

Die Spaltung des Pseudomucins durch starke siedende Säuren.

II. Mitteilung.

Von

J. Otori (Tokio).

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Marburg.)
(Der Redaktion zugegangen am 21. August 1904.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹⁾ habe ich die Ergebnisse geschildert, welche man erhält, wenn man das Pseudomucin mit einer ca 30%igen Schwefelsäure zersetzt. Im nachfolgenden will ich die Resultate angeben, zu denen man kommt, wenn man das Pseudomucin nach dem altbewährten Verfahren von Hlasiwetz und Habermann²⁾ mit siedender Salzsäure unter Zugabe von Zinnchlorür spaltet. Ich hoffe damit eine Lücke auszufüllen, die sich in der ausführlichen Arbeit von Kossel-Kutscher³⁾ über die Einwirkung verschiedener hydrolytisch spaltender Säuren auf die Eiweißstoffe findet.

In letzter Zeit hat man begonnen, das Verfahren von Hlasiwetz und Habermann zu verlassen, und man hat sich wieder dem Verfahren von R. Bopp⁴⁾ zugewandt. Bopp zersetzte die Eiweißstoffe, indem er dieselben mit dem 4—5fachen Gewicht konzentrierter Salzsäure 6—8 Stunden kochte. In wenig veränderter Form ist dann von R. Cohn⁵⁾ dieses Verfahren aufgenommen worden und bürgert sich zur Zeit mehr und mehr ein. Wie mir scheint mit Unrecht, denn von Hlasiwetz und Habermann ist auf die Nachteile, die ihm

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLII, S. 444.

²⁾ Liebigs Annalen, Bd. 159, S. 304, und Bd. 169, S. 240.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 165.

⁴⁾ Liebigs Annalen, Bd. 69.

⁵⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXII, S. 153, und Bd. XXVI, S. 395.

anhaften, zur Genüge hingewiesen. Die Bedenken, die von den genannten Forschern erhoben worden, sind bisher nicht widerlegt. In der Tat bin ich denn auch mit Hilfe des von Hlasiwetz und Habermann ausgearbeiteten und wohl begründeten Verfahrens zu Ergebnissen gelangt, die mir nicht ohne Interesse scheinen.

Es wurden 50 g lufttrockenen Pseudomucins entsprechend 43,37 g trockener, aschefreier Substanz mit 11,16% Stickstoffgehalt genau nach den Angaben von Hlasiwetz und Habermann mit Salzsäure + Zinnchlorür gekocht. Nur in den letzten Stunden wurden von Zeit zu Zeit kleine Stücke metallischen Zinns in die Flüssigkeit geworfen, um das lästige Stoßen zu verhindern. Trotz des kräftigen Reduktionsmittels, das die Kochflüssigkeit enthielt, kam es zur Ausscheidung unlöslicher Huminsubstanzen. Dieselben wurden nach beendeter Spaltung abfiltriert. Ihre Menge betrug 3,038 g mit 5,22% Stickstoff. Das Filtrat wurde im Ätherextraktionsapparat von Kutschér und Steudel¹⁾ mit Äther erschöpft.

Verarbeitung des Ätherextraktes.

Der Äther hatte quantitativ das Zinnchlorür aufgenommen, dadurch wurde die Verarbeitung etwas kompliziert. Es ist meines Wissens bisher nicht bekannt, daß man Zinnchlorür einer Flüssigkeit vollkommen durch Äther entziehen kann. Ich hebe diese Tatsache hier deshalb hervor, weil man von ihr unter Umständen Nutzen ziehen kann. Aus dem Ätherextrakt wurde der Äther zunächst bei 40° C. verjagt. Der bleibende Rückstand wurde mit Phosphorsäure stark angesäuert und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, bis das Destillat schwach sauer überging. Das Destillat wurde in Natriumkarbonatlösung aufgefangen. Die Natronsalze wurden zur Trockne abgedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, mit Phosphorsäure angesäuert und von neuem mit Äther erschöpft. Auf diese Weise wurden in konzentrierter Form die mit Wasserdämpfen flüchtigen Fettsäuren gewonnen. Aus ihnen wurde bei 40° C. der Äther verjagt. Eine qualita-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXIX, S. 473.

tive Probe zeigte unter diesen Fettsäuren Ameisensäure an, denn die Flüssigkeit reduzierte ammoniakalische Silberlösung und erzeugte in Sublimatlösung beim Kochen Calomel. Die Hauptmasse der flüchtigen Fettsäuren wurde nach dem bekannten Verfahren Liebigs¹⁾ zunächst durch fraktionierte Destillation mit Natriumkarbonat in die Natronsalze übergeführt, die dann in die Silbersalze verwandelt und analysiert wurden.

Fraktion I und II enthielten Phosphorsäure neben Ameisensäure;

- III. 0,0888 g Substanz gaben 0,0542 g = 61,03% Ag;
 Für essigsäures Silber berechnen sich: 64,67% Ag;
 » propionsäures » » » 59,67% »
- IV. 0,0402 g Substanz gaben 0,0256 g = 63,18% Ag;
- V. 0,1018 » » » 0,0660 » = 64,83% »

Unter den flüchtigen Fettsäuren des Ätherextraktes finden sich demnach Essigsäure, Ameisensäure und geringe Mengen Propionsäure.

In dem mit Wasserdämpfen destillierten nicht flüchtigen Teil des Ätherextraktes hatte sich die Hauptmasse des Zinnchlorürs mit der Phosphorsäure zu unlöslichem phosphorsauren Zinn umgesetzt. Davon wurde abfiltriert, der Rest des Zinns mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit nunmehr wieder mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt der nicht flüchtigen Körper wurde in ähnlicher Weise verarbeitet, wie dies in meiner ersten Arbeit geschah. Der Äther wurde verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Baryt alkalisch gemacht. Es fiel hauptsächlich phosphorsaurer Baryt aus. Oxalsäure fehlte im Niederschlag vollkommen. Das Filtrat vom Baryumphosphat wurde mit Ammoniumkarbonat vom Baryt befreit, eingeeengt und mit Silbernitrat gefällt. Es schied sich sofort ein sehr schwer lösliches, kristallinisches Silbersalz ab, das sich in seinem Aussehen merklich von dem lävulinsäuren Silber unterschied. Bei der Analyse gab es folgenden Wert:

$$0,1402 \text{ g Silberverbindung gaben beim Glühen } 0,0690 \text{ g Silber} \\ = 49,22\% \text{ Ag.}$$

Nach der Umkristallisation aus heißem Wasser wurden gefunden:

$$0,1046 \text{ g Substanz gaben beim Glühen } 0,0526 \text{ g} = 50,3\% \text{ Ag.}$$

1) Liebigs Annalen, Bd. 72, S. 42.

Zu weiteren Analysen reichte die Menge nicht mehr, doch lag wahrscheinlich valeriansaures Silber vor, das 51,67% Silber erfordert. Diese Säure ist mit Wasserdämpfen recht schwerflüchtig und muß ja auch eigentlich bei der von mir gewählten Spaltungsmethode an Stelle der Lävulinsäure auftreten. Jedenfalls läßt sich Lävulinsäure, die 48,4% Ag erfordert, mit Sicherheit ausschließen.

Verarbeitung der durch Äther erschöpften Zersetzungsflüssigkeit.

Da durch den Äther das Zinnchlorür so vollkommen entfernt war, daß Schwefelwasserstoff keine Spur einer Fällung in der restierenden Zersetzungsflüssigkeit lieferte, wurde dieselbe unter Zugabe von Phosphorsäure sofort auf dem Wasserbade abgedampft. Indem der Rückstand wiederholt mit Wasser aufgenommen und zum Sirup eingeengt wurde, ließ sich die Salzsäure bis auf geringe Reste entfernen. Die Phosphorsäure wurde durch Baryt entfernt,¹⁾ das Ammoniak durch Abdampfen mit Baryumkarbonat verjagt, der gelöste Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt. Aus der schwefelsauren Flüssigkeit wurden die Reste der Salzsäure in der Siedehitze mit schwefelsaurem Silber als Chlorsilber abgeschieden. Das Filtrat vom Chlorsilber ließ sich nunmehr nach bekannten Methoden verarbeiten. Ich stellte daraus eine Histidin-, Arginin- und Lysinfraktion dar.

Aus der Histidinfraktion, die wie in meiner ersten Mitteilung verarbeitet wurde, erhielt ich geringe Mengen eines Pikrolonates, das kein Histidinpikrolonat war. Es schmolz bei 223° C. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

Die Argininfraktion wurde durch Pikrolonsäure in eine eigentliche «Argininfraktion» und in eine «Guanidinfraktion» geteilt. Bezüglich der näheren Details verweise ich auf meine erste Mitteilung. Es wurden gewonnen 1,2902 g Argininpikrolonat und 0,0528 g Guanidinpikrat. Zusammen mit den mir

¹⁾ In einem Teil der auf 1000 ccm gebrachten Flüssigkeit wurde an dieser Stelle durch Destillation mit Baryumkarbonat das Ammoniak bestimmt.

aus meiner ersten Arbeit verbliebenen Resten besaß ich nunmehr 0,127 g Guanidinpikrat, die ich der Analyse unterwarf. Dieselbe stimmte zu Guanidinpikrat. Damit ist es zweifellos gemacht, daß aus dem Pseudomucin sich durch Säuren Guanidin abspalten läßt.

Analytische Belege.

1. Argininpikrolonat:

0,1452 g Substanz gaben 33,2 ccm N. T. = 19° C., Ba. = 750 mm.
Daraus berechnen sich 25,57% N: Argininpikrolonat enthält 25,26% N.
Der Schmelzpunkt lag bei 226° C.

2. Guanidinpikrat:

0,1080 g Substanz gaben 28,2 ccm N. T. = 17,5° C., Ba. = 751 mm.
Daraus berechnen sich 29,33% N: für Guanidinpikrat berechnet 29,20% N.

Die Lysinfraktion lieferte nach der Methode Kossels 2,8766 g Lysinpikrat.

Es gaben 0,1604 g Substanz 26,5 ccm N. T. = 18° C., Ba. = 755 mm.

Für $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_6H_{14}N_2O_2$

Berechnet	Gefunden
N = 18,67%	N = 18,56%

Der Explosionspunkt lag bei 254° C. Eine andere Base schien die Lysinfraktion nicht zu enthalten.

Das Filtrat von der Lysinfraktion wurde durch Baryt von Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure, durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit. Zum dünnen Sirup eingeeengt, schieden sich jetzt Tyrosin und Leucin ab. Sie wurden abgesaugt und nach dem Verfahren von Habermann und Ehrenfeld¹⁾ getrennt. Die Ausbeute an Tyrosin ergab 0,1918 g. Die Analyse des Tyrosins lieferte folgenden Wert.

Es gaben 0,1714 g Substanz 13,4 ccm N. T. = 18,5°, Ba. = 754 mm.
Daraus berechnen sich 7,51% N: für Tyrosin berechnet man 7,73% N.

Das Filtrat vom Tyrosin und Leucin wurde sorgfältig vom Baryt befreit, auf 600 ccm gebracht und in 30 ccm die Reduktionsfähigkeit gegen Fehlingsche Lösung bestimmt: dieselbe entsprach 0,186 g Traubenzucker.

Die Hauptmasse der Flüssigkeit wurde nach Kutschers²⁾ Angaben auf Glutaminsäure und Asparaginsäure verarbeitet.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXVII, S. 18.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXVIII, S. 111.

Dabei schied sich bei der Behandlung mit Zinkoxyd noch eine nicht unbeträchtliche Menge Leucin als Leucinzink ab. Nachdem aus den Zinkverbindungen durch Schwefelwasserstoff die freien Körper dargestellt waren, wurde durch nochmalige Behandlung mit Zinkoxyd die Trennung von Leucin und Glutaminsäure bewirkt. Die Hauptmenge der Glutaminsäure war aber der direkten Abscheidung als Zinkverbindung entgangen und wurde erst durch Fällung der zinkhaltigen Flüssigkeit mit Silbernitrat gewonnen. Aus den Silberverbindungen wurden die gefallenen Säuren durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und durch Zinkoxyd getrennt. Die dabei erhaltene schwerlösliche Verbindung bestand lediglich aus glutaminsaurem Zink. Die Ausbeute an Glutaminsäure, die schließlich in Form der salzsauren Glutaminsäure zur Wägung und Analyse gebracht wurde, betrug 0,3370 g. Die Analyse gab folgenden Wert:

0,1014 g Substanz gaben 0,0800 g Chlorsilber.

Daraus berechnen sich 19,50% Cl; $\text{HCl} \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ verlangt 19,34% Cl.

Der Schmelzpunkt lag bei 195° C.

Außer der Glutaminsäure war noch eine geringe Menge einer anderen Säure mitgefällt worden, die ein leicht lösliches Zinksalz bildete, Kupfer mit tiefblauer Farbe löste und nach Sättigung mit Kupfer langsam eine Kupferverbindung abschied. Wahrscheinlich handelte es sich um asparaginsaures Kupfer. Die Menge reichte zur Analyse nicht aus.

Das Filtrat vom glutaminsauren Silber wurde vorsichtig mit Silbernitrat und Barythydrat ausgefällt, um die Reste des Leucins und die anderen Amidosäuren zu gewinnen, die nach der Methode Kutschers¹⁾ schwerlösliche Silberverbindungen liefern. Aus den mit Schwefelwasserstoff zersetzten Silberverbindungen wurde nach dem Einengen eine Kristallmasse gewonnen, die sich durch heißen Alkohol in einen in Alkohol löslichen und einen in Alkohol unlöslichen Teil trennen ließ. Die in Alkohol löslichen Massen bestanden der Hauptsache nach aus Leucin. Das an verschiedenen Stellen gewonnene

¹⁾ Sitzungsberichte der Königl. Preuß. Akad. der Wissenschaften, Mai 1902.

Leucin wurde nunmehr vereinigt und analysiert. Die Ausbeute daran betrug 1,9218 g.

Es gaben 0,2258 g Substanz 21,9 ccm N, $T = 18,5^{\circ} \text{C.}$, $\text{Ba.} = 750 \text{ mm.}$

Daraus berechnen sich 10,70% N; Leucin verlangt 10,68% N.

Der in Alkohol unlösliche Teil, der in Wasser gelöst nach dem Einengen reichlich kleine glänzende Kristalle absetzte, wurde mit Hilfe von Silbernitrat und Baryt wieder in die Silberverbindung übergeführt.

0,1038 g Substanz gaben beim Glühen 0,0618 g Ag.

Daraus berechnen sich 59,53% Ag; Glykokollsilber enthält 59,10% Ag.

Bevor ich die Resultate, die ich bei meinen Spaltungsversuchen des Pseudomucins erhalten habe, in nähere Erörterung ziehe, will ich die Mengen der verschiedenen Körper, die ich durch Schwefelsäure und Salzsäure + Zinnchlorür erhalten habe, nebeneinander stellen, berechnet auf 100 Teile Pseudomucin.

100 Teile Pseudomucin gaben	In Gramm bei Spaltung mit H_2SO_4	In Gramm bei Spaltung mit HCl und SnCl_2
Ammoniak	0,7517	3,239
Guanidin	0,0393	0,0250
Arginin	0,2875	0,7773
Lysin	2,6389	2,582
Tyrosin	1,089	0,4422
Leucin	4,677	4,431
Glykokoll	—	0,146
Glutaminsäure	—	0,5945
Asparaginsäure	—	Spuren
Oxalsäure	0,1275	—
Lävulinsäure	1,971	—
Valeriansäure ?	—	0,765
Ameisensäure	nur qualitativ nach-	nur qualitativ nach-
Essigsäure und Propionsäure als Essigsäure berechnet . .	gewiesen nicht bestimmt	gewiesen 0,161
Reduzierende Substanz als Traubenzucker berechnet .	0,7333	0,429
Unlösliche Huminsubstanz . . .	6,056	7,005

Aus der vorstehenden Tabelle lassen sich ohne weiteres zwei auffällige Tatsachen ableiten, zuerst die, daß Schwefelsäure und Salzsäure + Zinnchlorür nicht die gleichen Spaltungsprodukte bei ihrer Einwirkung auf das Pseudomucin liefern. Bei der Spaltung mit Schwefelsäure ist keine Glutaminsäure, Asparaginsäure und kein Glykokoll entstanden, bei der Spaltung mit Salzsäure traten dagegen Oxalsäure und Lavulinsäure nicht auf. Die Ursache für diese Erscheinung ist meiner Ansicht nach eine doppelte und ich will versuchen, sie zu erklären. Allgemein angenommen ist zur Zeit wohl die Theorie, daß sich die Eiweißmoleküle aus einzelnen Komponenten, die die bekannten hydrolytischen Spaltungsprodukte sind, zusammensetzen, indem dieselben unter Austritt von Wasser sich miteinander vereinigen. Diese Bindung kann bei den verschiedenen Eiweißstoffen für die gleiche Komponente in ihrer Festigkeit sehr schwanken. Das ist der Grund, warum bei dem einen Eiweißstoff bereits durch ein wenig eingreifendes hydrolytisches Spaltungsmittel eine bekannte Komponente sich vollkommen abspalten läßt, während bei anderen Eiweißstoffen dasselbe Spaltungsmittel die gleiche Komponente nicht aus ihrer Bindung zu lösen vermag. Ein ausgezeichnetes Beispiel hierfür bietet die Glutaminsäure. Die unmittelbare Muttersubstanz der Glutaminsäure ist wahrscheinlich das Glutamin und wir kennen durch die Arbeiten Ritthausens¹⁾ eine Reihe von pflanzlichen Eiweißstoffen, unter diesen namentlich die Kleberproteinstoffe, die das Glutamin in lockerer Bindung enthalten müssen. Denn die genannten Eiweißstoffe geben wohl das gesamte Glutamin in Form der Glutaminsäure schon bei der Spaltung mit siedender Schwefelsäure her. Die bisher näher untersuchten tierischen Eiweißstoffe hingegen enthalten das Glutamin meist in sehr fester Bindung, es wird bei Einwirkung siedender Schwefelsäure daher wenig oder keine Glutaminsäure gebildet. Wir müssen, um Glutaminsäure zu erhalten, hier zu der wesentlich energischeren Methode von Hlasiwetz und Habermann greifen.

¹⁾ Die Eiweißkörper der Getreidearten, Bonn 1872.

Die feste Bindung des Glutamins resp. Asparagins im Pseudomucinmolekül ist jedenfalls auch der Grund, warum ich durch Schwefelsäure keine Glutaminsäure und Asparaginsäure erhalten habe. Die gleiche Erklärung ist für das Glykokoll zutreffend.

Die zweite Ursache, welche zur Bildung verschiedener Spaltungsprodukte geführt hat, je nachdem ich Schwefelsäure oder Salzsäure und Zinnchlorür bei der Spaltung benutzte, ist in der dem Zinnchlorür anhaftenden Reduktionswirkung zu suchen. Sie ist es jedenfalls gewesen, die die Lävulinsäure bei der Behandlung des Pseudomucins mit Salzsäure und Zinnchlorür zum Verschwinden gebracht hat und an ihrer Stelle eine andere Säure (vielleicht Valeriansäure) auftreten ließ. Dagegen vermag ich zur Zeit keine genügende Erklärung für das verschiedene Verhalten der Oxalsäure zu geben. Bekanntlich ist die Oxalsäure zuerst durch R. Cohn¹⁾ bei der Spaltung des Caseins durch konzentrierte Salzsäure erhalten worden. Ihr Fehlen in meinem Spaltungsversuch mit Salzsäure und Zinnchlorür überraschte mich daher sehr.²⁾

Die weitere Tatsache, welche bei der Durchsicht der Tabelle auffällt, ist die starke Differenz, die die Ausbeuten einiger Spaltungsprodukte untereinander aufweisen. Hier steht an der Spitze das Ammoniak, von dem sich bei der Spaltung des Pseudomucins mit Salzsäure und Zinnchlorür ca. das Vierfache gebildet hat. Ein kleiner Teil davon mag dem Glutamin und Asparagin, das in Glutaminsäure resp. Asparaginsäure übergegangen ist, entstammen, die Hauptmenge muß aber aus anderen unbekanntem Muttersubstanzen hervorgegangen sein. Sicher zeigt das starke Plus an Ammoniak, wieviel energischer die Methode von Hlasiwetz und Habermann ist.

Auch an Arginin habe ich nach dieser Methode wesentlich mehr erhalten. Allerdings sind beide Ausbeuten an Arginin nicht hoch, zieht man aber die Ergebnisse der Oxydation des Pseudomucins in Betracht (siehe die folgende Arbeit), so scheinen mir für das Arginin ganz ähnliche Verhältnisse zu gelten, wie für die

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXVI, S. 410.

Glutaminsäure: d. h. wahrscheinlich ist das Arginin im Molekül des Pseudomucins außerordentlich fest verkettet. Die Frage, ob durch das Verfahren von Hlasiwetz und Habermann das gesamte Arginin abgespalten worden ist, will ich nicht näher erörtern. Ich verweise hier deshalb auf meine folgende Arbeit.

Von den anderen durch mich dargestellten Spaltungsprodukten verdient namentlich das Guanidin eine längere Erörterung. Dasselbe ist bisher aus Eiweißstoffen nicht erhalten worden. Der Grund ist wohl hauptsächlich darin zu suchen, daß die «Argininfraktion» sich so lange nicht gut weiter verarbeiten ließ, als es, abgesehen vom Argininsilber, nicht eine andere Verbindung gab, die gestattete, das Arginin annähernd quantitativ abzuscheiden. Eine derartige Verbindung haben wir jetzt durch Steudel im Argininpikrolonat kennen gelernt. Leider gehen in die «Guanidinfraktion» nach der Entfernung des Arginins immer Körper hinein, die in noch höherem Maße als das Arginin das Vermögen besitzen, die zur Darstellung des Guanidins am besten geeignete Verbindung, nämlich das Guanidinpikrat, in Lösung zu halten. Der Gehalt der Spaltungsflüssigkeiten an Guanidin war daher sicher höher, als die von mir gefundenen Zahlen angeben, er mag in Wirklichkeit das 2—3fache betragen haben.

Durch das Auffinden des Guanidins warf sich sofort die Frage auf, ob dasselbe einem besonderen, bisher unbekanntem Guanidinkern entstammte oder sekundäres Spaltungsprodukt war, das sich aus dem Arginin gebildet hatte. Um dies zu entscheiden, habe ich 1 g reines Arginin (Analyse siehe in der Arbeit von Kutscher-Otori, S. 101) 24 Stunden mit 10 ccm 30%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Die Schwefelsäure wurde darauf durch Baryt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Die schließlich gewonnene konzentrierte Lösung wurde nach Steudel mit Pikrolonsäure gefällt und aus dem Filtrat vom Argininpikrolonat nach dem Ausäthern durch Schwefelsäure etc. wieder eine Lösung der kohlensauren Basen dargestellt. Dieselbe gab auf Zusatz von Natriumpikrat eine körnige, kristallinische Fällung, doch reichte die erhaltene

Menge nicht einmal zur Schmelzpunktbestimmung. Wenn also wirklich das Arginin bei langem Kochen mit starker Schwefelsäure etwas zersetzt werden sollte, so kann nach meinem Versuch sich Guanidin höchstens in Spuren bilden. Demnach muß das von mir aus Pseudomucin isolierte Guanidin einem besonderen Guanidinkern entstammen.

Um mich über die Verbreitung des Guanidins unter den Spaltungsprodukten der verschiedenen Eiweißstoffe etwas zu unterrichten, habe ich noch 50 g Casein (von Grüber bezogen, Marke Handels-casein I) und 50 g beste deutsche Handlungsgelatine mit Schwefelsäure in gleicher Weise wie das Pseudomucin behandelt. Bei beiden bildete ich dann die Guanidinfraction. Beim Casein wie beim Leim versagte jedoch sowohl das Natriumpikrat, wie die gesättigte freie Pikrinsäurelösung. Ich führte daher die Basen der Guanidinfraction in die salzsauren Verbindungen über. Beim Casein erhielt ich nunmehr mit alkoholischer Cadmiumchloridlösung einen kristallinen Niederschlag vom Aussehen des Guanidincadmiumchlorids, auch die Analyse stimmte annähernd hierzu:

Es gaben nämlich 0.1342 g Substanz 12.3 ccm N. T. = 19° C., Ba. = 750 mm. Das entspricht 9.7% N, während $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{CdCl}_2$ für N 9.1% verlangt.

Die gesamte Ausbeute war von mir zur Analyse verwandt worden.

Beim Leim versuchte ich das Guanidin in Form seines Golddoppelsalzes zu gewinnen. Ich erhielt schließlich eine geringe Menge Kristalle vom Aussehen und den Eigenschaften des Guanidingoldchlorids, doch reichten sie nicht für eine Analyse.

Nach diesen Versuchen bildet sich Guanidin in geringer Menge jedenfalls auch aus anderen Eiweißstoffen. Seine Isolierung wird hier durch Substanzen, die in die «Guanidinfraction» eingehen, außerordentlich erschwert.

Bezüglich einiger anderen Spaltungsprodukte kann ich mich kürzer fassen. Durch den Nachweis der Lävulinsäure ist der Beweis erbracht, daß die Kohlehydratgruppe im Pseudomucin aus einem echten Kohlehydrat bestehen muß. Auch in dieser Beziehung weicht also das Pseudomucin wesentlich vom Para-

mucin ab, das nach den Untersuchungen von Panzer¹⁾ keine Lävulinsäure abspaltet.

Wie die Lävulinsäure sind wahrscheinlich auch die Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure auf den zersetzten Kohlehydratkomplex zurückzuführen.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXVIII, S. 363.