

Zur Kenntnis der Milchsäure in tierischen Organen.

Von
Dr. G. Moriya.

(Aus der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 6. Dezember 1904.)

A. Milchsäure des Gehirns.

Im Jahre 1857 teilte Wilhelm Müller¹⁾ mit, daß die aus Ochsengehirn isolierte Milchsäure «Gärungsmilchsäure» sei. Diese Angabe, welche von Gscheidlen²⁾ (für Hundehirne) bestätigt wurde, ist in die Lehrbücher übergegangen. Sie muß auffallend erscheinen, da aus allen andern Organen, welche daraufhin untersucht worden sind, «Fleischmilchsäure» erhalten wurde. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Thierfelder unternahm ich es, diese Angabe auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Für die Untersuchung dienten Gehirne von Mensch, Pferd, Rind und Hund. Die tierischen Organe wurden unmittelbar nach dem Tode entweder direkt in Arbeit genommen oder in fein zerkleinertem Zustande in Alkohol gebracht, die menschlichen kamen natürlich erst einen oder einige Tage nach dem Tode in meine Hände. Die Isolierung der Milchsäure geschah in folgender Weise: Die von Blut möglichst befreite und fein zerkleinerte Gehirnmasse wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser angerührt, zum Sieden erhitzt und filtriert, das Filtrat nach Entfernung der Schwefelsäure mit Barytwasser und des überschüssigen Baryums mit Kohlensäure zum dünnen Sirup eingedampft, anfangs auf kochendem Wasserbad, zuletzt bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur. Der Rückstand

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 103, S. 152.

²⁾ Arch. f. d. ges. Physiol., Bd. 8, S. 178 (1874).

wurde wiederholt mit Alkohol ausgezogen und der beim Verdunsten der vereinigten alkoholischen Filtrate hinterbleibende Sirup mit Phosphorsäure angesäuert und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde in Wasser gelöst, die wässrige Lösung mit Zinkkarbonat gekocht, filtriert und eingeengt. Die beim Stehen sich ausscheidenden Kristalle wurden durch Umkristallisieren unter Zuhilfenahme von Tierkohle gereinigt und völlig farblos erhalten.

Zur Identifizierung diente die Kristallwasserbestimmung, die Zinkbestimmung sowie die optische Untersuchung.

1. Menschliches Gehirn:

0.2474 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0318 g = 12,85% H_2O .

0.2156 g bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,0723 g ZnO = 33,53% ZnO .

2. Pferdegehirn:

0.2169 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0281 g = 12,96% H_2O .

0.1888 g bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,0634 g ZnO = 23,58% ZnO .

3. Pferdegehirn (weiße Substanz):

0.0311 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0040 g = 12,86% H_2O .

0.0271 g bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,0092 g ZnO = 33,95% ZnO .

4. Rindergehirn:

0.4022 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0513 g = 12,75% H_2O .

0.2080 g bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,0701 g ZnO = 33,70% ZnO .

5. Hundengehirn:

0.0588 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0074 g = 12,59% H_2O .

0.0514 g bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,0168 g ZnO = 32,68% ZnO .

Die wässrigen Lösungen aller Zinksalze drehten die Ebene des polarisierten Lichtes nach links.

Das Zinksalz der aktiven Milchsäure kristallisiert mit 2 Mol. Wasser (= 12,88% H_2O), das Zinksalz der inaktiven mit 3 Mol. Wasser (= 18,16% H_2O), das wasserfreie Zinksalz liefert beim Glühen 33,44% ZnO . Es handelt sich also in allen unsern Fällen um aktive Milchsäure, und zwar um d-Milchsäure, die sog. Fleischmilchsäure.

Nach meinen Untersuchungen findet sich also im Gehirn dieselbe Modifikation der Milchsäure wie in den übrigen Organen. Wie sind nun die abweichenden Angaben von Müller und Gscheidlen zu erklären? Beide gründeten die Entscheidung über die Natur der Milchsäure

lediglich auf je eine Kristallwasserbestimmung des Kalksalzes. Sie fanden 29,6%, bzw. 29,37% Kristallwasser. Das inaktive milchsaure Calcium kristallisiert nach Engelhardt und Maddrell¹⁾ mit 5 Mol. Wasser (= 29,22%), das fleischmilchsaure nach Liebig²⁾ und Engelhardt³⁾ mit 4 Mol. (= 24,83%). Doch ergaben die Analysen von Engelhardt Werte, die zum Teil mit dem berechneten Wert schlecht stimmen (24,88% – 26,34%). Nach Wislicenus⁴⁾ kristallisiert das Kalksalz der Fleischmilchsäure (d-Milchsäure) mit 4½ Mol. Wasser (= 27,09%) und denselben Wert fand Schardinger⁵⁾ für das Kalksalz der l-Milchsäure.

Aus diesen widersprechenden Angaben geht hervor, daß das Kalksalz nicht geeignet ist, die Frage nach der Natur der Milchsäure zu entscheiden. Dazu kommt, daß Müller, wie es scheint, ein aus heißem Weingeist umkristallisiertes Salz benutzt hat. Nach Engelhardt enthält aber das aus heißem Weingeist sich abscheidende Kalksalz der Fleischmilchsäure ebenso wie das der inaktiven Säure 5 Mol. Kristallwasser, d. h. 29,22%. Dafür, daß auch Gscheidlen aus Alkohol umkristallisiert hat, ergeben sich aus seiner Mitteilung keine Anhaltspunkte. Jedenfalls aber hat er versäumt, die Richtigkeit seiner Angabe durch Prüfung des optischen Verhaltens zu prüfen. Müllers Untersuchungen fallen in eine Zeit, in der über das verschiedene optische Verhalten der Milchsäuren noch nichts bekannt war.

Auch in Bezug auf die Milchsäure der Thymusdrüse hat die Kristallwasserbestimmung im Kalksalze zu einer irrtümlichen Auffassung der Natur der Säure geführt. v. Gorup-Besanez⁶⁾ fand in einem aus Weingeist umkristallisierten Präparat von milchsaurem Kalk, das aus Thymusdrüse erhalten war, 29,25% Kristallwasser und sprach daraufhin die Säure als Gärungs-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 63, S. 111 (1847).

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 62, S. 328 (1847).

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 65, S. 361 (1848).

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 167, S. 315 (1873).

⁵⁾ Monatsh. f. Chem., Bd. 11, S. 551 (1890).

⁶⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 98, S. 34 (1856).

milchsäure an. Später wurde von Moscatelli¹⁾ gezeigt, daß es sich auch hier um Fleischmilchsäure handle.

Als meine Untersuchung abgeschlossen war, fand ich, daß schon Thudichum²⁾ die aus Gehirnen von Mensch und Rind isolierte Milchsäure auf Grund von Kristallwasserbestimmungen der Zinksalze und auf Grund des optischen Verhaltens als d-Milchsäure erkannt hat. Diese Angaben, welche durch meine Befunde eine vollständige Bestätigung erfuhren, scheinen gänzlich übersehen worden zu sein.

B. Milchsäure der übrigen Organe.

Soweit die Untersuchungen reichen, ist die Milchsäure der Organe optisch aktiv, aber nur für einige von ihnen ist festgestellt, ob es sich um die d- oder die l-Modifikation handelt. Im Fleisch,³⁾ im Blut,⁴⁾ im Glaskörper,⁵⁾ im Gehirn (Thudichum und meine eigenen Untersuchungen) ist d-Milchsäure nachgewiesen, für viele andere Organe ist nach dieser Richtung nichts bekannt. Ich beschloß deshalb, wenigstens für einige diese Lücke auszufüllen. Das Untersuchungsmaterial stammte von Rindern.

Die Isolierung der Milchsäure und die Darstellung des Zinksalzes geschah, wie oben beschrieben. Ein Teil der völlig farblosen Kristalle diente für die Kristallwasser- und Zinkbestimmung, ein anderer für die Polarisation.

Lymphdrüsen:

0,5925 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0755 g = 12,74% H₂O.

0,3679 g bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,1235 g ZnO = 33,57% ZnO.

Niere:

0,5304 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0680 g = 12,82% H₂O.

0,3139 g bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,1062 g ZnO = 33,83% ZnO.

Thymus:

0,6705 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0852 g = 12,71% H₂O.

0,3991 g bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,1335 g ZnO = 33,45% ZnO.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XII, S. 416 (1888).

²⁾ Grundzüge der anatom. u. klin. Chemie, S. 183 (Berlin 1886).

³⁾ Wislicenus, a. a. O.

⁴⁾ Gaglio, Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abtlg., 1886, S. 400.

⁵⁾ Pautz, Zeitschr. f. Biol., Bd. 31, S. 212 (1894).

Milz:

0,7636 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0990 g = 12,96% H_2O .

0,4228 » bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,1416 g ZnO = 33,49% ZnO .

Pankreas:

0,4018 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0520 g = 12,94% H_2O .

0,0932 » bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,0312 g ZnO = 33,48% ZnO .

Schilddrüse:

0,4592 g Zinksalz verloren bei 110° 0,0582 g = 12,67% H_2O .

0,2556 » bei 110° getrockn. Zinksalz lieferten 0,0855 g ZnO = 33,45% ZnO .

Die wässerigen Lösungen aller dieser Zinksalze, die durch die vorstehenden Analysen als Salze der aktiven Milchsäure festgestellt worden sind, drehten die Ebene des polarisierten Lichtes nach links.

Die isolierte Säure war also in allen Fällen die d-Milchsäure. Eine andere Äthylidenmilchsäure als die d-Milchsäure ist bisher in tierischen Organen nicht nachgewiesen worden, wenn man von der bis jetzt noch nicht bestätigten Angabe von Heintz,¹⁾ nach der im Fleisch neben der aktiven auch inaktive Milchsäure vorkommen soll, absieht.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 157, S. 314 (1871).