

Ein geschwefeltes und gechlortes Derivat des Caseins.

Von

Dr. Theodor Panzer, Assistent.

Aus dem Universitätslaboratorium für medicinische Chemie in Wien.

(Der Redaction zugegangen am 16. September 1901.)

Jedem, der sich mit dem Nachweise von Metallgiften in Leichentheilen beschäftigt hat, dürfte die folgende Erscheinung aufgefallen sein: Wenn die zerkleinerten Organe mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt, die Flüssigkeit durch Filtration geklärt und zur Vertreibung des überschüssigen Chlors erwärmt worden war und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird, so entsteht immer, auch wenn keine giftige Metallverbindung in den Leichentheilen vorhanden ist, ein hellbrauner Niederschlag, der sich in Ammoniak und in Schwefelammonium leicht löst.

Die folgenden Zeilen mögen nun über Versuche berichten, welche ich angestellt habe, um die chemische Natur dieses Niederschlages wenigstens annähernd kennen zu lernen.

Nachdem einige Vorversuche mit menschlichen Lebern es wahrscheinlich gemacht hatten, dass die Substanz ein Abkömmling von Eiweisskörpern sei, wurde eine grössere Menge Casein, welches nach dem Verfahren von Hammarsten dargestellt und sorgfältig gereinigt worden war, zur Erzeugung eines solchen Niederschlages verwendet.

1 kg Casein wurde mit dem vierfachen Gewichte an 20^oiger Salzsäure zunächst in einer Schale über Nacht quellen gelassen. Am folgenden Tage wurden 450 g chlor-

saures Kalium unter beständigem Umrühren eingetragen. Die Masse erwärmte sich stark unter Chlorentwicklung. Nachdem die Reaction vorüber und die Masse erkaltet war, wurde auf ungefähr 20 Liter verdünnt und von dem Ungelösten abfiltrirt. Das noch schwach opalisirende Filtrat klärte sich nach mehrtägigem Stehen durch Absetzen eines geringen Bodensatzes. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wurde abgezogen und durch Erwärmen in offenen Schalen die geringe noch darin enthaltene Menge von freiem Chlor entfernt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch ein blassbräunlicher Niederschlag entstand, welcher, nachdem er sich abgesetzt hatte, auf ein Filter gebracht und mit destillirtem Wasser so lange gewaschen wurde, bis das Waschwasser chlorfrei durchging.

Der Niederschlag wurde nun zwischen Filtrirpapier abgepresst und dann, vor Laboratoriumsluft und Staub geschützt, trocknen gelassen. Nach mehrmonatlichem Liegen liess sich die Substanz sehr leicht zu einem äusserst feinen Pulver zerreiben, welches durch ein feinmaschiges Seidengewebe gesiebt und dadurch von etwa anhaftenden Filterfasern befreit wurde. Das Pulver wurde sodann in einem Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Schwefelkohlenstoff hauptsächlich zur Entfernung von beigemengtem Schwefel andauernd extrahirt, bis auch nach mehrtägiger Extraction der Schwefelkohlenstoff nichts mehr aufnahm, wozu über einen Monat erforderlich war. Endlich wurde der anhaftende Schwefelkohlenstoff im Vacuum entfernt.

Das so dargestellte Präparat wog 15 g, es repräsentirt ein chamoisfarbiges Pulver von etwas an vulcanisirten Kautschuk erinnerndem Geruche, welches unter dem Mikroskope keine Andeutung einer krystallinischen Structur erkennen lässt. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, verdünnter Kochsalzlösung, verdünnter Salmiaklösung, verdünnten Säuren, unlöslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Chloroform, Amylalkohol und Benzol. Dagegen löst es sich leicht in verdünnter Lauge zu einer hellbraunen Flüssigkeit, die allmählich dunkler wird, ebenso löst es sich in verdünnten Lösungen von kohlensaurem

Natrium und von kohlensaurem Ammonium. Wird zum Auflösen nur wenig Lauge verwendet, so gelingt es leicht, eine sauer reagierende Lösung zu erhalten, woraus hervorgeht, dass die Substanz eine mehrbasische Säure ist.

In solchen Lösungen rufen Säuren Niederschläge hervor, welche im Ueberschusse von Salzsäure und Schwefelsäure nicht löslich sind, sich aber in überschüssiger Essigsäure oder Salpetersäure auflösen.

In Eisessig, sowie in Alkohol, der mit etwas Essigsäure versetzt ist, löst sie sich leicht auf. Beim Verdünnen mit Wasser trüben sich solche Lösungen unter Ausscheidung eines flockigen Niederschlages.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Präparat zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche erst beim Erwärmen braun wird.

Beim Kochen mit Wasser zerfließt es zu öligen braunen Tropfen, welche auf dem Wasser schwimmen und nach dem Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarren. Trocken erhitzt schmilzt es auch bei 200° C. noch nicht.

Der in Rede stehende Caseinabkömmling gibt keine für Eiweisskörper charakteristische Farbenreaction mehr (Millon'sche, Biuret-, Xanthoproteinsäure-, Adamkiewicz'sche und Liebermann'sche Reaction), mit α -Naphthol und concentrirter Schwefelsäure entsteht keine Färbung, dagegen wird eine mit Hülfe von etwas Natronlauge bereitete neutrale Lösung durch Neutralsalze gefällt. So gibt sie mit dem gleichen Volumen gesättigter Ammonsulfatlösung einen Niederschlag, ebenso beim Sättigen mit Chlornatrium oder Magnesiumsulfat.

Weder eine alkalische oder neutrale, noch eine saure Lösung wird durch Alkohol gefällt, auch dann nicht, wenn reichlich essigsaures Natrium hinzugefügt wird. Erst auf Aetherzusatz trübt sich die Flüssigkeit.

Essigsaures Kupfer bringt in einer Lösung des Körpers einen schmutzig-grünen Niederschlag hervor; durch salpetersaures oder essigsaures Silber entsteht nur in einer sauer reagierenden Lösung ein Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist. Sublimat, Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium trüben

die Lösung nicht. Pepsinsalzsäure mit einem Gehalt von 0,4% Chlorwasserstoff löste das Präparat auch nach 3tägigem Stehen im Brutofen nicht.

Durch die qualitative Elementaranalyse wurden in dieser Substanz neben Kohlenstoff und Wasserstoff, Stickstoff reichliche Mengen von Schwefel, Chlor und Phosphor als Bestandtheile nachgewiesen, dagegen war die Substanz frei von Asche.

Zur quantitativen Bestimmung der Elemente wurden abgewogene Portionen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet, da die Substanz bei 100° C. sich schon theilweise zersetzt.

Die einzelnen Bestimmungen gaben folgende Resultate:

Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung im Rohre mit vorgelegtem chromsauren Blei, Silber, Kupfer und Kupferoxyd:

- I. 0,2356 g Substanz, 0,1092 g H₂O, 0,3714 g CO₂, 0,01215 g H, 0,10139 g C.
 II. 0,2102 g Substanz, 0,0950 g H₂O, 0,3330 g CO₂, 0,01058 g H, 0,09091 g C.

Stickstoff: nach Dumas-Ludwig.

- III. 0,2814 g Substanz, 23,7 ccm. N bei 9,0° C und 752,0 mm, 10,13% N.
 IV. 0,2377 g Substanz, 20,0 ccm. N bei 11,2° C und 750,0 mm, 10,02% N.

Chlor: nach Carius.

- V. 0,1327 g Substanz, 0,0360 g AgCl, 0,0066 g Ag, zusammen 0,01107 g Cl.
 VI. 0,1332 g Substanz, 0,0317 g AgCl, 0,0101 g Ag, zusammen 0,01115 g Cl.

Phosphor: durch Veraschen der Substanz mit kohlen-saurem und salpetersaurem Natrium.

VII. 0,2237 g Substanz, 0,0037 g Mg₂P₂O₇, 0,00103 g P.

VIII. 0,2874 g Substanz, 0,0039 g Mg₂P₂O₇, 0,00109 g P.

Schwefel: Die Bestimmung des Schwefelgehaltes machte Schwierigkeiten. Zunächst wurde die Methode von Weidel und Sauer¹⁾ (Verbrennen im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Platinasbest) versucht: dabei konnten trotz aller Sorgfalt übereinstimmende Werthe nicht erhalten werden, ohne dass die Ursache dieser Differenzen aufzufinden war.

Durch die Methode von Carius, welche bekanntlich für

¹⁾ Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. 1873 u. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 12, S. 32.

Schwefel immer etwas zu hohe Werthe gibt, wurden folgende Resultate erhalten:

- a) 0,1996 g Substanz, 0,1495 g BaSO₄, 0,02056 g S = 10,30 %.
- b) 0,2676 g Substanz, 0,2134 g BaSO₄, 0,02934 g S = 10,96 %.

Endlich wurde noch ein von Bunsen angegebenes Verfahren benützt. Die Substanz wurde nämlich in reiner Natronlauge gelöst und in diese Lösung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit, welche sich zunächst braun färbte, nahm bald die Farbe des Chlorwassers an, unter Abscheidung einiger farbloser Flocken, welche jedoch beim Stehenlassen über Nacht vollständig in Lösung gingen. Nachdem hierauf mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft worden war, wurde der Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und mit Chlorbaryum gefällt. Es gaben:

- IX. 0,2022 g Substanz, 0,1314 g BaSO₄, 0,01807 g S.
- X. 0,2742 g Substanz, 0,1750 g BaSO₄, 0,02407 g S.

Bei Verwendung der beiden letztgenannten, gut stimmenden Werthe ergibt sich folgende Zusammenstellung in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C. . .	43,03	43,24	—	—	—	—	—	—	—	—
H. . .	5,16	5,03	—	—	—	—	—	—	—	—
N. . .	—	—	10,13	10,02	—	—	—	—	—	—
S. . .	—	—	—	—	—	—	—	—	8,93	8,78
P. . .	—	—	—	—	—	—	0,46	0,37	—	—
Cl . .	—	—	—	—	8,34	8,37	—	—	—	—

Im Mittel: 43,14% C, 5,10% H, 10,08% N, 8,86% S, 0,42% P, 8,36% Cl, 24,04% O.

Das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff in dieser Substanz beträgt 1 : 4,28 gegen 1 : 3,38 im Casein, was zum Theil darin seine Erklärung findet, dass bei der Chlorirung des Caseins Amidogruppen durch Chlor ersetzt werden. Dem ent-

sprechend ist auch das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenstoff kleiner als im Casein.

Unter der nicht bewiesenen Voraussetzung, dass das geschwefelte Caseinderivat ein einheitlicher Körper sei, wurden, um einen Ueberblick über dessen Molekulargrösse zu bekommen, folgende Versuche angestellt:

0,2471 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde in einer gemessenen Menge $n/10$ Kalilauge gelöst und mit $n/10$ Schwefelsäure unter Anwendung von empfindlichem Lackmuspapier bis zur neutralen Reaction zurücktitrirt. Die Differenz der verbrauchten Mengen der beiden Normallösungen betrug 7,1 cem.

Eine neutral reagirende Lösung des Körpers in verdünnter Natronlauge wurde mit essigsaurem Kupfer versetzt, der Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen, bis das Waschwasser kupferfrei war. 0,2940 g des im Vacuum getrockneten Niederschlages gaben 0,0528 g Kupferoxyd, entsprechend 14,34% Kupfer.

Auf ähnliche Weise wurde aus einer sauer reagirenden Lösung durch essigsaures Silber ein Niederschlag erhalten, von welchem 0,3780 g 0,2118 g Silber, entsprechend 56,03% enthielten.

Mit einem Aequivalentgewicht der betreffenden Metalle verbinden sich demnach:

Zur der Kaliumverbindung mit 349 Gewichtstheilen organischer Substanz.	
Kupferverbindung	190
Silberverbindung	847

Diese Zahlen stehen näherungsweise in dem Verhältnisse von 2 : 1 : 4, so dass die Kupferverbindung als normales, die beiden anderen Verbindungen als saure Salze zu bezeichnen wären.

Das geschwefelte Caseinderivat ist demnach noch ein Körper bzw. ein Gemenge von Körpern mit complicirter Zusammensetzung: aus den angeführten Versuchen würde sich ein Molekulargewicht von mindestens 760 (d. i. 4×190) berechnen, dem 27 Atome Kohlenstoff entsprechen.

Interessant ist, dass bei der angenommenen Molekular-

grösse auf 2 Atome Chlor ziemlich genau 2 Atome Schwefel kommen.

Der Phosphorgehalt würde dann $\frac{1}{10}$ Atomgewicht betragen, was dafür spricht, dass derselbe nur von einer fremden Beimengung herrührt.

Um Einiges über die Art der Gruppierung der einzelnen Elemente zu erfahren, wurde eine Reihe von Spaltungsversuchen angestellt, über die noch in Kürze berichtet werden soll.

Ein Theil des Schwefels kann durch Kochen mit Lauge als Schwefelalkali abgespalten werden, welches durch Nitroprussidnatrium einerseits, durch ein Bleisalz andererseits nachgewiesen wurde.

Zur quantitativen Bestimmung dieses Schwefelantheiles wurde nach mehreren vergeblichen Versuchen folgendes Verfahren eingeschlagen:

0.2864 g Substanz wurden mit einer Lösung von Bleihydroxyd in reiner Natronlauge (e natrio), zur Abhaltung der Laboratoriumsluft in einem Rohr eingeschlossen, durch 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Eröffnen der Röhre wurde der Inhalt derselben in ein Becherglas gespült, mit Essigsäure angesäuert, worauf sich das Schwefelblei gut absetzte, und wiederholt durch Decantation zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nachdem der gereinigte Niederschlag in verdünnter Natronlauge aufgeschwemmt worden war, wurde Chlorgas bis zur Sättigung in die Flüssigkeit eingeleitet, wodurch das Schwefelblei oxydirt wurde und bald in Lösung ging. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, worin er sich vollständig löste, die Lösung mit Chlorbaryum versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag, bestehend aus bleifreiem schwefelsauren Baryum, wog nach dem Abfiltriren, Waschen und Glühen 0.0082 g, entsprechend 0.39% Schwefel. Auch Vorversuche hatten gelehrt, dass, wenn eine verdünnte alkalische Lösung von schwefelsaurem Blei mit der genügenden Menge Chlorbaryum versetzt und mit Salzsäure angesäuert wird, nur reines, bleifreies schwefelsaures Baryum

herausfällt und damit die Schwefelsäure quantitativ ausgefällt wird.

Als bleischwäzender Schwefel kann also nur ein Bruchtheil des Gesamtschwefels betrachtet werden, ein anderer Theil findet sich in der Form des sogenannten oxydirten Schwefels, wie der folgende Versuch beweist:

0,2450 g Substanz wurden mit 20%iger Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und dieses einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde dann in ein Becherglas gespült, mit Wasser verdünnt, durch Filtration geklärt und mit Chlorbaryum versetzt, worauf ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryum entstand, dessen Gewicht 0,0031 g betrug, entsprechend 0,17% Schwefel.

Das Filtrat von dem Baryumsulfat schwärzte beim Kochen alkalische Bleilösung. Um dieses schwefelhaltigen Spaltungsproduktes habhaft zu werden, wurde eine auf ähnliche Weise aus 1 g Substanz gewonnene Flüssigkeit zunächst nach dem Mörner'schen¹⁾ Verfahren auf Cystin verarbeitet, ohne dass jedoch solches erhalten werden konnte.

Auch in der Form der Rhodangruppe konnte Schwefel nicht nachgewiesen werden, indem eine Probe der Substanz, mit Lauge längere Zeit gekocht, auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung gab.

Bei zweistündigem Kochen mit 2%iger Schwefelsäure spaltete das geschwefelte Produkt Chlorwasserstoff ab. Der grösste Theil der angewendeten Substanz blieb hierbei ungelöst, auf der Oberfläche der heissen Flüssigkeit als braune ölige Schicht schwimmend und beim Erkalten zu Boden sinkend, indem sie zu einer harzigen Masse erstarrte, welche nunmehr phosphorfrei war, jedoch im Wesentlichen dieselben Reactionen zeigte wie die ursprüngliche Substanz und sich von dieser nur dadurch unterschied, dass sie in warmem Alkohol löslich war, und dass sich die mit Eisessig bereitete Lösung auf Zusatz von Wasser nicht trübte.

Die über diesem Harze stehende gelbliche, klare Lösung

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XXVIII, S. 595.

enthielt nach Entfernung der Schwefelsäure noch Schwefel und Phosphor in organischer Bindung. Xanthinbasen, kohlehydratähnliche Körper, Albumosen, Peptone oder Amidosäuren fanden sich nicht darin vor.

Mehr Aufschlüsse als der eben angeführte Versuch gab die Spaltung mit concentrirter Salzsäure.

In einem Kölbchen, in dessen Hals ein Rückflusskühler eingeschliffen war, welcher letzterer an seinem oberen Ende angeschmolzen einen mit Wasser beschickten Kugelapparat, ähnlich dem Peligot'schen, trug, wurde 1 g Substanz mit 20 cem. 20° iger Salzsäure durch 9 Stunden gekocht.

Die Flüssigkeit in dem Kugelapparate, welche bestimmt war, die gasförmigen Spaltungsprodukte aufzufangen, und welche durch ein vorgelegtes Flüssigkeitsventil vor Luftzutritt geschützt wurde, war nach beendeter Spaltung schwach opalisirend und schied auf Zusatz von Bleizucker einen braunen Niederschlag von Schwefelblei ab. Damit war Schwefelwasserstoff als Spaltungsprodukt nachgewiesen. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit entfärbte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auch stark verdünnte Chamäleonlösung nicht.

Die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit war nur schwach bräunlich gefärbt und wenig getrübt. Eine kleine filtrirte Probe davon gab nach dem Verdünnen mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag (schwefelsaures Baryum), eine andere, mit alkalischer Bleilösung gekocht, schied Schwefelblei aus. Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde durch zwei Tage hindurch im Wasserdampfströme destillirt, nachdem die Luft aus dem ganzen Apparate durch Kohlensäure ausgetrieben worden war. Das trübe Destillat wurde mit reinem Aether ausgeschüttelt, wobei es sich vollständig klärte.

Die abgetrennte ätherische Schicht hinterliess nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers einen in schönen, langen, gelblich gefärbten Nadeln krystallisirten Körper, welcher bei 113° schmolz, bei stärkerem Erhitzen ohne Verkohlung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd verbrannte, in Alkohol unlöslich war und die Lasseigne'sche Stickstoffprobe nicht gab. Diese Substanz muss daher als elementarer Schwefel betrachtet werden.

Da mir nicht bekannt ist, dass Schwefel mit Wasserdämpfen flüchtig sei, so bleibt mir für das Auftreten des Schwefels im Destillate nur die Erklärung, dass derselbe dadurch entstanden sei, dass zwei flüchtige Körper aus dem Spaltungsgemische auf einander einwirkten. Vielleicht ist der eine davon der bereits nachgewiesene Schwefelwasserstoff, für den zweiten fehlt mir jeder Anhaltspunkt.

Der Destillationsrückstand wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem die ätherischen Schichten im Scheidetrichter abgehoben und der Aether derselben an der Luft verdunstet war, hinterblieb ein nur zum geringen Theile krystallinischer, gelber Rückstand, der leicht in Alkohol, dagegen nur theilweise in warmem Wasser löslich war. Ein mit warmem Wasser daraus bereiteter Auszug schied beim Erkalten eine ölige, braune Substanz von eigenthümlichem, an Alkylsulfide erinnerndem Geruche ab. Dieselbe ist leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak, stickstofffrei, schwefelhaltig und schwärzt alkalische Bleilösung schon bei gelinder Wärme. Nach diesen Eigenschaften stehe ich nicht an, unter dieser Substanz ein organisches Hydrosulfid, Sulfid oder eine Thiosäure zu vermuthen (ein Disulfid, wie das Cystin, würde aus alkalischer Bleilösung nicht so rasch Schwefelblei abscheiden, die anderen organischen Schwefelverbindungen mit leicht abspaltbarem Schwefel sind in saurer Lösung nicht denkbar), und zwar einer höheren Reihe angehörend, da der Körper mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Zu eingehenderer Prüfung reichte die geringe Menge nicht aus.

Der in warmem Wasser unlösliche Antheil ist nur gering, er ist schwefel- und stickstofffrei.

Der Rest des Spaltungsgemisches, d. i. die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit, enthielt keinen bleischwärenden Schwefel mehr. Dieselbe wurde nach den üblichen Methoden auf Amidosäuren verarbeitet, von welchen sich wohl reichlich Leucin, jedoch weder Glutaminsäure, noch Tyrosin nachweisen liessen.

Endlich wurde noch zur Gewinnung von Spaltungsprodukten, welche keine Amidogruppe mehr enthalten, 1 g des ge-

schwefelten Caseinderivates mit Aetzkali solange geschmolzen, bis kein Ammoniak mehr entwich. Dabei trat kein an Indol erinnernder Geruch auf. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze nahm Aether nichts Nennenswerthes auf. Die Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das schwefelfreie Destillat reducirte beim Kochen Silberlösung und enthielt höhere flüchtige Fettsäuren, von denen, nachdem das Destillat in üblicher Weise concentrirt worden war, namentlich Buttersäure deutlich zu riechen war.

Der nunmehr sauer reagirende Destillationsrückstand wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge vereinigt und abdunsten gelassen. Der Rückstand wurde abermals mit wenig Aether aufgenommen, wobei eine nennenswerthe Menge einer krystallinischen Substanz ungelöst blieb. Eine wässerige Lösung dieser letztgenannten Substanz reagirt sauer, gibt mit Eisenchlorid einen voluminösen, hellbraunen Niederschlag, der in Salzsäure leicht löslich ist, mit ammoniakalischem Chlorcalcium und etwas Alkohol einen weissen, krystallinischen Niederschlag, mit Bleizucker einen weissen, flockigen Niederschlag, der sowohl im Ueberschusse von Bleizucker, als auch in Salpetersäure löslich ist. Etwas von der trockenen Substanz, im Spitzröhrchen erhitzt, verkohlt, riecht wie verbrannte stickstoffhaltige Körper, setzt jedoch an den kälteren Theilen des Röhrchens ein krystallinisches Sublimat ab. Alle diese Reactionen passen auf Bernsteinsäure, welche aber vielleicht noch durch eine stickstoffhaltige Beimengung verunreinigt ist.

Der auf die oben erwähnte Weise erhaltene ätherische Auszug wurde abermals verdunsten gelassen und der Rückstand mit Wasser behandelt, worin er sich nur zum geringen Theile löste. Die wässerige Lösung reagirte sauer und hinterliess einen Hauch eines farblosen, dickflüssigen Rückstandes, dessen Lösung eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung deutlich gelb färbte. (Milchsäure?)

Der mit Wasser extrahirte Rückstand war nach dem Umkrystallisiren aus Aether farblos, krystallinisch, stickstoff- und schwefelfrei, in verdünnter Sodalösung leicht und voll-

ständig löslich. Eine solche Lösung gab beim Schütteln einen ziemlich beständigen Schaum, trübte sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und klärte sich beim Schütteln mit Aether wieder. Eine Lösung dieser Substanz in verdünntem Ammoniak gab nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks mit Lösungen von Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalzen weisse, flockige Niederschläge. Durch diese Reactionen erscheint die Anwesenheit auch höherer Fettsäuren nachgewiesen.

Die mit Aether ausgeschüttelte wässrige Flüssigkeit endlich wurde, um die verkohlende Wirkung der freien Schwefelsäure hintanzuhalten, mit Kochsalz versetzt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand zur Entfernung der Hauptmasse der anorganischen Salze mit Alkohol ausgezogen. Der Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung, mit Wasser aufgenommen, gab deutliche Millon'sche Reaction; auf Zusatz von Eisenchlorid entstand eine kirschrothe Färbung, welche durch Salzsäure aufgehoben wurde; Bromwasser rief einen reichlichen gelben Niederschlag hervor. Die zuletzt angeführten Reactionen sind die einzigen, welche die Anwesenheit eines aromatischen Spaltungsproduktes von Phenolnatur vermuthen lassen und auf das Vorhandensein eines Kohlenstoffringes in dem geschwefelten Caseinabkömmling hindeuten würden.

Dies wäre in Kürze die Beschreibung der von mir angestellten Versuche. Wenn man nun bei einer chemischen Arbeit zu solchen Resultaten gelangt ist, so pflegt man sich gewöhnlich eine grössere Menge von Untersuchungsmaterial darzustellen und, die bereits angestellten Versuche zur Richtschnur nehmend, von Neuem an die Arbeit zu gehen. In dem vorliegenden Falle soll aber, zumal da die Darstellung der Substanz langwierig und die Ausbeute sehr gering ist (ca. $1\frac{1}{2}\%$ des Ausgangsmaterials), ohne dass die Einheitlichkeit der Substanz verbürgt wäre, davon Umgang genommen werden, und zwar aus zweierlei Gründen. Das Thema hat nämlich auch zwei Seiten.

Zunächst hat der Toxicologe oder Gerichtschemiker ein Interesse, zu wissen, was eine Substanz ungefähr sei, welche ihm bei seinen Untersuchungen immer wieder unter die Hände

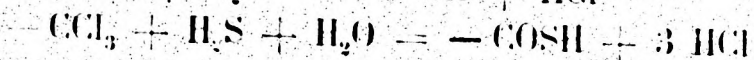
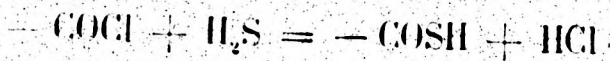
kommt, wenn er dieselbe auch nur als unnützen Ballast, als Verunreinigung betrachten muss. Diese praktische Seite des Themas scheint durch die angeführten Versuche für den erwähnten Zweck genügend erledigt zu sein. Die Antwort auf die Eingangs gestellte Frage lautet demnach:

Wird in eine Flüssigkeit, welche durch Zerstörung von Leichentheilen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten wurde, Schwefelwasserstoff eingeleitet, so entsteht ein Niederschlag, der, abgesehen davon, dass er Schwefelmetalle und durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs abgeschiedenen Schwefel enthalten kann, aus gechlorten und geschwefelten Derivaten von Eiweisskörpern besteht, von ausgesprochen saurer Natur, welche die bereits beschriebenen Reactionen zeigen. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse mag vielleicht noch die eine oder die andere Angabe, z. B. die Löslichkeit in Eisessig oder in essigsäurehaltigem Alkohol, mitunter praktische Verwerthung finden können.

Anders steht es aber um das Thema, insofern dasselbe in die Chemie der Eiweisskörper einschlägt. Von diesem Standpunkte aus kann die Untersuchung nicht als abgeschlossen betrachtet werden. Wenn man aber bedenkt, wie wenig über die Constitution der Eiweisskörper bekannt ist, dass wir ferner über den Chlorirungsprocess der Eiweisskörper nur geringe Kenntnisse besitzen, dass von den Halogensubstitutionsprodukten der höheren Fettsäuren, welche zweifellos hier eine Rolle spielen, nur einige wenige dargestellt sind, dass endlich als primäre Spaltungsprodukte vielleicht solche schwefelhaltige Körper auftreten, welche sehr unbeständig sind, weshalb man immer schon weitgehend veränderte Substanzen unter den Händen hat, so wird man einsehen, dass ein Weiterarbeiten mit der untersuchten Substanz vorläufig ziemlich aussichtslos erscheint, da eine verlässliche Deutung der gefundenen Thatsachen derzeit unmöglich ist.

Es sei mir nur gestattet, noch einige Worte darüber zu verlieren, welche Vorstellungen ich mir auf Grund meiner Versuche über das Zustandekommen dieser schwefel- und chlorhaltigen Derivate gebildet habe.

Durch die Behandlung der Eiweisskörper mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird das Eiweissmolekül zunächst durch die Wirkung der Säure gespalten, dann werden in den Spaltungsprodukten einzelne Atome oder Atomgruppen durch Chlor ersetzt. Nebenher dürfte vielleicht auch eine Oxydation erfolgen. So entsteht eine Reihe von gechlorten Eiweissabkömmlingen ungefähr im Range der Albumosen und Peptone. Ein Theil derselben, vielleicht die höheren, sind in Wasser unlöslich. Die in Wasser löslichen werden nun durch den in die Lösung eingeleiteten Schwefelwasserstoff derart verändert, dass einzelne Chloratome der gechlorten Albumosen oder Peptone mit dem Schwefelwasserstoff in Reaction treten, wodurch unlösliche Produkte entstehen. Es wären da z. B. folgende Processe denkbar:



u. s. w.

Für das Auftreten einer Atomgruppe, welche bei der Spaltung Schwefelsäure liefert, fehlt mir noch eine präcise Vorstellung.