krystallisirt zu erhalten (in neuerer Zeit mehrfach gelungen: Ritthausen, Grübler [Pflanzeneiweiss], Hofmeister,¹⁾ Gürber²⁾); künstlich in festen Aggregatzustand gebracht, bilden sie meist amorphe Massen, Krusten oder Pulver. Im lebenden Körper sind sie indessen durch Mitwirkung des Wassers in flüssigem Zustande vorhanden; doch fehlen hierbei gewisse Eigenschaften der „Lösungen“ der leichter krystallisirenden, einfacheren organischen, sowie anorganischen Verbindungen: die Eiweissmolecüle sind unfähig zum Durchgange durch die Poren von thierischer Haut oder Pergamentpapier; bringt man sie in ein damit abgeschlossenes Gefäss, welches in reines Wasser taucht („Dialysator“, Graham), so gehen jene anderen Körper („Krystalloide“) durch die Poren der Membran durch und werden sich jenseits

¹⁾ Eierweiss, Z. p. C., XIV, 165, XVI, 187.

²⁾ Serumalbumin, C. P., IX, 469.

im Wasser gelöst vorfinden; nicht aber Eiweiss, Leim und Gallertformen gewisser anorganischer Verbindungen (z. B. Kieselsäure): „Colloïde“. Die Ursache hat man in der besonderen Grösse der Molecüle, vielleicht auch in der physikalischen Beschaffenheit der „Lösung“ zu suchen.

Die „Lösungen“ der „wirklichen“ Eiweisskörper haben ferner die Eigenschaft, beim Erhitzen in einen halbfesten Zustand überzugehen, zu „gerinnen“.

Wie der Name besagt, bezeichnet man damit eine Art des Zusammenrinnens in Form mehr oder weniger grober Flocken, welche sich zu einem Ballen, „Gerinnel“, „Coagulum“, vereinigen können, während man unter Eiweissfällung das Niederfallen eines pulverigen Niederschlages versteht, welcher meist aus einer Verbindung von Eiweiss und Fällungsmittel (Albuminat) besteht.

Gerinnung tritt bei vielen im Leben flüssigen oder halbflüssigen Körperbestandtheilen (Muskelplasma, Blutplasma) nach Lösung des Zusammenhanges mit dem lebenden Gesamtorganismus auf, scheinbar „von selbst“ („Spontanerinnung“), natürlich in Wahrheit durch noch nicht genügend erforschte chemische Vorgänge, welche durch die veränderten Verhältnisse in Gang gesetzt werden.

Die Wärmegerinnung erfolgt für verschiedene Eiweisskörper bei verschiedenen Temperaturen, was zu ihrer Trennung benützt werden kann; doch spielen dabei Concentration, Säure-, Alkali- resp. Neutral-salzgehalt eine wichtige Rolle (Hewlett).¹⁾

Die durch die Wärme geronnenen Eiweisskörper sind dauernd verändert, sie lassen sich nicht wieder durch ein Lösungsmittel in den früheren Zustand zurückbringen; anders scheint dies bei den „spontan“ geronnenen Eiweisskörpern, wenigstens des Muskels, zu sein.

Gefällt werden alle Eiweisskörper durch Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., sowie die Salze der Schwermetalle; letztere bilden mit ihnen unlösliche Verbindungen, „Albuminate“. Darauf beruht zum Theile ihre Gift- und antiseptische Wirkung: *Hg*-Albuminat. Blutstillende Wirkung des *FeCl*₃.

Zur Auffindung von Eiweisskörpern in Flüssigkeiten (z. B. Harn bei Krankheiten) bedient man sich der „allgemeinen Eiweissreactionen“, von denen hier genannt seien:

1. Xanthoproteinreaction: Gelbfärbung durch HNO_3 .
2. Kochprobe: Gerinnung bei Ansäuern und Erhitzen.
3. Fällung durch Essigsäure und wenig Ferrocyankalium.
4. Rothfärbung mit Millon's Reagens ($Hg(NO_3)_2$ Lösung).
5. Biuretreaction: Violettfärbung mit Alkalilauge und $CuSO_4$ (Erwärmen).

Wir besprechen nunmehr die wichtigsten Repräsentanten thierischer Eiweisskörper nach der schematischen Eintheilung in 1. einfache, 2. zusammengesetzte Eiweisskörper.

¹⁾ J. P., XIII, 493.

1. Einfache Eiweisskörper, „Proteine“ (Mulder).

a) Albumine, sind löslich in reinem Wasser, verdünnten und zum Theile auch gesättigten Neutralsalzlösungen.

Hierher gehört das Eialbumin im Eierweiss (Albumen), von welchem diese Classe ihren Namen hat (Gerinnungstemperatur circa 73°), ferner die Serumalbumine im Blutserum (Gerinnungstemperatur 73—84°), das Lactalbumin in der Milch (beim Kochen derselben die Haut bildend, Gerinnungstemperatur 77°), endlich das Myoalbumin oder Muskelalbumin, im Kaltwasserauszug von frischem Fleisch (Gerinnungstemperatur 73°).

b) Globuline, sind unlöslich in reinem Wasser, löslich in verdünnten Neutralsalzlösungen, werden durch Sättigen der Lösungen ganz ($MgSO_4$) oder theilweise ($NaCl$) gefällt.

Theilweise gefällt werden sie durch wenig Essigsäure, sowie Einleiten von CO_2 , welche ihnen Alkali entziehen, welches ihnen in geringer Menge anhaftet (sie stehen den eigentlichen Alkalialbuminaten nahe; s. u.).

Hierher gehören: das Serumglobulin im Blutserum (früher als Paraglobulin, Serumcasein, fibrinoplastische Substanz bezeichnet), Gerinnungstemperatur 75°; das Myoglobulin, neben dem Myoalbumin im Kaltwasserauszuge von Fleisch (Gerinnungstemperatur 56°), vor Allem aber die gelösten Globuline, aus welchen das Blutgerinnsel oder Fibrin, und das Muskelgerinnsel oder Myosin entsteht. Ersteres, das „Fibrinogen“ (A. Schmidt), bildet einen Hauptbestandtheil des Blutplasmas (Gerinnungstemperatur 55—56°). Das Muskelplasma, durch Gefrierenlassen und Zerreiben überlebender Muskeln (Kühne)¹⁾ oder Ausziehen mit NH_4Cl aus todtstarrem Muskelfleisch erhalten, soll aus zwei Globulinen bestehen, dem „Myosinogen“ (Halliburton),²⁾ Gerinnungstemperatur 56°, und dem „Paramyosinogen“ (Halliburton) oder Muskulin (Hammarsten),³⁾ Gerinnungstemperatur 47°.

Globuline bilden ferner die Hauptmasse der Zellsubstanz (des „Parenchyms“) der meisten Organe: Leber, Niere u. s. w. (Halliburton).⁴⁾ Hingewiesen sei noch auf die Globuline der Linse (Krystalline).

¹⁾ A. A. P., 1859, S. 748.

²⁾ J. P., VII, 133; VIII, 132.

³⁾ Lehrb. physiol. Ch., III. Aufl., S. 325.

⁴⁾ J. P., XIII, 803.

2. Zusammengesetzte Eiweisskörper, „Proteide“ (Hoppe-Seyler).

a) Verbindungen der einfachen Eiweisskörper mit Säuren (Acidalbumine) und Alkalien (Alkalialbuminate).

Acidalbumine treten auf als erstes Product der Magenverdauung; erwähnt sei das aus Muskeleiweiss und *HCl* entstehende Syntonin. Sie sind durch Alkali in die ursprünglichen Eiweisskörper überführbar. Mehr Alkali führt zur Bildung der Alkalialbuminate, doch geschieht diese stets unter theilweiser Zersetzung (Abspaltung des „locker gebundenen“ *S*-Antheiles).

Die Alkalialbuminate sind nicht in die ursprünglichen Eiweisskörper zurückführbar; sie zeichnen sich durch Gerinnungsunfähigkeit beim Erhitzen aus.

b) **Blutfarbstoff** und seine Derivate. Der rothe Blutfarbstoff oder das Hämoglobin (in seinen Eigenschaften zuerst genauer studirt durch Hoppe-Seyler)¹⁾ ist ein zusammengesetzter Eiweisskörper. Seine wichtigste Eigenschaft ist die Fähigkeit, Sauerstoff locker zu binden (Oxyhämoglobin, *O-Hb*) und wieder abgeben zu können (reducirtes Hämoglobin, *Hb*); hierauf beruht seine Rolle als Sauerstoffträger von der Lunge zu den Geweben und der Farbenunterschied zwischen arteriellem und venösem Blut.

Die scharlachrothe wässrige Lösung des *O-Hb* hat ferner, stark abgekühlt, die Eigenschaft, leicht zu krystallisiren; die „Hämoglobinkrystalle“ zeigen, wie das Mikroskop erkennen lässt, bei den verschiedenen Säugethierarten zum Theil verschiedene und charakteristische Krystallformen.

Die wichtigsten Merkmale des *O-Hb*, des *Hb* und ihrer Derivate bilden indessen die Absorptionsspectra ihrer Lösungen. Die Spectroskopie des Blutes ist wissenschaftlich, klinisch und forensisch nicht allein in Bezug auf qualitative Erkennung von grosser Bedeutung, sondern neuerdings auch für quantitative Bestimmungen (*Hb*-Gehalt, Reductionsgeschwindigkeit) mit Erfolg verwendet worden [Spectrophotometrie von Hüfner,²⁾ Hämatoskop von Hénocque³⁾].

Bringt man eine verdünnte Blutlösung vor den Spalt eines Spectroskops, so beobachtet man zwei dunkle Streifen im Gelb und Grün, der linke nach dem Roth zu gelegene schmaler als der

¹⁾ Med.-chem. Untersuch. Berlin 1866—1871; Z. P. C., verschiedene Bände.

²⁾ J. Pr. Ch. (2) XVI, 290.

³⁾ Spectroscopie du sang. Paris 1895.

rechte dem violetten Ende nähere: *O-Hb*-Streifen, Fig. 4a. Reduction mit Schwefelammonium oder Ammoniumferrotartrat lässt dieselben verschwinden und einen breiten verwaschenen etwa

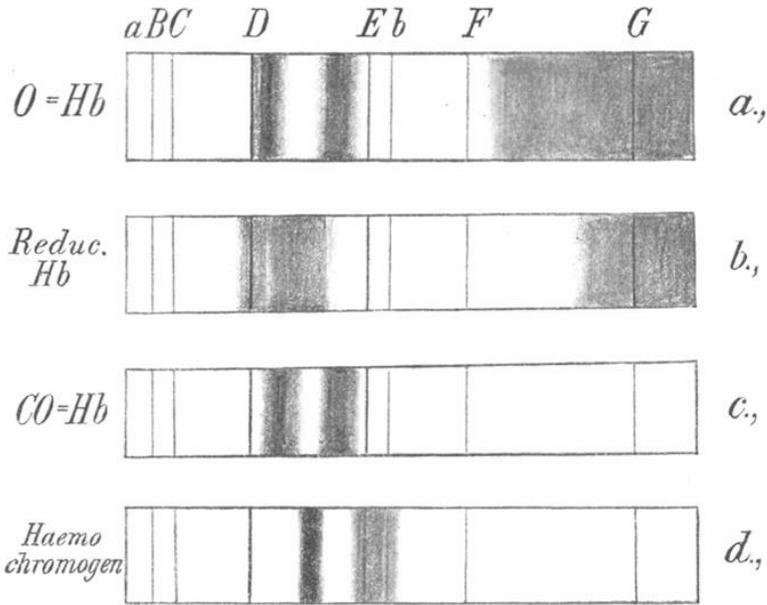


Fig. 4.

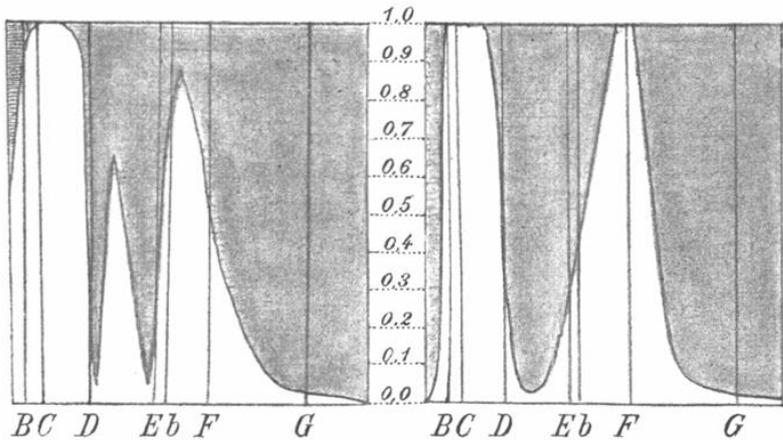


Fig. 5.

die Mitte derselben Stelle einnehmen: *reduc. Hb*-Streifen, Fig. 4b. Bringt man verdünnte Blutlösung in ein nach unten keilförmiges Gefäß, so sieht man die Fig. 5, welche die Gestalt und

Intensität des Spectrums links für das *O-Hb*, rechts für das reduc. *Hb* für jede Concentration erkennen lässt.

Das Hämoglobin bindet ausser dem *O* noch andere Gase, und zwar meist fester; besonders die Verbindung mit dem Kohlenoxyd *CO* ist wichtig, weil ihre Entstehung bei *CO*-Vergiftung durch Hinderung der *O*-übertragenden Function des *Hb* den Tod verursacht. Ihr Spectrum, Fig. 4c, ähnelt dem des *O-Hb*; doch überschreitet der linke Streifen im Gegensatze zu jenem nie die *D*-Linie; und das Spectrum wird durch Reductionsmittel nicht verändert. Analog dem *CO-Hb* sind Verbindungen des Hämoglobins mit *NO* und *CN*. Ein charakteristisches Spectrum (Extrastreifen im Roth) hat die Verbindung mit *H₂S* (Sulf-*Hb*; faulende Leichen), ein weniger charakteristisches das sogenannte Methämoglobin (braun, im Harne nach gewissen Vergiftungen), welches vielleicht eine festere Verbindung mit *O* ist, als das Oxyhämoglobin.

Wirken Säuren oder Alkalien auf Oxyhämoglobin, so wird dasselbe gespalten in einen Eiweisskörper (Globulin) und einen eisenhaltigen Farbstoff, das Hämatin. Dieser zeigt in saurer Lösung braune Färbung (stark concentrirt, sogar schwarze: anscheinende Verkohlung der Gewebe bei Verätzung mit concentrirter *H₂SO₄*), in alkalischer (alkoholische Kalilauge zu Blut gefügt) grüne mit röthlicher Fluorescenz. Die betreffenden Spectra sind nicht besonders charakteristisch.

Bei Spaltung des Blutfarbstoffes durch Säuren verbindet sich das Hämatin mit der betreffenden Säure: besonders wichtig ist unter diesen Verbindungen das salzsaure Hämatin oder sogenannte „Hämin“. Seine Entstehung in Form charakteristischer Krystalle („Häminkrystalle“, Teichmann'sche Blutkrystalle) ermöglicht eine mikrochemische Reaction auf Blut von ziemlicher Empfindlichkeit und bedeutender forensischer Wichtigkeit.

Wirkt ein reducirender Körper (Schwefelammonium) auf Hämatin oder wird reducirtes Hämoglobin bei Sauerstoffabschluss gespalten, so entsteht das sogenannte „reducirte Hämatin“ oder Hämochromogen (Hoppe-Seyler), welchem ein äusserst charakteristisches Absorptionsspectrum zukommt, bestehend aus zwei Streifen, welche indessen gegenüber denjenigen des *O-Hb* nach rechts verschoben erscheinen, und von welchen der linke sich durch ganz besondere Schärfe und Schwärze auszeichnet, während der rechte schwach, breit und verschwommen ist, Fig. 4d.

Die Constitution des Blutfarbstoffes und seiner Derivate ist noch unbekannt; auch die empirisch zu ermittelnde Zusammensetzung ist

trotz seiner Krystallisationsfähigkeit bis jetzt zweifelhaft; die genauesten Analysen ergaben für Pferdehäemoglobin $C_{712}H_{1130}N_{214}S_2FeO_{245}$ [Bunge und Zinowsky¹⁾]; das Molecül, als das eines zusammengesetzten Eiweisskörpers, ist jedenfalls von bedeutender Grösse und Complicirtheit der Zusammensetzung, auch für die verschiedenen Thiere verschieden.²⁾

Die empirische Formel des Hämatins hingegen, also des nach Abspaltung des Eiweiss übrigbleibenden Antheiles des Blutfarbstoffes, ist ziemlich sichergestellt: $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ (Nencki und Sieber).³⁾ Durch längere Einwirkung von Säuren auf Hämatin wird das Eisen abgespalten und es bleibt das sogenannte „eisenfreie Hämatin“ (Mulder) oder „Hämatoporphyrin“⁴⁾ (Hoppe-Seyler). Diesem kommt nach Nencki und Sieber⁵⁾ die empirische Formel zu: $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Genau dieselbe Formel hat nach Maly⁶⁾ der **Gallenfarbstoff** oder das **Bilirubin**. Auf den Zusammenhang zwischen Blut- und Gallenfarbstoff wiesen schon früher die in alten Extravasaten, Cysten u. s. w. vielfach vorkommenden, von Virchow⁷⁾ als Hämatoïdinkrystalle bezeichneten rhombischen Gebilde, deren chemische Eigenschaften die gleichen sind, wie diejenigen des Bilirubins. Die Entstehungsweise des Gallenfarbstoffes aus dem Blutfarbstoffe im Körper ist freilich noch nicht aufgeklärt.

Die wichtigsten Eigenschaften des Bilirubins sind seine Löslichkeit in Chloroform und seine leichte Oxydirbarkeit. Alkalische Lösungen von Bilirubin werden an der Luft rasch grün durch Bildung von Biliverdin $C_{16}H_{18}N_2O_4$ (Staedeler),⁸⁾ welches auch in der Galle vorkommt, ja bei hungernden Säugethieren das Bilirubin überwiegt.

Zur Erkennung von Gallenfarbstoff in Flüssigkeiten schichtet man sie über rauchende Salpetersäure: an der Berührungsstelle bildet sich ein Ring, welcher nacheinander resp. übereinander grüne, blaue, violette Färbung zeigt, schliesslich verschwindet, Gmelin'sche Reaction. Es handelt sich hier um die Bildung der weiteren Oxydationsproducte: Bilicyanin und Choletelin.

1) Z. p. C., X, S. 16.

2) Jaquet, *ibid.* XII, 285; XIV, 289.

3) Arch. f. exp. Path. u. Pharm., XVIII, 401.

4) Med. chem. Untersuch., S. 528.

5) Arch. f. exp. Path. u. Pharm., XXIV, S. 430.

6) J. prakt. Ch., CIV, 28.

7) A. p. A. I, 379, 407.

8) Ann. Ch. Pharm., CXXXII, S. 323.

Wichtiger ist ein Reductionsproduct, das [von Maly¹⁾ durch Natriumamalgam aus Bilirubin erhaltene] Hydrobilirubin, welches identisch ist mit dem Urobilin (Jaffé),²⁾ einem constanten färbenden Bestandtheil des Harnes und der Fäces. Seine Formel ist $C_{32}H_{44}N_4O_7$. Hoppe-Seyler³⁾ erhielt das Urobilin durch Einwirkung von nascirendem H auf Blut.

c) **Phosphorhaltige Eiweisskörper.** Hierher gehören zunächst die echten Nucleine, wie sie Miescher⁴⁾ in reinem Zustande aus Lachssperma erhielt. Ausser ihrem Vorkommen in den Spermatozoen (Köpfen) bilden sie Hauptbestandtheile aller Zellkerne (Chromatinfäden). Man hat sie mit der Zelltheilung und den Fortpflanzungsvorgängen in Verbindung gebracht.

Die echten Nucleine bestehen aus einem Eiweisskörper und einer phosphorhaltigen Nucleinsäure (Altmann und Kossel).⁵⁾ Aus dieser letzteren lassen sich die „Nucleinbasen“ Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Adenin abspalten, welche unter den Zerfallsproducten der Eiweisskörper später Erwähnung finden werden.

Die echten Nucleine verbinden sich mit Eiweisskörpern zu complicirten Verbindungen, welche als „Nucleoproteide“ bezeichnet werden, z. B. das in den weissen Blutzellen enthaltene Nucleohiston (Lilienfeld).⁶⁾

Zu unterscheiden von den echten Nucleinen sind andere phosphorhaltige Körper, welche man als Paranucleine oder Pseudonucleine bezeichnet hat. Sie spalten keine Nucleinsäure ab. Ihre Verbindungen mit Eiweisskörpern sind die in allen Zellen häufigen „Nucleoalbumine“. Ein Nucleoalbumin ist auch das in der Milch gelöste Casein. Dasselbe hat die Eigenschaften eines Alkalialbuminats: es gerinnt nicht bei Siedehitze, wird durch geringe Mengen Säure (Essigsäure, Milchsäure beim „Sauerwerden“ der Milch) gefällt und durch Alkali wieder gelöst. Von dem durch Säure gefällten Casein verschiedene Eigenschaften („Paracasein“) hat der durch Labenzym gewonnene Käsestoff; wie bei der Blut- und Muskelplasmagerinnung scheint hier Kalk mitzuwirken.⁷⁾

1) Annalen d. Chem., CLXIII.

2) C. M. W., 1868, S. 241, 1869, S. 177; A. p. A., XLVII, S. 405.

3) Berichte d. D. chem. Ges., VII, S. 1065

4) Med. chem. Untersuch., S. 441, 502

5) A. (A.) P., 1889, S. 524; 1891, S. 181.

6) A. (A.) P., 1892, S. 550.

7) Hammarsten, Arthus & Pagès, Soxhlet & Söldner.

d) Verbindungen von Eiweisskörpern mit Kohlenhydraten und Fetten.

Das echte, durch Essigsäure fällbare **Mucin** der Schleimhaut-secrete und der Wharton'schen Sulze, besonders aber die schleimartigen Producte gewisser Mollusken werden als Verbindungen von Eiweiss mit dextrinähnlichen Kohlenhydraten angesehen (Landwehr).¹⁾ Möglicherweise lassen sich auch aus anderen Eiweisskörpern Kohlenhydrate abspalten (Pavy),²⁾ was der Theorie entsprechen würde, welche jedem „lebenden Eiweissmolecul“ eine Proteidstructur („verbrennliche Seitenketten“) zuschreibt.

Lecithalbumine (Nervensystem, Eidotter) sind analoge Verbindungen mit dem später bei den Fetten zu besprechenden Lecithin.

Substanzen, welche keine eigentlichen Eiweisskörper sind, aber in ihren Eigenschaften diesen nahe stehen, bezeichnet man als **Albuminoide**. Hierher gehört vor Allem der **Leim**. Die leimgebende Substanz des Bindegewebes (Collagen), die organische Grundsubstanz der Knochen (Ossein) liefern mit siedendem Wasser eine „Lösung“ von Leim, welche beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht, beim Erwärmen wieder flüssig wird (gewissermassen umgekehrtes physikalisches Verhalten gegenüber den Eiweisslösungen). N-haltig, von ähnlicher procentischer Zusammensetzung und ebenso unbekannter Constitution, zeigt der Leim manches Abweichende von den Eiweisskörpern: Unfähigkeit, dieselben als Nährstoff zu ersetzen (s. später); reiner Leim enthält keinen Schwefel.

Als Verbindung von Leim mit Kohlenhydrat betrachtet man das Chondrin, den Hauptbestandtheil des Knorpels.

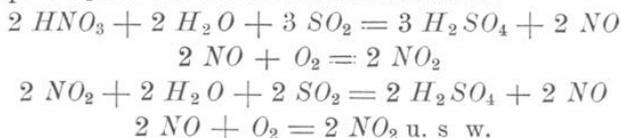
Albuminoide sind ferner die Vitelline des Eidotters, das Keratin (Hornsubstanz) und Elastin (elastische Fasern), endlich die giftigen Stoffwechselproducte krankheitserregender Spaltpilze, welche man auch als Toxalbumine bezeichnet. Diese stehen zum Theil vielleicht den zunächst zu besprechenden Spaltungsproducten der Eiweisskörper näher.

Den Eiweisskörpern nahe stehen wahrscheinlich auch manche **Fermente**. Unter einem Ferment versteht man einen Körper, welcher, selbst nur in geringer Menge vorhanden, grosse Mengen anderer Verbindungen umzusetzen ver-

¹⁾ Z. p. C., VIII, S. 114; IX, S. 122; A. g. P., XXXIX, S. 193; XL, S. 21.

²⁾ Physiologie der Kohlenhydrate, Wien, Deuticke, 1895.

mag, meistens so, dass er sich selbst dabei regenerirt, wie die Salpetersäure, resp. NO_2 bei der Schwefelsäurefabrikation:



Im Gegensatz zu den an Mikroorganismen haftenden oder mit ihnen zu identificirenden eigentlichen — „geformten“, „organisirten“ — Fermenten, wie die Hefe, nennt man jetzt nach Kühne's Vorschlag die analogen, „ungeformten“, amorph isolirbaren Stoffe, wie die Diastase, das Ptyalin, Pepsin, (s. später) „Enzyme“.

Von den Spaltungsproducten der Eiweisskörper stehen diesen selbst noch am nächsten diejenigen, welche durch die Verdauung der Eiweisskörper entstehen: **Albumosen und Peptone.**¹⁾

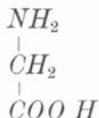
a) Albumosen oder Propeptone. Werden aus ihren Lösungen durch Ammoniumsulfat gefällt.

Je nach dem Verhalten zu $NaCl$, $MgSO_4$ und HNO_3 unterscheidet Kühne die Proto- und Deuteroalbumose; ein nichtdialysirendes, albumoseartiges Verdauungsproduct wurde als Heteroalbumose bezeichnet.

b) Peptone. Werden durch $(NH_4)_2SO_4$ nicht gefällt, sondern nur durch Tannin, Jodquecksilberjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Pikrinsäure.

Albumosen und Peptone geben bereits in der Kälte die Biuretreaction; ihre Lösungen gerinnen nicht beim Erwärmen. Beide können nach Kühne in zwei Arten Körper unterschieden werden: die Hemialbumosen und Hemipeptone, welche leicht weiter spaltbar sind, und die Antialbumosen und Antipeptone, welche schwer zersetzlich sind.

Weitere Zersetzungsproducte der Eiweisskörper sind die **Amidosäuren**. Ihr Prototyp, die Amidoessigsäure oder das Glykokoll



findet sich nicht frei, sondern in Form von unter Wasseraustritt gepaarten Verbindungen. Hierher gehört zunächst die eine der beiden so wichtigen Arten von Gallensäuren, die Glykocholsäure.

¹⁾ Kühne und Chittenden, Z. B., XIX, S. 159; XX, S. 11; XXII, S. 409.

Dieselbe kann dadurch entstanden gedacht werden, dass das Radical der Cholsäure oder Cholsäure (ihre Formel für den Menschen ist $C_{18}H_{28}O_4$, für die Cholsäuren verschiedener Thiere verschieden), also Cholsäure minus OH an Stelle eines H -Atomes in der Amidogruppe des Glykokolls tritt:



Auch die andere Gallensäureart, die Taurocholsäure, ist eine solche gepaarte Säure, nämlich Cholsäure + Taurin — Wasser. Das Taurin ist Amidoäthylsulfosäure (auch als Amidooxäthylsulfosäure = Amidoisäthionsäure betrachtet):



also die Taurocholsäure



Reichlich im Pflanzenfresserharne, in kleinen Mengen auch im Menschenharne findet sich die gepaarte Verbindung des Glykokolls mit einer aromatischen Säure, der Benzoësäure C_6H_5COOH , also das Benzoylglykokoll oder die **Hippursäure**



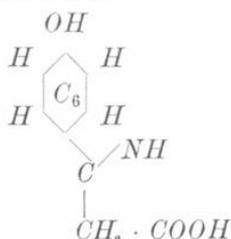
Die Amidoessigsäure selbst sowohl, als die Gallensäuren und die Hippursäure sind Verbindungen, welche in reinem Zustande krystallisiren.

Producte der im Darne stattfindenden Eiweisspaltung sind ferner die beiden Homologen der Amidoessigsäure, eine Amidovaleriansäure mit fünf C -Atomen und eine oder mehrere der sechs Kohlenstoffatome enthaltenden Amidokapronsäuren oder Leucine $NH_2 \cdot C_5H_{10} \cdot CO_2H$.

Die mikroskopisch kugelförmigen Krystallaggregate des **Leucins** finden sich als Product tryptischer Eiweissverdauung (s. später), (sowie in gewissen Krankheiten in Organen und Harn) meist zusammen mit den garben- oder ährenartigen Krystaldoppelbüscheln des Tyrosins (von τυρός, weil in faulendem Käse zu finden).

Das **Tyrosin** ist eine unverzweigte Amidopropionsäure (also nächste Homologe der Amidoessigsäure), in welcher indessen ein H -Atom durch ein **aromatisches** Radical, ein Oxyphenyl oder hydroxyliertes Benzolradical ersetzt ist, derart, dass an dem

Benzolkerne die Verbindungsaffinität mit der Säure dem *OH* gerade gegenüberliegt (Parastellung); es ist also = Paraoxyphenyl- α -Amidopropionsäure:



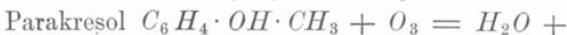
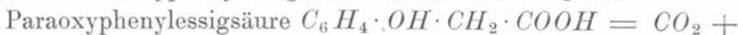
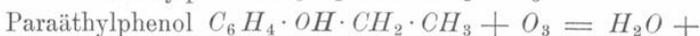
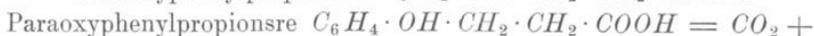
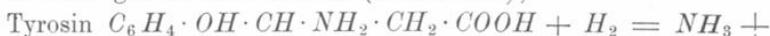
Nach einer anderen Herleitungsweise wird das Tyrosin auch als Amido-*hydroparakumarsäure* bezeichnet.

Das aromatische Radical der Hippursäure des Pflanzenfresserharnes stammt vermuthlich aus der Cuticularsubstanz der Pflanzen [Meissner¹⁾]; die Constitution des Tyrosins zeigt indessen, dass auch das Eiweiss den Benzolkern enthält.

Auf dieser Eigenschaft beruht die Millon'sche Reaction; Phenole färben das Reagens tiefroth.

Durch weitere Spaltung des Eiweisses resp. Tyrosins, vornehmlich in Folge der Thätigkeit der Fäulnisserreger im Darne, entstehen noch weitere, theils *N*-haltige, theils *N*-freie aromatische Verbindungen. Letztere sind als Phenole und Kresole zu bezeichnen.

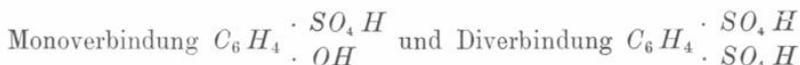
Nach E. Baumann²⁾ entsteht durch folgende Reihe abwechselnder Oxydationen und Spaltungen aus dem Tyrosin schliesslich das gewöhnliche Phenol (Carbolsäure);



¹⁾ Meissner und Shepard, Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Hannover 1866.

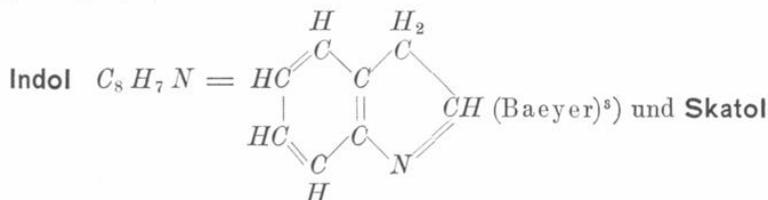
²⁾ Ber. d. D. chem. Ges., XII, S. 1450.

Das einfach hydroxylierte Phenol resp. Kresol wird im Thierkörper zum Theile zu Dioxyphenolen, Hydrochinon (Para-D.) und Brenzkatechin (Meta-D.) $C_6H_4(OH)_2$, oxydirt. Diese und viele andere aromatische Verbindungen, mögen sie nun durch Eiweisspaltung entstanden oder von aussen einverleibt sein, verlassen indessen den Organismus nicht frei, sondern gepaart mit Schwefelsäure, welche durch Oxydation des Eiweisschwefels entsteht, als sogenannte Aetherschwefelsäuren [Baumann mit Preusse und Herter¹⁾]; so finden sich bei Carbolsäurevergiftung im Harne die Salze der Phenolätherschwefelsäure: $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH = C_6H_5 \cdot SO_4H$, der Brenzkatechinätherschwefelsäuren und Hydrochinonätherschwefelsäuren:



Durch Bildung weiterer chinonartiger Oxydationsproducte der Phenole entsteht die Dunkelfärbung des Harnes bei Carbolsäurevergiftung. Brenzkatechinschwefelsäure findet sich regelmässig im Pflanzenerharn, pathologisch auch im menschlichen.

An Schwefelsäure gebunden erscheinen im Harne auch die Radicale zweier complicirterer *N*-haltiger aromatischer Verbindungen, welche als Fäulnisproducte der Eiweisskörper regelmässige Bestandtheile der Fäces sind (Brieger).²⁾



$C_9H_9N =$ Methylindol.

Durch Hydroxylierung und Paarung mit H_2SO_4 entsteht aus dem Indol die Indoxylschwefelsäure, identisch mit der von Jaffé⁴⁾ als Indikan oder indigobildende Substanz des Harnes be-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges., XIX, S. 54 und 1747; A. g. P., XIII, S. 285; Z. p. C., I, S. 244; A. (A.) P., 1879, S. 245.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges., X, S. 1027; Baumann und Brieger, Z. p. C., III, S. 254.

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges., XIII, S. 2254; XIV, S. 1741.

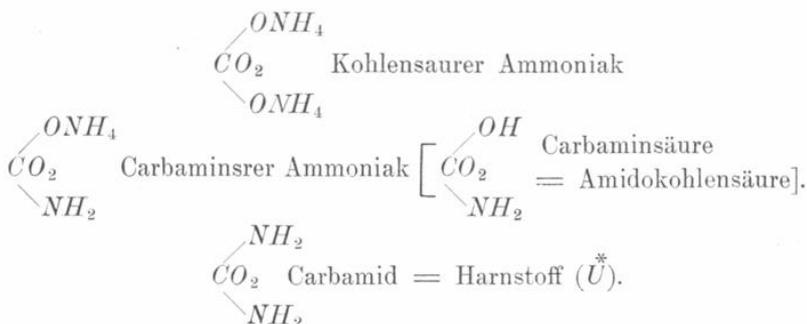
⁴⁾ A. g. P., I, S. 448.

zeichneten Verbindung, indem sie (wahrscheinlich identisch mit Indigweisschwefelsäure) durch Oxydation (*HCl*, Chlorkalk) in echtes Indigo-blau verwandelt wird:



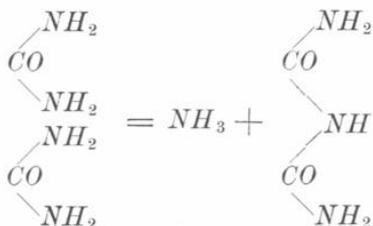
Ihr entspricht die Skatoxylschwefelsäure $C_9 H_8 N \cdot SO_4 \cdot H$.

Bei der weiteren Spaltung der Amidosäuren fällt leicht NH_3 ab, aus dessen Verbindung mit CO_2 eine Theorie (s. später) das N-haltige Endproduct des Eiweisszerfalles beim Säugethier entstehen lässt, nämlich den Harnstoff. Die Verwandtschaft erhellt aus folgender Zusammenstellung:



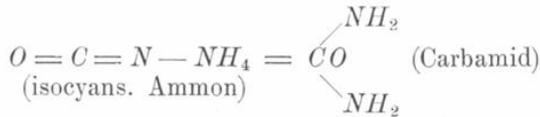
Jede folgende Verbindung kann aus der vorhergehenden durch H_2O -Austritt entstanden gedacht werden.

Der **Harnstoff** zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit und seine Löslichkeit in Alkohol (zur Darstellung aus Harn benützt) aus. Als Base bildet er mit Säuren Salze: Salpetersaurer Harnstoff, dessen charakteristische Krystalle (rhombische Tafeln mit einem spitzen Winkel von 82°) zur Erkennung der Gegenwart von Harnstoff benützt werden (HNO_3 -Zusatz); Oxalsaurer Harnstoff. Er verbindet sich mit Aldehyd, mit Palladiumchlorür, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Grundlage der Liebig'schen Titirmethode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffes). Er schmilzt bei 132° und beginnt dabei sich zu zersetzen zu Biuret:

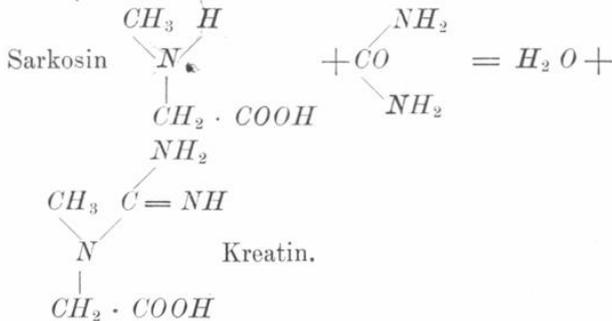


Beim weiteren Erhitzen entstehen Isocyanssäure und Cyanursäure (3faches Polymer der Isocyanstre). Durch Hitze bei Gegenwart von Wasser, durch starke Säuren und Alkalien, sowie Fermente (ammoniakalische Harnsäure, veranlasst durch den Mikroccoccus Ureae) spaltet sich der Harnstoff unter Wasseraufnahme (vgl. oben) zu CO_2 und NH_3 , welche sich unter weiterer Wasseraufnahme zu kohlen-saurem Ammoniak vereinigen: $CO(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3$.

Synthetisch erhielt Wöhler¹⁾ (1828, **erste organische Synthese**) den Harnstoff durch Erhitzen von cyansaurem Ammoniak; durch innere Umlagerung entsteht aus diesem, welcher wahrscheinlich stets in sein Isomeres, das isocyan-saure Ammoniak übergeht, der Harnstoff nach der Gleichung



Die Beziehung des Harnstoffes zum Ammoniak zeigt sich auch darin, dass statt des Ammoniakrestes (Amidogruppe NH_2) der Harnstoffrest $\begin{array}{l} C - NH_2 \\ | \\ NH \end{array}$ in eine organische Säure eintreten kann; diese Verbindungen (= Säure + $\overset{*}{U} - H_2O$) heißen Uramidosäuren; ihr Typus ist das im Muskelextract enthaltene Kreatin = dem Sarkosin (auch ein Extractivstoff der Muskeln) oder der Methylamido-essigsäure + $\overset{*}{U}$ - Wasser:



Dieser Körper wird auch aufgefasst als Methylguanidin-essigsäure:



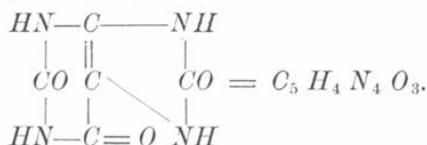
¹⁾ Pogg. Ann. d. Phys. u. Ch., XII, 53; XV, 627.

ist eine der aus faulenden Eiweisskörpern erhältlichen giftigen Basen [Leichen- und Fäulnissalkaloide, Ptomaine und Leukomaïne; Selmi, Brieger, Gautier¹⁾].

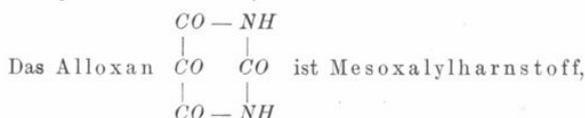
Das Kreatin krystallisirt leicht; es bildet durch Abgabe von einem Molecül H_2O und innere Bindung das Kreatinin $C_4H_7N_3O$, einen regelmässigen Bestandtheil des menschlichen Harnes.

Dem Kreatinin entspricht wahrscheinlich als höheres Homologe das Lysatinin $C_6H_{11}N_3O$, welches durch künstliche Spaltung des Eiweisses (Kochen mit Säure) Drechsel²⁾ neben einer anderen Base erhalten hat, welche er als Lysin bezeichnet und welche eine Diamidocaprinsäure ist ($C_6H_{14}N_2O_2$).

Durch Verbindung von Harnstoff mit Radicalen der Oxalsäurereihe entstehen complicirte Körper, welche man als **Ureide** bezeichnet hat; deren wichtigster ist die **Harnsäure**, welche nach den Untersuchungen von L. Medicus³⁾ und E. Fischer⁴⁾ als Akrylsäurediureid aufzufassen ist:



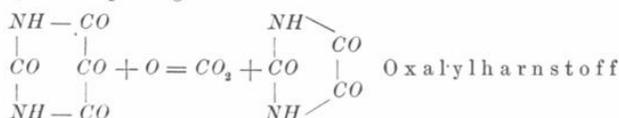
Die Harnsäure zerfällt dem entsprechend bei Oxydation mit Bromwasser oder HNO_3 in Harnstoff + Alloxan.



d. h. eine durch Austritt von 2 H_2O entstandene Verbindung von $\overset{*}{U}$ + Mesoxal-

säure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$; dem entsprechend entsteht aus ihm durch schrittweise oxydative

und hydrolytische Spaltung schliesslich $\overset{*}{U}$ und Oxalsäure:

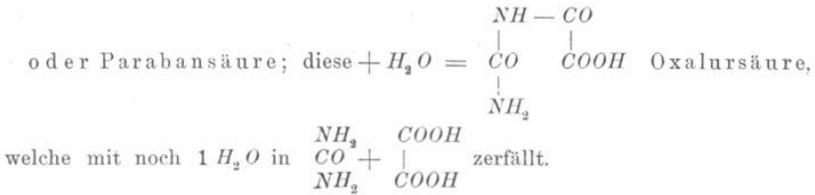


1) Selmi, Sulle ptomaine ed alcaloidi cadaverici, ecc., Bologna 1878; Ber. d. D. chem. Ges., XI, S. 808; Brieger, Z. p. C, VII, S. 274; Ueber Ptomaine Berlin 1888; Armand Gautier, Journ. de l'anat. et de la physiol. XVII, S. 333.

2) A. (A.) P., 1891, S. 248.

3) Ann. Chem., CLXXV., S. 230.

4) Ber. d. D. chem. Ges., XVII, S. 328, 1776.



Durch stärkere Oxydation wird aus der Harnsäure Kohlensäure + Allantoin:
 $C_5H_4N_4O_2 + PbO_2 + H_2O = PbCO_3 + C_4H_6N_4O_3$; der letztere, schön krystallisierende Körper, welcher nach der Synthese von Grimaux als Glyoxyldiureid



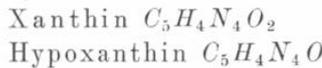
flüssigkeit entdeckt, von Meissner²⁾ im Hunde- und Katzenharn, von Salkowski³⁾ im Harn neugeborener Kinder gefunden.

Synthetisch erhielt Horbaczewski⁴⁾ die Harnsäure aus Harnstoff und Glykokoll, sowie aus Harnstoff und Trichlormilchsäure.

Die Hauptmerkmale der Harnsäure sind ihre Schwerlöslichkeit und ihre Krystallform. Sie ist eine zweibasische Säure, deren saure Salze, die Monoalkali-Urate (z. B. saures harnsaures Natron $C_5H_3N_4O_3Na$, fällt als „Ziegelmehl sediment“ aus sich abkühlendem Fieberharn), sich in Wasser ähnlich schwer lösen, wie die freie Säure; leichter löslich sind die neutralen Salze, Dialkali-Urate (z. B. neutrales harnsaures Natron $C_5H_2N_4O_3Na_2$). In reinem Zustande krystallisiert die Harnsäure in Form von Rhomboëdern; aus Harn fällt sie auf HCl -Zusatz in Form stark gefärbter unvollkommener Krystalle (Wetzsteinform).

Eine empfindliche Probe auf die Harnsäure bietet die Rothfärbung nach Abdampfen mit HNO_3 und NH_3 -Zusatz: „Murexidprobe“ (Bildung von purpursauem Ammon. $NaOH$ - oder KOH -Zusatz gibt violette Farbe).

In eine Reihe mit der Harnsäure gehören die schon früher erwähnten **Fleisch- oder Nucleinbasen:**

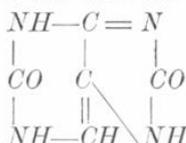


1) Annales de Chimie. XXXIII, p. 269.
 2) Z. f. ration. Med. (3), XXXI, S. 303.
 3) Ber. d. d. chem. Ges., IX, S. 719, XI, S. 500.
 4) Ac. W. LXXXVI, S. 963; Monatsh. f. Chemie, VIII, S. 201, 584.

Adenin $C_5H_5N_5$

Guanin $C_5H_5N_5O$

Harnsäure, Xanthin und Hypoxanthin konnten bisher nicht ineinander übergeführt werden trotz der nahen Verwandtschaft. Die Strukturformel des Xanthins ist nach M. Krüger¹⁾:



und entsprechend die Constitution der übrigen Basen. Das Xanthin, welches reichlich in der Milz vorkommt, das Hypoxanthin, das Adenin, welches von den drüsigen Organen, in welchen es gefunden wird, seinen Namen hat, zeichnen sich sämmtlich durch charakteristische Silber- und Kupferverbindungen aus.

Stickstofffreie organische Körperbestandtheile.

1. Kohlenhydrate.

Dieselben haben ihren Namen von dem Verhältnisse ihres Gehaltes an C , H und O , welches derartig ist, dass auf 1 Atom C etwa 1 H_2O kommt.

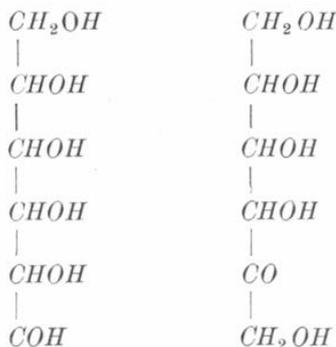
Wir theilen sie ein in:

- a) einfache Zuckerarten (Monosaccharide);
- b) Anhydridzucker (Disaccharide);
- c) complicirtere, aus vielen Zuckermolecülen zusammengesetzte Kohlenhydrate (Polysaccharide).

Die einfachen Zuckerarten sind Aldehyde und Ketone mehrwerthiger Alkohole. Die beiden im Thierkörper vorkommenden, der Traubenzucker und die als Spaltungsproduct des Milchzuckers auftretende Galaktose, haben sechs Kohlenstoffatome: „Hexosen“; doch finden sich in der Pflanzenwelt auch Zuckerarten mit fünf C ; und künstlich dargestellt hat man solche bis abwärts zur „Biose“ (richtiger Dyose) = Glykolaldehyd $\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ COH \end{array}$ und aufwärts zu Zuckerarten mit 9 C (Enneosen).

Von jedem Kohlenwasserstoff resp. Alkohol mit mehr als 2 C leiten sich nicht nur je ein entsprechender Aldehydalkohol (Aldose) und ein oder mehrere Ketonalkohole (Ketosen) ab, nach dem Beispiele:

¹⁾ Z. p. C., XVIII, S. 423: A. (A.) P. 1893, S. 550.

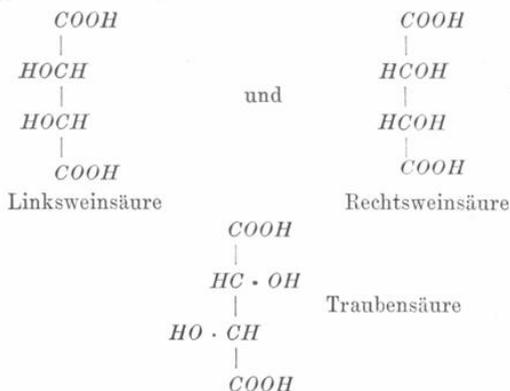


Traubenzucker Fruchtzucker,

sondern zu den Constitutionsisomeren treten noch die Stereoisomeren (Le Bel, Van t'Hoff) hinzu, deren Zahl durch die Zahl der unsymmetrischen (d. h. an jeder Affinität mit einem anderen Elemente oder Radical verbundenen) Kohlenstoffatome bestimmt wird.

Die „Stereochemie“ nimmt eine Anordnung dieser Affinitäten im Raume entsprechend den Ecken eines regelmässigen Tetraeders an, so dass ein asymmetrisches C-Atom das Spiegelbild des anderen ist. Diese Vorstellung erklärt zugleich die optischen Eigenschaften organischer Verbindungen, insofern jedes asymmetrische C-Atom entweder Links- oder Rechtsdrehung der Ebene des polarisirten Lichtes veranlasst, je zwei entgegengesetzt wirkende asymmetrische C-Atome im Molecül aber ihre Wirksamkeit aufheben, optische Inactivität bedingen.

Man ist übereingekommen, die asymmetrischen Kohlenstoffatome auch auf der Ebene des Druckpapiers zu markiren, indem man z. B. die beiden Weinsäuren schreibt:



und man bezeichnet die Verbindungen der einen hypothetischen Stellung der asymmetrischen C-Atome als *d*-, die anderen als *l*-Verbindungen (welche Bezeichnungen indessen nicht mit der Rechtsdrehung (für *d*) resp. Linksdrehung

(für *l*) zusammenfallen brauchen¹⁾; die inactiven Verbindungen bezeichnet man durch ein vorgesetztes *i*.

Durch die soeben auseinandergesetzte Bezeichnungsweise besitzt man Namen für die zahlreichen Verbindungen, welche sich von vielwerthigen Alkoholen ableiten; auch für die einbasischen und zweibasischen Säuren, welche durch deren Oxydation entstehen, hat man entsprechende Namen. Von allen diesen möglichen Körpern sind bis jetzt nicht alle bekannt resp. untersucht.

Die wichtigsten sind, zum Theil nach E. Fischer²⁾, welchem wir die bahnbrechenden Forschungen auf diesem Gebiete verdanken [Synthese der Zuckerarten 1887³⁾], in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Zahl der C-Atome	Alkohol	Aldose	Aldehydsäure	1-basische Säure	2-basische Säure	Ketose
2	Glykol	Glykolaldehyd (Dyose)	Glyoxalsäure	Glykolsäure	Oxalsäure	—
3	Glycerin	Glycerose (Triose)	nicht bekannt	Glycerinsäure	Tartronsäure	—
4	Erythrit	Erythrose (Tetrose)	"	Erythritsäure	Weinsäuren	—
5	Arabit	Pentosen Arabinose	"	Arabonsäure	} Glutarsäuren	—
	Xylit		"	Xylonsäure		
	Adonit		"	Ribonsäure		
	Mannit		"	Mannonsäure	Mannozuckersäure	
6	Sorbit	Hexosen { Glukose	Glukuronsäure	Glukonsäure	Zuckersäure	Fruktose
	Dulcit		Gulose	Gulonsäure	—	
	—		Galaktose	—	Galaktonsäure	
—	Talose	—	Talonsäure	Talonschleimsäure	—	
7	Heptite	Heptosen	—	} —onsäuren	—	—
8	Oktite	Oktosen	—		—	—
9	Enneite	Enneosen	—		—	—

Der **Traubenzucker** oder die **d-Glukose** $C_6H_{12}O_6$, welcher im Blute gefunden ist und nach der Ansicht Mancher im thieri-

¹⁾ Bei den Zuckerarten und ihren Oxydationsproducten bezeichnet man nach E. Fischer alle von der rechtsdrehenden Mannose sich herleitenden Körper mit *d*, die von der linksdrehenden Mannose aus hergestellten mit *l*.

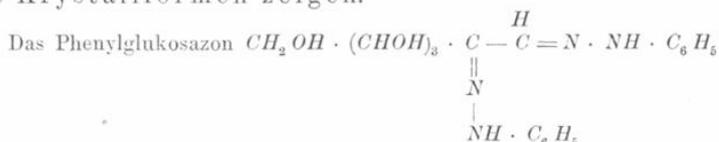
²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges., XXIV, S. 526, 3625; XXV, S. 1031, 1247; XXVII, S. 3189.

³⁾ Ibid., XXI, S. 1805; XXII, S. 97, 2204 u. s. w.

schen Chemismus eine bedeutende Rolle spielt, ist krystallisationsfähig, in Wasser leicht löslich und zeichnet sich durch seine Fähigkeit aus, Metalloxyde zu reduciren.

Auf der Reduction von CuO zu Cu_2O beruht die Trommer'sche qualitative Zuckerprobe ($NaOH$ im Ueberschusse, $CuSO_4$ tropfenweise, so lange es sich löst, beim Erwärmen rothgelber Niederschlag bei Gegenwart reducirender Zuckerarten), sowie die quantitative Bestimmung durch Titration mit Fehling'scher Lösung, nach Knapp u. A. Die Reduction von Wismuthsalz zu metallischem Bi oder -Suboxyd dient der Böttcher-Nylander'schen Probe.

Von Bedeutung ist ferner die Eigenschaft der Glukose und der anderen Zucker, sich mit zwei Molecülen Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ beim Erwärmen zu sogenannten **Osazonen** zu verbinden, welche für die verschiedenen Zuckerarten verschiedene Schmelzpunkte und charakteristische Krystallformen zeigen.



schmilzt bei 205° und zeigt tiefgelbe Krystallnadeln resp. Büschel.

Aus den Osazonen der Aldosen kann man über die sogenannte „Osone“ zur künstlichen Darstellung der entsprechenden Ketosen gelangen.

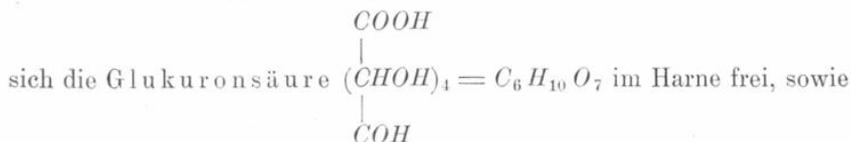
Die Lösung des Traubenzuckers dreht die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes nach rechts; die spezifische Drehung α_D (d. h. berechnet für eine „100%ige Lösung“ in 10 cm langem Rohre bei gelbem Natriumlichte) ist $= +52 \cdot 8^\circ$.

Durch den Stoffwechsel des Hefepilzes (*Saccharomyces cerevisiae*) wird der Traubenzucker gespalten zu Alkohol und Kohlensäure.



Andere Zuckerarten sind zu dieser „alkoholischen Gärung“ wahrscheinlich nur insofern fähig, als durch die Hefe Traubenzucker aus ihnen abgespalten oder aufgebaut werden kann [Cremer¹⁾].

Von den Oxydationsproducten des Traubenzuckers findet



¹⁾ Z. B., XXI, S. 183.

gepaart mit aromatischen Verbindungen [entsprechend der Schwefelsäure, Schmiedeberg¹⁾, Külz²⁾].

Beim trockenen Erhitzen liefert die Glukose zunächst eine gelbliche Flüssigkeit (Karamel), später braune, humusartige Producte. Aehnliche Oxydationsproducte liefert auch die Einwirkung von Alkalien [Moore'sche Probe³⁾].

Die nicht reducirende *d*-Galaktose $C_6H_{12}O_6$ ist ein Spaltungsproduct des gleich zu besprechenden Milchzuckers.

Die Anhydridzucker denke man sich entstanden durch Verbindung **zweier Molecüle** einfacher Zuckerarten unter Wasseraustritt: $2 C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$.

Dementsprechend zerfällt der im Thierkörper nicht vorkommende, aber als Nahrungs- resp. Genussmittel wichtige Rohrzucker (Saccharose) durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Enzymwirkung in ein Molecül rechtsdrehenden Traubenzucker und ein Molecül linksdrehenden Fruchtzucker. Die Rechtsdrehung der Ebene des polarisirten Lichtes durch seine Lösung ($\alpha_D = +73.8^\circ$) wird hierbei vermindert (Inversion):



Der Rohrzucker reducirt nicht, er ist gährungsfähig durch Abspaltung von Traubenzucker.

Aus zwei Molecülen Traubenzucker minus H_2O besteht die Maltose (Malzzucker), welche ebenso wie die ihr isomere Isomaltose (Lintner) bei Einwirkung verdünnter Säuren und vermuthlich auch von Enzymen auf Stärke und Glykogen entsteht, ehe diese ganz in Traubenzucker zerfallen:



Die für gewöhnlich syrupöse Maltose krystallisirt schwer, reducirt und ist gährungsfähig. $\alpha_D = +140^\circ$.

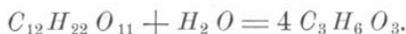
Der Anhydridzucker der Milch, Milchzucker oder Laktose genannt, krystallisirt leicht, löst sich schwerer und schmeckt weniger süß, als Trauben- resp. Rohrzucker, reducirt,

¹⁾ Z. p. C., III, S. 422.

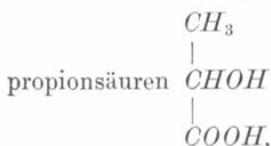
²⁾ Z. B., XXVII, S. 247.

³⁾ Vgl. hierüber: F. Framm, A. g. P. LXIV, 575.

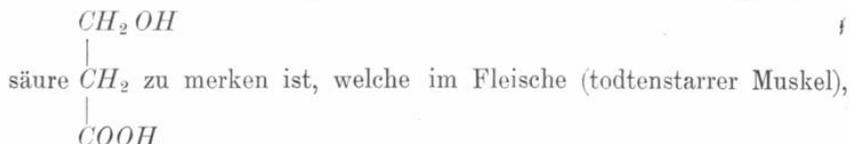
wird invertirt zu einem Molecül Traubenzucker + einem Molecül Galaktose und ist, wenn auch schwierig, gährungsfähig (Kefyr). $\alpha_D = +66^\circ$. Durch den Spaltpilz der Milchsäuregährung wird der Milchzucker unter Wasseraufnahme in vier Molecüle Milchsäure zerlegt (Sauerwerden der Milch):



Diese „Gährungsmilchsäure“ ist ein inactives Doppelmolecül aus den beiden optisch activen Aethylidenmilchsäuren = β -Oxy-



neben welchen die Aethylen- oder Paramilchsäure = α -Oxypropion-



wahrscheinlich durch Eiweisszersetzung [nicht Kohlenhydratoxydation, Heffer ¹⁾] entsteht: Fleischmilchsäure. Die beiden Milchsäuren (in reinem Zustande syrupöse saure Flüssigkeiten) haben als wichtigstes Unterscheidungsmerkmal die Krystallformen ihrer Zinksalze.

Polysaccharide ($C_5H_{10}O_6$)_x. Von diesen hat die von den Pflanzen (Chlorophyllkörner) aufgebaute Stärke (Amylum) für die Thierwelt höchste Bedeutung als Nahrungsmittel.

In den Stärkekörnern, welche bei den verschiedenen Pflanzen bekanntlich verschiedene Formen haben, werden die concentrischen Schichten der eigentlichen Stärke (Granulose) von einander getrennt durch Membranen von „Stärkecellulose“, welche wohl mit dem Stoffe der pflanzlichen Zellmembranen, der Cellulose, identisch ist. Diese, obwohl zu der in Rede stehenden Gruppe gehörig, kann, als im Thierkörper nicht vorkommend und fast unverdaulich, an dieser Stelle übergangen werden.

Mit Wasser gekocht, bildet die Stärke nach vorherigem Aufquellen den „Kleister“, welcher am Dialysator ihre colloide Natur zeigt.

¹⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm., XXXI, S. 225.

Charakteristisch für die Stärke ist die Dunkelblaufärbung mit Jod, welche beim Erwärmen verschwindet und beim Abkühlen wiederkehrt. Jodbindende Körper entfärben ($Na_2S_2O_3$; Titrimethode für *J* resp. Stärke).

Durchaus analog der Stärke ist das **Glykogen** (thierische Stärke), entdeckt gleichzeitig von Cl. Bernard¹⁾ und F. Hensen²⁾ 1857; reichlich vorhanden in Leber, Muskel, embryonalen Geweben u. a. Seine colloïde Lösung opalisirt und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts ($\alpha_D = 198^\circ$). Jod färbt dieselbe portweinroth, beim Leberglykogen mehr mit einem braunen, beim Muskelglykogen mit einem bläulichen Schimmer [Böhm und Hoffmann³⁾]. Die Färbung verschwindet beim Erwärmen und kehrt mit dem Erkalten wieder. Kupferoxyd mit Alkali wird ebenso wenig reducirt, wie durch Stärke; doch gibt es mit Glykogen eine typische Himmelblaufärbung.

Stärke sowohl als Glykogen werden durch Erwärmen mit Säuren oder durch Enzymwirkung (Speichel, Diastase) gespalten, wobei zunächst dialysirende, die Ebene des polarisirten Lichtes sehr stark rechts drehende, daher Dextrine genannte Körper entstehen, deren es verschiedene (Amylodextrin, Erythro-, Achroodextrin) gibt, über deren chemische Natur ungeachtet zahlreicher Forschungen⁴⁾ noch keine Sicherheit herrscht. Weiterhin entstehen Maltose resp. Isomaltose (s. o.), schliesslich Traubenzucker (Saccharification).

2. Die **Fette** sind Fettsäureglyceride oder Glycerinester der Fettsäuren, d. h. also salzartige Verbindungen des Glycerins mit Fettsäuren, und zwar höheren, d. h. kohlenstoffreichen, und zwar so, dass die drei Hydroxyle des Glycerins $C_3H_5(OH)_3$ sämmtlich durch die Säureradicale ersetzt werden (Trialkoholate).

Die in Betracht kommenden Fettsäuren gehören theils zur gesättigten Kohlenwasserstoff- oder Paraffinreihe, theils zu der (mit einer doppelten Bindung) ungesättigten Olefinreihe; ihre wichtigsten Repräsentanten von den niedersten Fettsäuren herauf sind nachfolgend zusammengestellt.

¹⁾ Gaz. médicale 1857, Nr. 13. C. R. XLIV, S. 588.

²⁾ A. p. A. XI, S. 395.

³⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm., X, S. 12.

⁴⁾ Vgl. hierüber: Griessmayer, J. prakt. Ch. (2), XLVIII, S. 225.

Gesättigte Fettsäuren



CH_2O_2 Ameisensäure

$C_2H_4O_2$ Essigsäure

$C_3H_6O_2$ Propionsäure

$C_4H_8O_2$ Buttersäure

$C_5H_{10}O_2$ Valeriansäure

$C_6H_{12}O_2$ Capronsäure

$C_8H_{16}O_2$ Caprylsäure

$C_{10}H_{20}O_2$ Caprinsäure

$C_{12}H_{24}O_2$ Laurinsäure

$C_{14}H_{28}O_2$ Myristinsäure

$C_{16}H_{32}O_2$ Palmitinsäure

$C_{18}H_{36}O_2$ Stearinsäure

$C_{20}H_{40}O_2$ Arachinsäure

Ungesättigte Fettsäuren



$C_3H_4O_2$ Akrylsäure

$C_4H_6O_2$ Krotonsäure

$C_5H_8O_2$ Angelica-
Tiglin- } säure

$C_{16}H_{30}O_2$ Hypogäasäure

$C_{18}H_{32}O_2$ Oelsäure

$C_{22}H_{42}O_2$ Erucasäure

Die thierischen Fette sind Gemische der Palmitin-, Stearin- und Oelsäureester des Glycerins (Tripalmitin, Tristearin, Triolein), von verschiedenem Mischungsverhältniss, welches den je nach Art des Thieres und der Körperstelle, wo das Fett sich befindet, verschiedenen Schmelzpunkt bestimmt. Im Leben ist das thierische Fett beim Warmblüter flüssig.

Das Olein $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (Schmelzpunkt -6°) und durch Abpressen leicht zu trennen von dem früher als Margarın bezeichneten Gemisch der beiden anderen Fette. Aus diesem ist jedes nur schwierig rein zu gewinnen (leicht ist die Trennung von Gemischen der entsprechenden Säuren); sie bilden charakteristische Krystallnadeln; diejenigen des Palmitins $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$ schmelzen bei $+62^\circ$, diejenigen des Stearins $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ bei $+71.5^\circ$; Gemische haben stets einen niedrigeren Schmelzpunkt als jeder Stoff für sich allein (analog den Metalllegirungen; ebenso natürlich bei den Fettsäuren).

Die Fette sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol u. ä., welche „organische Lösungsmittel“ denn auch für ihre Gewinnung aus Thier- und Pflanzentheilen, sowie für ihre quantitative Bestimmung Verwendung finden, meist unter Anwendung besonderer Extractionsapparate (im Kleineren z. B. der Soxhlet'sche).

Zur Erkennung der Fette unter dem Mikroskop können, soweit nicht die lichtbrechende Kraft sie bereits unzweideutig erkennen lässt, Fett-Färbemethoden

in Frage kommen. Die sogenannte Fettfärbung durch Ueberosmiumsäure beruht auf Reduction dieser zu schwarzem, feinvertheiltem Osmium oder -Suboxyd und wird von vielen anderen organischen Verbindungen ebenfalls geliefert. Eine wirkliche Färbung der Fette selbst gibt der Farbstoff der Alkannawurzel (*Anchusa tinctoria*).

Den Glycerinfetten analog sind Verbindungen des **Cholesterins** $C_{26}H_{44}O$, eines einwerthigen Alkohols von nicht näher bekannter Zusammensetzung, welcher in freiem Zustande reichlich in der Galle vorhanden ist, in reinem Wasser und Alkohol unlöslich, sich in Aether und Chloroform löst, aus welchen es in glänzend weissen Blättchen krystallisirt. Mit concentrirter H_2SO_4 färbt es sich schön roth, mit H_2SO_4 und *J* (mikrochemische Reaction) blau.

Mit je einem Molecül der hohen Fettsäuren bildet das Cholesterin Ester, welche, im Wollfett enthalten, gereinigt das Lanolin (Liebreich) bilden. Neuerdings fand Hürthle¹⁾ die Palmitin- und Stearinsäureester des Cholesterins in nicht unbedeutenden Mengen als regelmässigen Bestandtheil des Blutes.

Eine complicirtere Verbindung der in Frage kommenden Fettsäuren ist das **Lecithin**, welches in allen Zellen, besonders reichlich im Nervensystem und im Eidotter (*λέκιθος*, daher der Name) enthalten ist. Nach Diakonow und Strecker (1868)²⁾ haben wir dasselbe zu betrachten als eine Verbindung der Base „Cholin“, welches (nach der Wurtz'schen Synthese aus Aethylenchlorhydrin + Trimethylamin) aufzufassen ist als Oxäthyl-Trimethyl-

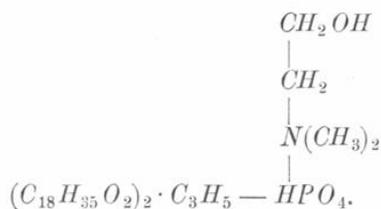
ammoniumhydroxyd
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ HO \cdot N \cdot (CH_3)_3 \end{array}$$
 ; in diesem ist nun das

basische Hydroxyl ersetzt durch das Radical der Glycerinphosphorsäure $C_3H_5 \begin{array}{l} \langle (OH)_2 \\ \backslash H_2PO_4 \end{array}$. Die noch freien beiden

Glycerinhydroxyle sind endlich durch Fettsäureradiale ersetzt, entweder beide durch dasselbe oder durch verschiedene, so dass es eine ganze Reihe Lecithine gibt. Die vollständige Formel des Distearyllecithins wäre somit

¹⁾ Z. p. C., XXI, S. 331.

²⁾ C m. W. 1868, Nr. 1, 7, 28. Ann. Chem. Pharm., CXLVIII, S. 77.



Die Lecithine, welche nicht krystallisirende, wachstilig-amorphe Körper sind, bilden noch weitere complicirtere Verbindungen, so das Protagon [Liebreich¹⁾], welches aus Lecithin und Cerebrinen besteht; die letzteren kommen auch frei im Nervensystem vor und sind *N*-haltige Verbindungen des Traubenzuckers (Glukoside) von verschiedener Zusammensetzung; sämmtlich enthalten sie Fettsäureradiale. Mit Eiweisskörpern verbinden sich die Lecithine endlich zu Lecithalbuminen (s. früher).

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., CXXXIV, S. 29.