

Ueber eine neue Klasse von Verbindungen der Eiweisskörper.

Von

Dr. F. Blum,
prakt. Arzt zu Frankfurt a. M.

(Der Redaction zugegangen am 2. April 1896.)

Seit längerer Zeit mit dem Studium der Einwirkung des Formaldehyds (Formol) auf die Gewebe beschäftigt¹⁾, habe ich neuerdings mehrere gelöste Eiweissarten in das Bereich meiner Untersuchungen gezogen und hierbei eine Reihe von merkwürdigen Beobachtungen gemacht, die mir interessant genug erscheinen, um sie der allgemeinen Beachtung zu empfehlen.

Verdünnt man das Eiweiss von frischen Hühnereiern mit Wasser, so fällt ein Niederschlag von Globulinen aus, der abfiltrirt werden kann, sodass alsdann eine Lösung resultirt, die nur noch Ovoalbumin und das jüngst von Mörner²⁾ beschriebene Ovomukoid enthält. Diese Mischung, die beim stärkeren Erwärmen unter Ausfallen von dichten Flocken sich trübt, verliert sofort ihre Gerinnbarkeit durch Hitze, wenn man ihr wenige Tropfen von Formol³⁾ zusetzt und behält diese Unfähigkeit, zu coaguliren, auch dann bei, wenn man die Flüssigkeit durch Kochen wiederholt stark einengt und den Formaldehyd dabei vollkommen verjagt. Anfänglich versuchte

¹⁾ S. darüber F. Blum: «Ueber Wesen und Werth der Formolhärtung». Anat. Anzeiger, Bd. XI, No. 23 und 24, 1896. Hier auch ausführliche Litteraturangabe.

²⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. 18, S. 525.

³⁾ Formol ist die 40 procentige Lösung von Formaldehyd, wie sie von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. abtriziert wird.

ich die Abwesenheit des Aldehyds durch das Verhalten der Lösung gegen Fuchsin-schweflige Säure festzustellen. Aldehyde geben mit diesem farblosen Reagens eine schöne Rothfärbung, die selbst durch minimale Spuren von Formaldehyd noch hervorgerufen wird, wofern man nicht zu grosse Mengen von Säure zur Entfärbung des Fuchsins angewendet hat.

Da aber trotz wiederholten Einengens der Eiweisslösung behufs möglichst vollständiger Entfernung des überschüssigen Formaldehyds es nie so weit kam, dass die Rothfärbung mit dem Reagens ausblieb, so prüfte ich das Verhalten von frischem, unbehandeltem und unter allen Cautelen entnommenen¹⁾ Eiereiweiss und fand, dass auch dieses eine positive starke Aldehydreaction gibt. Geronnenes Eiweiss verhält sich ebenso.

Nach dieser Beobachtung wurde die Mischung nur noch so lange im Destillationsapparate gekocht, bis weder der Destillationsrückstand mit ammoniakalischer Silberlösung, noch das Destillat innerhalb einer Stunde mit Fuchsin-schwefliger Säure eine positive Aldehydreaction ergab. Die so erhaltene, von überschüssigem Formaldehyd befreite klare Lösung kann beliebig eingengt werden; je nach der Concentration besitzt sie eine mehr oder weniger intensiv gelbbraune Färbung, einen ganz schwach süsslichen Geschmack und jenen eigenthümlichen Geruch von frischem Eiweiss.

Beim Eindunsten auf dem Wasserbade beginnt alsbald an der Oberfläche eine Bildung von durchscheinenden Membranen, die eine in Wasser unlösliche Modification des Eiweisses darstellen; engt man jedoch unter Luftabschluss — also z. B. im Vacuum — ein, so erhält man zuletzt das Eiweiss in trockenem Zustande bei erhaltener Löslichkeit und Ungerinnbarkeit.

¹⁾ Das Ei wurde mit aldehydfreiem Wasser lange gewaschen, vorsichtig mit ab gespülten Instrumenten geöffnet und das Eiweiss in sorgsam gereinigte Gläser gebracht. Diese Vorsichtsmassregeln sind nöthwendig, weil Beimengungen von Spuren von Aldehyd sehr verbreitet sind. So enthalten käuflicher « chemisch reiner » Aether, Alkohol, Aceton etc. das Reagens färbende Substanzen.

Dies getrocknete Eiweiss ist durchscheinend und von hellgelber Farbe; es ist löslich in heissem Wasser, selbst nach Zusatz von concentrirter Kochsalz- oder Glaubersalzlösung. Die Reaction der Lösung ist neutral.

Reagentien gegenüber verhält sie sich folgendermaassen:

Mit alkalischer Kupferlösung tritt eine allmählig intensiver werdende Violettfärbung auf. (Biuretreaction.)

Essigsäure + concentrirte Schwefelsäure ruft langsam eine schöne Rothfärbung hervor. (Reaction von Adamkiewics.)

Die Xanthoproteinreaction fällt positiv aus; ebenso die Millon'sche Reaction.

Mineralsäuren, sowie Essigsäure bringen das Eiweiss zum Ausfällen; im Ueberschusse ist es wieder löslich.

In der Essigsäure-Lösung tritt durch Ferrocyankalium Fällung ein.

Tannin, sowie Salze von Schwermetallen geben einen Niederschlag.

Verdünnte Alkalien rufen keine sichtbare Veränderung hervor.

Concentrirte Natronlauge lässt die Lösung zu einer gelatinösen Masse erstarren, die bei geringem Wasserzusatze wieder zerfliesst.

Absoluter Alkohol oder Aceton fällen das Eiweiss aus 10—20 procentigen Lösungen als feinflockige, schneeweisse Masse aus, die auf Zusatz von wenigen Tropfen Wasser wieder in Lösung geht.

Versetzt man eine beliebig concentrirte Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure, so entsteht zunächst eine Fällung, die aber bei weiterem Zusatz von Säure sich wiederum löst.

Bis zum positiven Ausfall der Phloroglucin-Vanillinreaction verbraucht 1 Gramm des löslichen Trockeneiweisses nicht ganz 2 Cubikcentimeter Normal-Salzsäure. Gibt man dieser Acidalbuminlösung Glaubersalzlösung zu, so fällt schon in der Kälte fast alles gelöste Eiweiss aus, denn das Filtrat der Flüssigkeit gibt mit alkalischer Kupferlösung nur noch eine schwache Biuretreaction.

Eine Peptonisation hat also bei dem langen Erhitzen behufs Reinigung der Mischung nicht stattgefunden.

Kocht man die Eiweisslösung mit Kalilauge und Bleiacetat, so tritt eine reichliche Ausscheidung von Schwefelblei auf.

Beim Kochen der Eiweisslösung mit Salzsäure färbt sich die Flüssigkeit rosa und nimmt reducirende Eigenschaften gegenüber alkalischem Kupferoxyd an.

Diese letztgenannten Reactionen können natürlich auf das nicht abgetrennte Ovomukoid eventl. zurückgeführt werden.

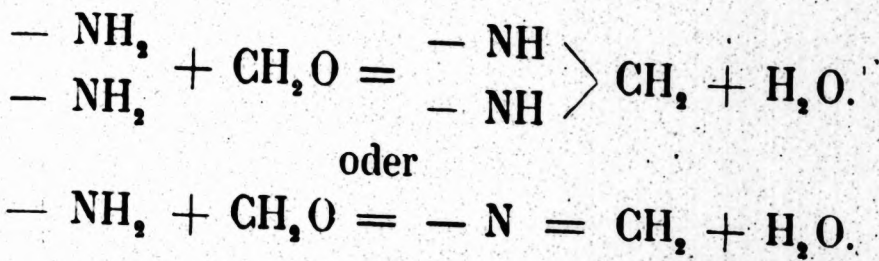
Es entsteht nun die Frage, welcher Gruppe von Eiweisskörpern die aus dem Eiereiweiss durch die Behandlung mit Formaldehyd entstandene Eiweissart angehört.

Von dem ursprünglichen Ovoalbumin unterscheidet sie sich sehr prägnant durch die mangelnde Gerinnbarkeit in siedendem Wasser, sowie durch die Fällbarkeit mittelst Alkohol oder Aceton ohne nachweisbare Structurveränderung; denn, während Ovoalbumin zwar durch beide Flüssigkeiten fällbar ist, nachher aber in Wasser unlöslich bleibt, behält die neue Eiweissart ihre Löslichkeit auch nach der Alkoholbehandlung bei.

Weder Acidalbumin, Alkalialbuminat, Albumosen noch auch Peptone oder Mukoidsubstanzen kommen gemäss der oben geschilderten Reactionen zur Classification in Betracht; vielmehr muss man annehmen, dass hier eine neue Gruppe von Eiweisskörpern gegeben ist, die mittelst des Formaldehyds aus den ursprünglichen Albuminen entstanden sind. Dieser Gruppe gehört nicht nur die eben geschilderte Substanz an, sondern noch mehrere andere, von denen ich vorläufig nur noch das Serumalbumin erwähnen möchte. Auch dieses wird unter der Einwirkung von Formol ungerinnbar durch Hitze und verhält sich in fast allen Reactionen dem aus Eiereiweiss gewonnenen Product analog.

Aller Wahrscheinlichkeit nach hat sich bei der Entstehung der geschilderten Substanzen ein synthetischer Process am Eiweissmolecül abgespielt, den ich mir in der Weise denke, dass der Formaldehyd mit sei es Amido-, sei es

Hydroxylgruppen oder anderen unter Wasseraustritt in Reaction getreten ist, sodass alsdann Methylenverbindungen der Albumine resultirten:



Diese Methylenverbindungen der Albumine bilden die neue Eiweissart, deren Hauptmerkmale hier nochmals zusammengefasst werden mögen:

Fehlen jeder Gerinnbarkeit beim Sieden der Lösung; hohe Wasserlöslichkeit; Fällbarkeit durch Säuren, durch concentrirten Alkohol oder Aceton bei erhaltener Löslichkeit auf neuerlichen Wasserzusatz.

Durch diese Eigenschaften versprechen die neuen Eiweisskörper in mancher Richtung werthvoll zu werden, denn hier liegen zum ersten Male den genuinen Albuminen nahestehende Eiweisse vor, die leicht zu reinigen, leicht löslich und sterilisierbar sind; dadurch aber werden sie möglicher Weise dem Studium der Eiweissconstitution, sowie der Bacteriologie und der Nahrungsmittelchemie in Zukunft förderlich sein.

Wie sich die neue Eiweissart, die in Zukunft den Namen «Protogen» tragen möge und unter dieser Bezeichnung von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning zu Höchst a. M. hergestellt und erhältlich sein wird, bei der Einwirkung verdauender Fermente und im Organismus verhält, wird den Gegenstand einer demnächstigen Mittheilung bilden.