

Galaktosamin, ein neuer Amidozucker, als Spaltungsprodukt des Glykoproteids der Eiweissdrüse des Frosches.

Von

Fr. N. Schulz und Fritz Ditthorn.

(Aus dem physiologischen Institut Jena (chemische Abtheilung))

(Der Redaction zugegangen am 25. März 1900.)

Die durch die Untersuchungen von Pavy in Fluss gebrachte Frage, ob und welcher Kohlehydratcomplex als normaler Bestandtheil des gewöhnlichen Eiweissmoleküls anzusehen sei, beansprucht von den verschiedensten Gesichtspunkten aus ein hervorragendes Interesse. Den besten Beweis hierfür liefert eine Litteraturzusammenstellung, die jüngst Blumenthal¹⁾ gegeben hat, aus welcher ersichtlich ist, dass nicht weniger als 15 verschiedene Autoren sich in den letzten Jahren mit diesem Gegenstand beschäftigt haben. Diese stattliche Zahl zeigt ausserdem zur Genüge die Schwierigkeit, welche einer Lösung dieser Frage entgegensteht.

Der eine von uns hat schon vor längerer Zeit versucht,²⁾ ob sich nicht an Eiweisskörpern, deren Molekül offenbar sehr reich an Kohlehydrat liefernden Gruppen ist, zunächst rein methodisch, dann aber auch sachlich, günstige Vergleichsobjecte für die gewöhnlichen relativ kohlehydratarmen Proteine gewinnen liessen. Als Fr. Müller,³⁾ zum Theil vom gleichen Gesichtspunkte ausgehend, bei der Untersuchung des Schleim-

1) Deutsche medicin. Wochenschrift 1899. Nr. 49-50.

2) Nicht publicirte Untersuchungen.

3) Sitzungsberichte der Gesellsch. z. Beförd. der ges. Naturwissenschaften zu Marburg, 1896, Heft 6; 1898, Heft 6.

stoffs der Respirationsorgane des Menschen, eines sehr kohlehydratreichen Eiweissstoffes, so günstige Resultate erzielte, wandten wir uns gemeinsam der Untersuchung derartiger Körper zu, die zum Theil anscheinend noch kohlehydratreicher und ausserdem leichter zugänglich sind, wie die von Fr. Müller untersuchten Stoffe.

Wir beabsichtigten zunächst, das von Hammarsten¹⁾ beschriebene «Glykoproteid der Eiweissdrüse von *Helix pomatia*» vorzunehmen. Dasselbe ist aber ein sehr kostbares Material (1200 Schnecken lieferten uns nur 75 g gereinigtes Glykoproteid), so dass wir froh waren, als wir in dem Schleimstoff, welcher die Hülle des Froscheis bildet, ein leichter zugängliches, anscheinend ebenso günstiges Material fanden.

Dieser Schleimstoff ist anscheinend bisher nur von Giacosa²⁾ einem genaueren Studium unterzogen worden, jedoch sind die chemischen Daten über denselben nicht sehr eingehend. Er fand, dass die Hülle des Froscheis so gut wie ausschliesslich aus einem mucinartigen Körper besteht, der sich in Kalkwasser löst und aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder gefällt wird. Das so gefällte Mucin, mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether gewaschen und filtrirt, hatte die Zusammensetzung:

C 52.89 H 7.15 N 9.24 S 1.32. Asche 0.62%.

Auch aus der Eiweissdrüse des Frosches, in welcher die Hüllen der Eier sich bilden, konnte Giacosa diesen mucinartigen Körper in ganz analoger Weise gewinnen. Die Zusammensetzung desselben:

C 50.98 H 7.24 N 6.679.

war also nicht unerheblich von dem vorher beschriebenen abweichend.

Weder in der Schleimhülle des Eies noch in der Eiweiss-

1) Pflüger's Archiv. Bd. XXXVI.

2) P. Giacosa. Etudes sur la composition chimique de l'oeuf et de ses enveloppes chez la grenouille commune. Diese Zeitschr. Bd. VII. S. 40—56. 1882.

drüse selbst fand er eine reducirende Substanz vorgebildet, dagegen wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht ein starkes Reductionsvermögen hervorgerufen. Eine Erforschung der sich hierbei bildenden Substanz wurde nicht vorgenommen.

In der Schleimhülle konnte Giacosa kein anderes Eiweiss ausser dem Mucin nachweisen.

Dieser Schleimstoff steht offenbar dem von Hammarsten beschriebenen Glykoproteid der Eiweissdrüse von *Helix pomatia* am nächsten, und wir wollen ihn im Nachfolgenden denn auch als Glykoproteid bezeichnen. Beide Stoffe haben einen grossen Kohlenhydratgehalt, was sich in dem niedrigen Stickstoffgehalt und dem ausserordentlich grossen Reductionsvermögen nach dem Kochen mit Säure äussert. Beide Substanzen werden im Gegensatz z. B. zu dem gewöhnlichen Schneckenmucin sehr rasch durch Säure gespalten; ein kurzes Aufkochen mit Säure genügt, um starke Reduction hervorzurufen, während bei dem gewöhnlichen Schneckenmucin stundenlanges Kochen viel geringere Mengen reducirender Substanz abspaltet. Beide Körper sind phosphorhaltig.

Wir haben einige Darstellungen des Glykoproteids unternommen. Wir gingen fast ausschliesslich von der ausgeschnittenen Eiweissdrüse aus und benutzten als Lösungsmittel sehr verdünnte Natronlauge (1:4—1:200). Hierbei muss man sehr vorsichtig sein; da die Natronlauge leicht reducirende Substanzen abspaltet, muss man namentlich jedes Erwärmen mit Lauge vermeiden. Es ist zweckmässig, die Drüsen zunächst mit reichlich Wasser verquellen zu lassen, da sie sich dann nach Zusatz von Natronlauge leicht und fast vollständig auflösen. Beim Ansäuern mit Essigsäure wird die vorher schleimige, fadenziehende Lösung gallertig, ohne dass es zu einer ausgesprochenen Fällung kommt. Eine solche wird hervorgerufen durch Zusatz des gleichen Volums Alkohol: sie lässt sich leicht abfiltriren und dann mit Wasser waschen. Dieselbe wurde nochmals in Alkali gelöst, durch Essigsäure und gleiches Volumen Alkohol gefällt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet.

Präparat I. Stickstoffgehalt (nach Dumas)	9,4%
II.	7,8%
III.	8,8%

Präparat III. C- und H-Bestimmung:
 0,2096 g lieferten 0,3376 g CO₂ und 0,1138 g H₂O.
 C 43,92% H 6,03%.

Es zeigte sich, was eigentlich zu erwarten war, dass auf diese Weise Präparate von constanter Zusammensetzung nicht zu erhalten waren. Das so dargestellte Glykoprotein gibt deutliche Biuret- und Xanthoprotein-Reaction, dagegen keine Millon'sche Reaction.

Da es uns weniger auf das Glykoprotein als Ganzes, wie auf den abspaltbaren Zucker ankam, verzichteten wir in der Folge auf eine Darstellung dieses Glykoproteids und verwandten zu unseren Untersuchungen die ganze ausgeschnittene Eiweissdrüse von *Rana temporaria*. Wir waren hierzu berechtigt, da diese Drüse, wie auch schon Giacosa angibt, von vornherein keinen reducirenden Zucker enthält und ausser dem Glykoprotein kein nachweisbares Eiweiss. Der Versuch, einen glykogenartigen Körper aus der Eiweissdrüse zu gewinnen, hatte ein negatives Ergebniss. Die durch Behandeln mit Säure erhältlichen Kohlehydrate bezw. deren Abkömmlinge sind also als Spaltungsprodukte des Glykoproteids aufzufassen.

Bei der Darstellung des Zuckers konnten wir uns die von Fr. Müller und seinen Schülern durch mühsame Arbeit gesammelten Erfahrungen in ausgiebiger Weise zu Nutze machen. Fr. Müller¹⁾ verfährt im Wesentlichen in folgender Weise: Der zu untersuchende Stoff wurde einige Stunden mit verdünnter Säure gekocht, um die Spaltung zu vollziehen. Sodann wurde durch Benzoyliren nach Baumann-Schotten der Zucker abgeschieden.

Anfangs wurden nach dem Spalten mit Säure die Reste von Eiweiss, Albumosen etc. durch ein besonderes Gerbsäureverfahren abgeschieden und erst dann benzoylirt. Später wurde die mühsame, zeit- und

¹⁾ Fr. Müller, Die Chemie des Mucins und der Mucoide. Sitzungsberichte der Gesellsch. z. Bef. d. Naturwissensch. Marburg, 1898, Nr. 6, S. 118.

materialraubende Entfernung der Eiweissstoffe als «nicht nöthig» unterlassen. Genaueres hierüber gibt Fr. Müller nicht an; er wird wohl in derselben Weise verfahren sein wie sein Schüler Seemann¹⁾ bei einer analogen Untersuchung des Eiweisses. Seemann neutralisirte nach dem Kochen mit Säure durch Natronlauge, filtrirte und benzoylirte das Filtrat nach entsprechender Verdünnung. In einer späteren Mittheilung²⁾ welche sich mit dem aus der Colloidsubstanz der Eierstockcysten abspaltbaren Zucker beschäftigt, macht Müller wieder die Angabe, dass er erst nach möglichster Entfernung der Eiweissstoffe bezw. Albumosen aus der Flüssigkeit die Benzoylirung vorgenommen habe. Es scheint also, als ob die verschiedenen Materiale sich in dieser Hinsicht verschieden verhielten.

Das ausgeschiedene Benzoylprodukt, ein Gemenge verschiedener Benzoylirungsstufen, wurde in heissem Alkohol gelöst und dadurch zunächst von unlöslichen, aus dem Eiweiss stammenden Stoffen abgetrennt. Beim Erkalten krystallisirte ein Körper aus, der sich wiederholt aus heissem Alkohol unkrystallisiren liess und den Müller nach seiner Zusammensetzung als Pentaglykosamin bezeichnet. Das Wesentliche hierbei ist, dass es sich um einen stickstoffhaltigen Körper handelt. Durch Verseifen des Gemenges der verschiedenen Benzoylirungsstufen mit Salzsäure (spec. Gew. 1.100, im Einschmelzrohr 48 Stunden auf 110° erhitzt) konnte der freie Zucker gewonnen und zur Analyse gebracht werden. Derselbe erwies sich nach seiner Zusammensetzung und auch bei genauer krystallographischer Untersuchung als identisch mit dem salzsauren Glykosamin. Genau dieselben Verhältnisse, was die Benzoylirungsprodukte anbelangt, fand Müller²⁾ auch bei der Colloidsubstanz der Eierstockcysten, und Seemann³⁾ bei dem Eieralbumin und dem Ovomuroid.

Als wir in ganz analoger Weise die Eiweissdrüse

1) Seemann. Ueber die reducirenden Substanzen, welche sich aus Hühnereiweiss abspalten lassen. Inaug.-Diss. Marburg, 1898. (Auch im Arch. f. Verdauungskrankheiten abgedruckt.)

2) Fr. Müller. Ueber die Colloidsubstanz der Eierstockcysten. Separatabdruck aus den Verhandl. der Naturforsch.-Gesellsch. in Basel, Bd. XII, Heft 2. Eine ausführlichere Mittheilung wird angekündigt.

3) l. c.

von *Rana temporaria* behandelten, kamen wir zu wesentlich anderen Befunden.

Die ganzen Drüsen wurden durch 3stündiges Kochen mit 30%iger Schwefelsäure oder 3%iger Salzsäure gespalten,¹⁾ dann wurde mit Natronlauge neutralisirt, filtrirt und benzoylirt. Beim Benzoyliren rechneten wir so, dass wir mit einem reichlichen Ueberschuss von Benzoylchlorid arbeiteten und dabei die Menge der Flüssigkeit so wählten, dass sie, mit 10% Natronhydroxyd versetzt, zur Herstellung einer starken alkalischen Reaction genügte. Wir richteten uns dabei nach den von Baumann²⁾ selbst und von Kühny³⁾ angegebenen Mengenverhältnissen. Ein Beispiel möge erläutern.

5. Eiweissdrüsen vom Frosch = 70 g (Trockengewicht im Maximum 14 g = 20%: Annahme, nicht Bestimmung!) wurden mit 200 cem. 3%iger Salzsäure 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann wurde in der Schale auf 100 cem. eingengt, nachdem mit Natronlauge bis zur eben sauren Reaction versetzt war. Nach dem Erkalten Zusatz von 50 cem. 30%iger Natronlauge. Dann wurde mit 20 cem. Benzoylchlorid unter Kühlung geschüttelt bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid.

Das erhaltene Reactionsprodukt löste sich leicht in heissem Alkohol bis auf einen Rest (von der Eiweisscomponente herrührend), der überhaupt nicht in Alkohol löslich war. Aus dem Alkoholextract schied sich beim Erkalten und auch bei wochenlangem Stehen kein krystallinischer Niederschlag ab. Es fehlte also hier das alkoholschwerlösliche krystallisirende Benzoylprodukt Müller's. Trotz vielfacher Wiederholungen gelang es uns kein Mal, dasselbe zu erhalten, obschon wir die Vorschriften genau befolgten.

1) Die Drüsen lösen sich hierbei rasch, es bleibt jedoch ein feiner Niederschlag zurück, der dem Kochen mit Säure energisch widersteht. Dieser säureunlösliche Theil ist in Alkali glatt löslich, aus dieser Lösung durch Säure wieder fällbar. Dieser Niederschlag ist sehr reich an Phosphor. Vermuthlich handelt es sich also um Nucleinsäure. Dieselbe wurde vorläufig nicht untersucht. Das in oben beschriebener Weise isolirte Glykoprotein hat ebenfalls einen reichlichen Phosphorgehalt. Auch das Glykoprotein von *Helix pomatia* ist ein Phosphorglykoprotein.

2) Baumann, Chem. Berichte Bd. 19. 3220.

3) Kühny, Zeitschrift für physiol. Chemie Bd. XIV. S. 330—371. 1889.

Wir versuchten nun auf andere Weise das Benzoylirungsgemenge in einheitliche krystallisirende Produkte zu zerlegen. Obschon es klar wurde, dass das Benzoylirungsprodukt aus einer Reihe krystallisirender Stoffe besteht, gelang es uns nicht, dieselben zu fassen. Es scheiterte dies an der Leichtlöslichkeit derselben. So konnte z. B. das Gesamtmengenge (durch Verdunsten der Alkohollösung gewonnen) durch Extraction mit Aether in einen aetherlöslichen und einen aetherunlöslichen Antheil geschieden werden. Beim Einengen des aetherischen Auszuges kam es nicht zu einer Ausscheidung (auch nicht in Kältemischung). Bei völligem Verjagen des Aethers hinterblieb ein öliger Rückstand, der beim Erkalten vollständig zu einer schön krystallinischen Masse erstarrte. Von einer Reinigung kann hierbei natürlich keine Rede sein, da sich keine Mutterlauge abtrennen lässt. Immerhin ist es von Interesse, dass der erhaltene Körper einen reichlichen Stickstoffgehalt aufwies. Derselbe betrug (nach Dumas bestimmt) 3,7% o. Nur in einem Versuche schied sich aus der heissen alkoholischen Lösung der gesammten Benzoylirungsmasse beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag ab. Dieser bestand aber aus öligen Tropfen und konnte auch durch mehrfaches Umfällen aus heissem Alkohol nicht in eine krystallinische Form gebracht werden.

Da es uns also nicht gelang, zu einem gut charakterisirten Benzoylprodukt zu gelangen, das uns in die Lage versetzt hätte, Schlüsse auf die Natur des zu Grunde liegenden Kohlehydrates zu machen, suchten wir aus dem in Alkohol gelösten Benzoylirungsgemenge den Zucker wieder abzuspalten und zu isoliren. Wir stiessen dabei nicht auf die grossen Schwierigkeiten, welchen Müller und auch Seemann bei dem gleichen Versuche begegneten. Immerhin ist die Ausbeute, die wir zu verzeichnen hatten, nur eine geringe, so dass wir vielleicht nur deshalb leichter zum Ziele gelangten, weil wir von reichlichen Mengen ausgehen konnten und Verluste nicht so sehr scheuen mussten.

Nachdem wir darauf verzichtet hatten, charakteristische Benzoylprodukte zu gewinnen, hielten wir uns auch bei

der Spaltung des Glykoproteids nicht mehr genau an die Angaben Müller's. Nachfolgende Darstellung möge zeigen, in welcher Weise wir verfahren.

5 Eiweissdrüsen + 50 ccm. Alkohol + 50 ccm. Wasser + 50 ccm. conc. HCl eine Stunde am Rückflusskühler gekocht; fast vollständige Lösung; schwarzbraune Färbung. Mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction versetzt, auf 100 ccm. eingengt. + 50 ccm. 30° ige Natronlauge mit 20 ccm. Benzoylchlorid unter steter Abkühlung geschüttelt bis zum Verschwinden des Geruchs; fest geballte sehr reichliche Ausscheidung; decantirt. 2 Mal mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Reactionsprodukt in 100 ccm. heissem Alkohol gelöst. + 50 ccm. Wasser + 50 ccm. Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Kochen in viel Wasser (ca. 1 Ltr.) eingetragen, mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction versetzt auf ca. 500 ccm. eingengt. Beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen von Benzoesäure aus. (Ausserdem hinterblieb eine schwarze, zähe, bei 100° geschmolzene Masse, welche zum Theil ungenügend verseiftes Benzoylprodukt darstellte, denn bei Wiederholung derselben Behandlung konnten neuerdings nicht unbedeutliche Mengen reducirenden Zuckers erhalten werden.) Das stark Fehling'sche Lösung reducirende Filtrat wurde weiter eingengt auf ca. 100 ccm. und von dem reichlich ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt. Dieses Filtrat wurde weiter auf dem Wasserbade bis annähernd zur Trockne eingedampft. Sodann wurden die gesammten kochsalzreichen Rückstände mit heissem absoluten Alkohol in reichlicher Menge extrahirt, wodurch denselben die reducirende Substanz entzogen wurde. Der alkalische Auszug wurde abgedampft, und der Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol zur Entfernung des Kochsalzes aufgenommen, bis derselbe sich ohne Rückstand in absolutem Alkohol löste.

Der Rückstand stellte dann einen zähen Syrup dar, der im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zu einer spröden Masse wurde, die aber an der Luft sofort wieder Feuchtigkeit anzog. Die Masse löste sich sehr leicht in Wasser, wobei Benzoesäure ungelöst zurückblieb. Die wässrige Lösung (ca. 100 ccm.) wurde mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und nochmals mit Aether ausgeschüttelt, zur Entfernung der letzten Reste von Benzoesäure. Die wässrige Lösung reducirte Fehling sehr stark (1 ccm. Zuckerlösung = 3 ccm. Fehling, was bei Traubenzucker einem Gehalte von 1,5° entspräche). Die Lösung wurde in einem uns zur Verfügung stehenden Fleischl'schen Spectropolarimeter (von

Reichert, Wien) untersucht, wobei sie eine 3,4% Traubenzucker entsprechende Drehung zeigte. 48 ccm. der Lösung enthielten 0,69 Trockenrückstand = 1,2%.

Beim Einengen dieser Lösung schieden sich schöne millimeterlange Nadeln theilweise büschelförmig angeordnet aus. Schliesslich erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, der neben vereinzelt Kochsalzkrystallen überwiegend aus den oben beschriebenen Krystallnadeln bestand. Amorphe Ausscheidungen waren nicht vorhanden. Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entstand eine spröde Masse, die aber an der Luft sofort wieder Wasser anzog und zähe, klebrig wurde. Der zur Konstanz getrocknete Krystallbrei wog 0,69 g (s. vorher). Trocknen bei erhöhter Temperatur ist zu vermeiden, da sich dabei, wie anderweitig beobachtet, Braunfärbung einstellt, die übrigens beim Kochen der nunmehr gelben Lösung mit Thierkohle sofort verschwindet.

Von dem nicht weiter gereinigten, getrockneten Krystallbrei wurden zur Orientirung folgende Analysen gemacht.

0,243 g lieferten (Dumas) 15,0 ccm. N. (7° C., 739,5 mm. Hg) = 0,01770 g N = 7,28%

0,1977 g lieferten 0,131 g H₂O = 7,36% H.

0,1982 g CO₂ = 27,35% C.

0,215 g lieferten 0,1503 g Ag Cl = 0,0372 g Cl = 17,3% Cl.

0,0345 g lieferten 0,0021 g Asche = 6,1% (als NaCl berechnet).

C ₆ H ₁₃ NO ₅ · H Cl		berechnet	gefunden
Salzsaures Glykosamin	C	33,41	29,88
»	H	6,5	8,33
»	N	6,5	8,25
»	Cl	16,5	14,5
»	O	37,09	39,02

In Anbetracht der mangelhaften Reinigung des analysirten Präparates, stimmen die gefundenen Werthe hinreichend für die Annahme, dass es sich um einen Amidozucker handelt von der Zusammensetzung des Glykosamins. Das isolirte Kohlehydrat ist nicht identisch mit dem salzsauren Glykosamin, denn dasselbe ist, auf die vorbezeichnete Weise gewonnen, ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol. Namentlich in der Hitze vermag derselbe grosse Mengen aufzunehmen, ohne

dieselben beim Erkalten wieder abzugeben. Auch aus der Natur der Oxydationsprodukte dieses Zuckers geht zur Evidenz hervor, dass derselbe mit dem salzsauren Glykosamin nicht identisch ist.

Auf die beobachtete stärkere optische Activität möchten wir keinen besonderen Werth legen, da die untersuchte Lösung nicht von analysenreinem Material hergestellt war.

Genau in derselben Weise wurde in einer ganzen Reihe von Fällen der vorher beschriebene Zucker isolirt. Es ist uns jedoch bisher nicht gelungen, diesen Zucker in solchen Mengen zu gewinnen, dass eine Reindarstellung durch Umkrystallisiren möglich war. Wir haben daher auch keine genaueren physikalische Daten für denselben feststellen können.

Wir haben noch von zwei Präparaten Stickstoffbestimmungen vorgenommen, um uns zu vergewissern, dass es sich thatsächlich um einen Amidozucker handelt. Präparat II bietet von den analysirten die meiste Gewähr der Reinheit. Dasselbe enthielt 6,3% N ($C_6H_{13}O_5N \cdot HCl = 6,5\%$ N).

Von 25 Eaweissdrüsen ausgehend, wurde der Zucker durch Spaltung des Benzoylproductes dargestellt. Die wässrige Lösung des in der oben beschriebenen Weise nach Möglichkeit von Salzen sowie Benzoesäure gereinigten Zuckers wurde im Vacuum über Chlorcalcium bei 40° eingedampft. Bei zunehmender Concentration schied sich der Zucker in langen Nadeln aus; als eine hinreichende Menge sich abgeschieden hatte, wurde die Mutterlauge möglichst vollständig abgegossen und der zurückbleibende Krystallbrei im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,089 g enthielten 0,0096 g Asche = 10,8%.

0,284 g = 0,2534 g organische Substanz lieferten 13,6 ccm. N

(7° C., 746 mm. Hg), also 0,0162 g N = 6,3%.

Präparat III enthielt 6,1% Stickstoff.

Hier wurde wieder wie bei Präparat I. der Trockenrückstand einer nach Möglichkeit gereinigten Zuckerlösung analysirt.

0,0447 g Substanz lieferten 0,0024 g Asche = 5,4%.

0,5398 g Substanz = 0,5107 g organische Substanz lieferten 28,4 ccm. N

(12° C., 740 mm. Hg) = 0,0328 g N = 6,4%.

Wenn wir also auch bisher den aus dem untersuchten Schleimstoff isolirten Zucker als solchen nicht genügend charakterisiren konnten, so dass wir nur feststellen konnten, dass es sich um einen schön krystallisirenden, wasser- und

alkohollöslichen, also vom Glykosamin verschiedenen Amidozucker handelte, so gestattete uns doch die Untersuchung der Oxydationsprodukte dieses Zuckers ein Urtheil über die Natur des vorliegenden Körpers.

Das Glykosamin liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Isozuckersäure, eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz, deren Krystalle bei 185° schmelzen. Fr. Müller macht keine besonderen Angaben, wie sich die von ihm untersuchten Substanzen gegenüber einer Oxydation mit Salpetersäure verhalten. Nur in seiner ersten Arbeit, in der es ihm noch nicht gelungen war, festzustellen, dass der aus dem Mucin abspaltbare Zucker mit dem salzsauren Glykosamin identisch ist, macht er zur Charakterisirung des erhaltenen Zuckers die Bemerkung, dass er bei der Oxydation mit HNO_3 weder Zuckersäure, noch Isozuckersäure, noch Schleimsäure erhalten habe. Späterhin werden keine derartigen Versuche mehr erwähnt.

Im Gegensatz zu diesen Befunden konnten wir durch Oxydation mit Salpetersäure reichliche Mengen von Schleimsäure gewinnen. So konnten wir aus 10 Eiweissdrüsen vom Frosch 0,7 g Schleimsäure gewinnen; in Anbetracht der unvermeidlichen grossen Verluste eine respectable Menge.

Versuch I.

10 Eiweissdrüsen vom Frosch wurden mit 200 ccm. Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,15) bis zur heftigen Stickoxydentwicklung gekocht. Nach dem Erkalten wurde von dem reichlichen Niederschlage¹⁾ abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade auf ca. 20 ccm. eingeengt. Beim Erkalten erstarrte dasselbe zu einem dicken Krystallbrei. Von demselben wurde die Mutterlauge abgesaugt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und dann in reichlich heissem Wasser gelöst und filtrirt. Beim Erkalten und längerem Stehen schied sich ein reichlicher Niederschlag aus, der in der Form mit dem analogen von reiner Schleimsäure identisch war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Derselbe wog getrocknet 0,75 g.

Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 214 und 216° (nicht corrigirt). Für Schleimsäure ist 215° als Schmelzpunkt

¹⁾ S. Seite 378. Anmerkung 1.

angegeben. Zur Sicherstellung wurde auch noch eine Elementaranalyse der erhaltenen Schleimsäure gemacht.

0.0255 g lieferten 0.0001 g Asche = 2%.
0.2322 g — 0.2275 g aschefrei lieferten 0.2838 g CO_2 = 34.02% C
für Schleimsäure berechnet 34.28%.
0.1966 g = 0.0927 g aschefrei lieferten 0.2316 g CO_2 = 32.77% C
und 0.0988 g H_2O = 5.7% H für Schleimsäure berechnet 4.8%.

In einer zweiten und dritten Darstellung wurde Froschläich von je einem Frosch verwandt. Es wurde zunächst kurze Zeit mit HNO_3 (1.15 spezifisches Gewicht) erwärmt, bis zur völligen Lösung der Schleims substanz. Dann wurde filtrirt und das Filtrat bis zu kleinem Volumen eingengt, bis beim Erkalten reichlichere Krystallausscheidung erfolgte. Diese Ausscheidung wurde abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirte die Schleimsäure nach 24-stündigem Stehen in prächtigen Krystallen aus. Die abgeschiedenen, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschenen Krystalle schmolzen jedesmal bei 214—216°, wie die vorher beschriebenen und analysirten Krystalle, mit denen sie auch im mikroskopischen Aussehen völlig übereinstimmten.

Da die Schleimsäure das Oxydationsprodukt der Galaktose ist, so sind wir zu dem Schlusse berechtigt, dass der von uns aus dem Froschglykoproteid isolirte neue Amidozucker ein Abkömmling der Galaktose ist, also ein Galaktosamin.

Wir wollen hier die Frage nicht erörtern, ob und in welcher Beziehung Glukose und Glykosamin zu einander stehen; bei unserem Galaktosamin scheinen die Verhältnisse einfacher zu liegen, indem dieser Amidozucker dasselbe Oxydationsprodukt gibt wie die Galaktose, während bekanntlich Glukose und Glykosamin verschiedene Oxydationsprodukte liefern.

Wir hoffen, bald weitere Mittheilung über das Galaktosamin machen zu können; hier sei nur noch erwähnt, dass es uns bis jetzt nicht gelungen ist, mit Hefe eine Vergärung desselben einzuleiten.

Die Beziehungen des Galaktosamins zum Glykoproteid bedürfen auch noch weiterer Aufklärung. Wenn in dem Glykoproteid eine einfache Vereinigung von Eiweiss mit Galaktosamin vorläge, so müsste das Galaktosamin mit seinem

Stickstoff an dem Eiweisscomplexe anhaften und dieser Stickstoff müsste zugleich ein integrierender Bestandtheil des Eiweissmoleküls sein. Auf andere Weise liesse es sich dann nicht erklären, dass der Stickstoffgehalt des Glykoproteids den des Galaktosamins nur unwesentlich überragt. Eine andere, noch zu prüfende Möglichkeit wäre die, dass das Glykoprotein in Eiweiss, Galaktosamin und einen anderen, vorläufig unbekanntem, stickstofffreien oder -armen Complex zerfiel. Der Umstand, dass das Glykoprotein anscheinend reichliche Mengen Nucleinsäure liefert, ist für diese Ueberlegung ohne Bedeutung, da die Nucleinsäure annähernd denselben Stickstoffgehalt, wie das Eiweiss hat.

Auch bei den von Fr. Müller untersuchten Glykosiden ist einer derartigen Ueberlegung Rechnung zu tragen. Wenn Müller z. B. bei seinem Bronchialmucin einen Stickstoffgehalt von 10,7% findet,¹⁾ so würden, falls dasselbe eine Vereinigung von Eiweiss (zu rund 16% N) mit Glykosamin (7,8% N) darstellte (ohne dass der Stickstoff des Glykosamins am Aufbau des Eiweissmoleküls betheilig ist), sich 60 Theile Glykosamin mit 40 Theilen Eiweiss vereinigt haben müssen. Fr. Müller fand jedoch nur bis zu 36,9% Zucker im Mucin (aus dem Reduktionsvermögen berechnet)²⁾. Der Kohlenstoffgehalt musste (für Eiweiss 54% C angenommen) in einer Verbindung von 60 Theilen Glykosamin mit 40 Theilen Eiweiss 45,6% C betragen, während das Bronchialmucin 48,26% C enthält. Das gefundene Reduktionsvermögen, C- und N-Gehalt stehen jedoch im besten Einklang, wenn man annimmt, dass der N des Glykosamins zugleich an der Constitution der Eiweisscomponente betheilig ist.

Wir haben unsere Untersuchung auch auf das Glykoprotein der Eiweissdrüse der Schnecke ausgedehnt und hoffen auch hierüber bald Mittheilung machen zu können.

Jena, 23. März 1900.

1) Ein maximaler Werth.

2) Marburger Sitzungsberichte. 1896. S. 63.