

Über die Bindung von Kohlensäure durch amphotere Amidokörper.¹⁾

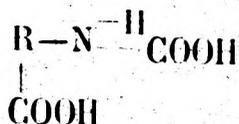
Von

M. Siegfried.

(Aus der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts der Universität Leipzig.
(Der Redaktion zugegangen am 10. Februar 1905.)

Die Natrium- oder Baryumsalze der Amidosäuren der Glykokollreihe reagieren stark alkalisch und werden als stark hydrolysierte Salze aufgefaßt. Deshalb sollte man erwarten, daß Kohlensäure in der Mischung gleicher Volumina 0,1 normaler Glykokoll- und Barythydratlösung sofort einen Niederschlag von Baryumkarbonat erzeugt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Lösung bleibt ganz klar, bis sich nach einiger Zeit die mit Kohlensäure gesättigte Lösung trübt und allmählich Baryumkarbonat ausscheidet. Durch Erhitzen der Lösung wird diese Ausscheidung beschleunigt.

Die weitere Verfolgung dieser Reaktion hat zu dem Ergebnis geführt, daß hierbei Salze der Karbaminosäuren von dem Typus:



entstehen.

Diese Säuren sind ebenso wie ihre Salze bisher unbekannt, während zuerst der Äthylester der Karbaminooessigsäure oder Glykokollkarbonsäure von Hantzsch und Metcalf²⁾ als Urethan-essigsäure beschrieben worden ist. Die Ester solcher Karbon-

¹⁾ Der Inhalt vorstehender Mitteilung wurde vom Verfasser in der Sitzung vom 6. Februar d. J. der mathem.-phys. Kl. d. Königl. Sächsis. Ges. d. Wiss. vorgelesen.

²⁾ A. Hantzsch und W. v. Metcalf, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XXIX, S. 1681.

säuren sind in neuerer Zeit wiederholt von E. Fischer dargestellt und synthetisch verwendet worden.

Die Art der Bildung der Karbaminosäuren durch Addition von Kohlensäure in wässriger Lösung bei gewöhnlicher und auch bei Körpertemperatur dürfte, wie ich unten zeigen werde, uns zu neuen Vorstellungen über die physiologische Bindung der Kohlensäure führen.

Die Bedeutung der Reaktion für die Beurteilung biologischer Vorgänge liegt in der Tatsache, daß Kohlensäure durch die Amidosäuren und Eiweißkörper entionisiert wird, und daß dabei Verbindungen entstehen, aus welchen die Kohlensäure wieder in ionisiertem Zustande abgespalten wird. Es ist ferner hervorzuheben, daß, wenn z. B. das Glykokoll in die Karbaminoessigsäure übergeht, aus dem amphoterem Körper eine, nach dem Verhalten gegen Kohlensäure zu urteilen, relativ starke zweibasische Säure entsteht.

I. Versuche, welche die organische Bindung der Kohlensäure in wässriger Lösung beweisen.

1. Werden z. B. 10 ccm einer 0,1 normalen Glykokollösung mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 10 ccm einer 0,1 normalen Lösung von Barythydrat vermischt und mit Kohlensäure gesättigt (15° T.), so verschwindet die alkalische Farbe, die Lösung bleibt ganz klar. Nach weiteren 3 Minuten beginnt schwache Trübung, nach 3 Stunden hat sich Baryumkarbonat als Bodensatz ausgeschieden. Eine filtrierte Probe gibt beim Kochen noch starke Abscheidung von Baryumkarbonat. Bei mehreren dieser und späterer Versuche wurde der sich abscheidende Niederschlag untersucht und als reines Baryumkarbonat erkannt.

2. Sättigt man die Mischung von 20 ccm Glykokollösung und 20 ccm Barytlösung (T. 10°) mit Kohlensäure und setzt weitere 5 ccm Barytlösung hinzu, so entsteht kein Niederschlag, auch nicht bei weiterem Einleiten von Kohlensäure. Man kann abwechselnd Barytlösung und Kohlensäure zusetzen, bis nahezu das doppelte Volumen der Glykokollösung an Barytlösung zugesetzt ist, ohne daß eine Ausscheidung erfolgt.

Hieraus geht hervor, daß Glykokoll - Kohlensäure nahezu 2 Äquivalente Ba binden.

Amidosäuren und Kohlensäure verhalten sich ebenso wie bei Gegenwart von Barythydrat bei Gegenwart von Kalkhydrat oder Natronlauge. Im letzteren Falle wird die organische Bindung der Kohlensäure durch nachherigen Zusatz von Baryumchlorid oder Barythydrat erkannt.

3. In mehreren Versuchen wurde die Menge der gebundenen und beim Kochen als Baryumkarbonat abspaltbaren Kohlensäure bestimmt:

a) 20 ccm 0,1 normaler Glykokollösung mit 40 ccm 0,1 normal Barytwasser in Eiswasser gekühlt, mit CO_2 gesättigt, dazu kaltes gesättigtes Barytwasser, abgesaugt, das Filtrat in bedeckter Flasche gekocht, das ausgeschiedene BaCO_3 als BaSO_4 bestimmt.

Es wurden erhalten: 0,3614 g BaSO_4 :

b) 20 ccm 0,1 normal Alaninlösung ebenso behandelt.

Erhalten: 0,3607 g BaSO_4 :

c) 20 ccm 0,1 normal Glykokollösung mit nur 10 ccm 0,1 normal Barytwasser, Kohlensäure eingeleitet, überschüssiges Barytwasser usw.

Erhalten: 0,3757 g BaSO_4 .

Da 20 ccm 0,2 normal BaSO_4 0,466 g entsprechen würden, nähern sich die gewonnenen Werte dem theoretischen von 1 Mol. CO_2 und 2 Äquivalent Ba auf gegen 80%. Es ist jedoch zu bemerken, daß die gefundenen Werte keine absoluten sind, da einesteils durch den Zusatz des kalt gesättigten Barytwassers ein Teil der Verbindung bis zu einem gewissen Gleichgewicht zersetzt werden dürfte, andernteils der Zutritt von Kohlensäure aus der Luft nach dem Filtrieren nicht ganz auszuschließen ist.

4. Daß auch bei Körpertemperatur die Reaktion vor sich geht, zeigen folgende Versuche:

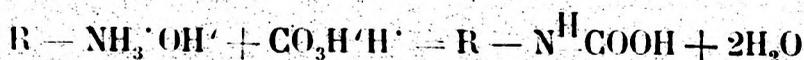
Im Ostwaldschen Thermostaten wurden bei 37° 0,1 normale Lösungen von Glykokoll, Alanin, Asparagin mit Kohlensäure gesättigt unter zeitweisem Zusatze von Kalkmilch. Zuletzt wurde noch etwas Kalkmilch und etwas gefälltes, kristallisiertes Calciumkarbonat zugegeben, geschüttelt, filtriert. Die Filtrate

gaben sämtlich beim Kochen starke Niederschläge von Calciumkarbonat. Im Thermostaten trübten sich die Filtrate und hatten nach 16 Stunden sämtliches durch Kochen abspaltbares Calciumkarbonat abgespalten. In einem blinden Versuche wurde Wasser mit derselben Kalkmilch unter gleichen Umständen mit Kohlensäure behandelt: das Filtrat gab keine Spur von Trübung beim Kochen.

Die bisher mitgeteilten Versuche geben keinen Aufschluß, ob die Bildung der Karbaminsäure durch Addition von anhydrischer Kohlensäure, CO_2 , geschieht:



oder ob die Kohlensäureionen reagieren. Da, wie die folgenden Versuche zeigen, die Salze der Karbaminosäuren auch durch Einwirkung von Natriumkarbonat auf die Amidosäuren entstehen, verläuft die Reaktion wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Ammoniumkarbonat bildet in wässriger Lösung ebenfalls karbaminsaures Ammon. Ebenso entsteht aus Chlorammonium und Natriumkarbonat in wässriger Lösung Karbaminat. Deshalb ist die Bildung der Karbaminsäure wenigstens auch durch die Ionen der Kohlensäure zu erklären.

1. 50 ccm 0.1 Glykokollösung mit 50 ccm 0.2 normal Natriumkarbonatlösung 14 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurden je 20 ccm der Mischung in kaltes Barytwasser eingetragen, abgesaugt, gekocht und das gebildete Baryumkarbonat auf Neubauer-Goochschen Platintiegeln abgesaugt, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden erhalten:

- a) 0.0639 g $\text{BaCO}_3 = 32,5\%$
- b) 0.0592 „ „ = 30,0%
- c) 0.0634 „ „ = 32,2%
- d) 0.0669 „ „ = 33,9%

Diese Werte sollen lediglich an Stelle des qualitativen Nachweises dartun, daß die Reaktion zwischen Natriumkarbonat und Glykokoll stattfindet, aber keineswegs absolute Zahlen zur Beurteilung des Reaktionsverlaufes abgeben. Aus oben angeführtem Grunde sind sie mit einem Fehler, der die Werte etwas vergrößert, behaftet.

2. Die Mischung von 225 ccm 0,1 norm. Glykokollösung und 225 ccm 0,2 norm. Natriumkarbonatlösung wurde 18 Stunden im Zimmer gelassen. Hierauf wurde die in Eiswasser abgekühlte Mischung mit 150 ccm kaltgesättigtem vermisch, vom Filtrate 400 ccm im Kohlensäurebestimmungsapparate unter Zusatz von Schwefelsäure (in einem Teil der angeführten Versuche wurde, wie in den einzelnen Fällen angegeben wird, an Stelle von Schwefelsäure Weinsäure verwendet) und Absorption der Kohlensäure mit Natronkalk verwendet.

Es wurden erhalten: 0,1720 g $\text{CO}_2 = 25,9\%$.

3. 200 ccm Glykokollösung, 200 ccm Na_2CO_3 -Lösung, 150 ccm ges. Barytwasser. Vom Filtrate genommen: 500 ccm. Zusatz: Weinsäure.

Erhalten: 0,2122 g $\text{CO}_2 = 26,5\%$.

4. 250 ccm 0,1 norm. Alaninlösung, 250 ccm 0,2 norm. Na_2CO_3 -Lösung, 200 ccm kaltges. Barytwasser. Vom Filtrate genommen: 400 ccm. Zusatz: Schwefelsäure.

Erhalten: 0,0841 g $\text{CO}_2 = 13,0\%$.

5. 200 ccm Alaninlösung, 200 ccm Na_2CO_3 -Lösung, 150 ccm Barytwasser. Vom Filtrate genommen: 470 ccm. Zusatz: Weinsäure.

Erhalten: 0,0862 g $\text{CO}_2 = 11,4\%$.

In allen Versuchen war eine Probe des Filtrates mit Barytwasser auf Abwesenheit von Karbonaten geprüft worden.

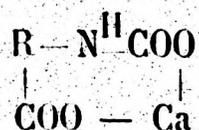
Die Reaktion der organischen Bindung der Kohlensäure bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien wurde bei folgenden Amidosäuren geprüft und positiv gefunden:

Glykokoll, i-Alanin, l-Leucin, Sarkosin, Phenylglykokoll, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Asparagin.

II. Reindarstellung der Kalksalze von Karbaminosäuren.

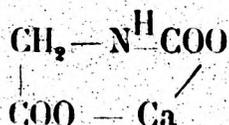
Zur Darstellung der karbaminosauren Kalksalze werden die wässerigen Lösungen der Aminosäuren unter Kühlung mit Eiswasser mit Kohlensäure gesättigt: darauf wird Kalkmilch gegeben, die sich zunächst auflöst, wieder Kohlensäure eingeleitet und dies einige Male wiederholt. Zuletzt wird noch Kalkmilch und kristallisiertes Calciumkarbonat dazu gegeben, ge-

schüttelt und filtriert. Das völlig klare Filtrat wird mit gekühltem Alkohol bis zur starken Trübung versetzt. Es scheidet sich das Kalksalz in äußerst kleinen, kristallinen Körnchen aus, oft sehr voluminös, namentlich das Kalksalz des Karbalanins ist sehr voluminös. Die ausgeschiedenen Kalksalze werden abgenutscht, zunächst mit Alkohol, der der Konzentration der Mutterlauge entsprechend verdünnt ist, dann mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen. In der Regel sind die so erhaltenen Kalksalze direkt rein. Alle dargestellten Kalksalze waren in Wasser leicht und völlig klar löslich; beim Erwärmen trübt sich die Lösung und scheidet reichlich Calciumcarbonat ab. Die Kalksalze sind die neutralen Salze der zweibasischen Karbaminosäuren und besitzen die Formel:



Die Kalksalze waren im Eisschranke im Vacuum öfters gewechselter Schwefelsäure getrocknet und dann zur Analyse bei 100° getrocknet, wobei die trockenen Salze nicht zersetzt werden.

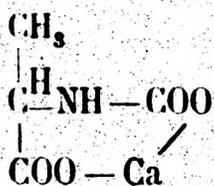
Karbaminoessigsäures Calcium (glykokollkarbonsäures Calcium)



- I. 0,1924 g Substanz gaben 0,1233 g CaCO₃ und 0,1666 g CaSO₄
 II. 0,2915 „ „ „ 21,9 ccm bei 12°, 756 mm Bar. ¹⁾

	Gefunden:	Berechnet:
Ca	25,63%, 25,45%	25,46%
N	8,95%	8,94%

Karbaminopropionsäures Calcium (alaninkarbonsäures Calcium)



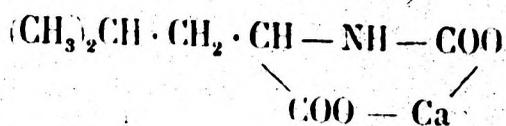
¹⁾ Diese N-Bestimmung verdanke ich Herrn Kollegen Fr. Hofmann.

5 g l-Alanin in 100 ccm Wasser gelöst etc. Ausbeute 6 g.

I. 0,3715 g Substanz gaben 0,2908 g CaSO_4
 II. 0,3075 „ „ erf. 18,6 ccm 0,1 n. S.

Gefunden:	Berechnet:
Ca 23,00 %	23,37 %
N 8,47 %	8,21 %

Karbaminoisokapronsäures Calcium (l-leucinkarbonsäures Calcium)



2,5 g l-Leucin in 100 ccm Wasser gelöst etc. Ausbeute 2,9 g

I. 0,2354 g Substanz gaben 0,1516 g CaSO_4
 II. 0,3132 „ „ erf. 13,7 ccm 0,1 n. S.

Gefunden:	Berechnet:
Ca 18,93 %	18,77 %
N 6,13 %	6,59 %

Karbomethylaminoessigsäures Calcium (sarkosin-karbonsäures Calcium) $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4\text{Ca}$

2 g Sarkosin in 100 ccm Wasser. Ausbeute 2,2 g.

I. 0,2502 g Substanz gaben 0,1967 g CaSO_4
 II. 0,3270 „ „ erf. 18,8 ccm 0,1 n. S.

Gefunden:	Berechnet:
Ca 23,05 %	23,37 %
N 8,02 %	8,21 %

Karbophenylaminoessigsäures Calcium (phenylglykokollkarbonsäures Calcium) $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4\text{Ca}$

5 g Phenylglykokoll in 100 ccm Wasser gelöst. Ausbeute weniger als 1 g.

I. 0,1907 g Substanz gaben 0,1119 g CaSO_4
 II. 0,2714 „ „ verbr. 11,4 ccm 0,1 n. S.

Gefunden:	Berechnet:
Ca 17,25 %	17,16 %
N 5,88 %	6,02 %

Es bilden also nicht nur primäre, sondern auch sekundäre Aminosäuren durch Anlagern von Kohlensäure Karbaminaten.

III. Bindung von Kohlensäure durch Pepton und Eiweiß.

Die Peptone sind Amidosäuren und zwar solche, bei denen die sauren Eigenschaften über die basischen überwiegen, wie in der Asparaginsäure und Glutaminsäure. Durch die Resultate,

welche Herr W. Neumann durch Leitfähigkeitsbestimmungen erhalten hat und demnächst veröffentlicht wird, wird gezeigt, daß im Pepsinfibrinpepton α auf 3 H-Ionen 2 OH-Ionen kommen. Bisher war die Größe des Salzsäurebindungsvermögens nur von mir für die Fleischsäure¹⁾ bestimmt worden: Herr Neumann hat jetzt dieselbe Größe für das mit dieser identische Trypsinfibrin α (Antipepton α) gefunden.

Da auch Peptone und Eiweißkörper amphotere Amidokörper sind, war von vornherein zu vermuten, daß auch sie Karbaminosäuren bilden. Für die biologische Bedeutung der organischen Bindung der Kohlensäure ist vor allem das Verhalten der reinen Peptone wichtig, da sie dem Eiweiß viel näher als die einfachen Amidosäuren stehen und doch übersichtbare, reine Substanzen sind. Bis jetzt wurde das Pepsinfibrinpepton α untersucht. Dieses verhält sich gegen Kohlensäure bei Gegenwart von Barythydrat, Kalkhydrat oder Natronlauge genau wie die einfachen Amidosäuren.

Wurde zu 5 ccm einer Lösung von Pepsinfibrinpepton α , welche 0,8643 g Pepton in 50 ccm enthielt, überschüssiges Barytwasser gegeben und gekocht, so blieb die Lösung völlig klar. Wurde jedoch in die Mischung von 5 ccm Peptonlösung und 20 ccm 0,1 normal Barytwasser unter Kühlung in Eiswasser Kohlensäure geleitet, dazu überschüssiges Barytwasser gegeben, filtriert, so schied das Filtrat beim Kochen reichlich Barymkarbonat ab. Es wurden ferner 200 ccm einer 2%igen Peptonlösung mit 200 ccm 0,2 normal Na_2CO_3 -Lösung vermischt, andern tags 150 ccm Barytwasser zugefügt und filtriert. 500 ccm des Filtrates lieferten durch Austreiben mit Weinsäure 0,1230 g CO_2 .

Aus der Lösung von 6 g dieses Peptons in 20 ccm Wasser wurde in derselben Weise, wie die Kalksalze der Karbaminosäuren dargestellt waren, ein Kalksalz erhalten, das völlig klar in Wasser löslich war, dessen wässrige Lösung beim Erhitzen reichlich Calciumkarbonat ausschied. Obgleich die Analysen nahe auf die Formel $(\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_{11}) \text{Ca}_3$, welche bedeuten würde, daß auf 1 Äquivalent Pepton, das der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_9$ entspricht, ein Molekül Kohlensäure aufgenommen ist, stimmten,

¹⁾ M. Siegfried, Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 368.

will ich die Entscheidung über die Zusammensetzung des Produktes für eine spätere Mitteilung vorbehalten. Nur soviel ist jedoch bewiesen, daß Pepsinfibrinpepton α bei Gegenwart von Kalk- oder Barythydrat ein Karbopeptonat bildet, indem es Kohlensäure organisch bindet.

Ebenso verhielt sich kristallisiertes Serumalbumin. Das Serumalbumin, aus Pferdeblut dargestellt, war zweimal kristallisiert, 18 Tage in fließendem Wasser bei Gegenwart von Chloroform und dann gegen destilliertes Wasser und Chloroform bis zum Verschwinden der SO_4 -Reaktion dialysiert. Die klar filtrierte und verdünnte Lösung enthielt nach der N-Bestimmung 0,45% Eiweiß.

200 ccm dieser Eiweißlösung wurden in Eiswasser mit Kohlensäure gesättigt, dann Kalkmilch zugegeben, wieder Kohlensäure eingeleitet und zuletzt nochmals Kalkmilch und kristallisiertes Calciumkarbonat gegeben, geschüttelt und scharf zentrifugiert. In der abgehobenen Flüssigkeit, welche kein Calciumkarbonat mikroskopisch erkennen ließ, wurde im Kohlensäurebestimmungsapparate mit Weinsäure die Kohlensäure ausgetrieben. Erhalten wurden 0,1857 g CO_2 .

Dieses Ergebnis spricht deutlich für die Fähigkeit des kristallisierten Serumalbumins, Kohlensäure bei Gegenwart von Kalkhydrat zu binden. Allerdings kann der Einwand nicht ganz zurückgewiesen werden, daß hier Calciumkarbonat colloid in Lösung gehalten worden ist. Es liegt hier wieder ein Fall vor, bei dem eine Frage das Eiweißmolekül betreffend kaum ganz einwandfrei durch das Experiment mit dem Eiweiß selbst beantwortet werden kann, bei dem der Analogieschluß aus den mit den einfachen, dem Eiweiß ähnlichen Amidosäuren, vor allem dem Pepton, viel beweisender als das positive Ergebnis, das das Eiweißmolekül liefert, ist.

Es wurden ferner mehrere Versuche mit Pferdeserum angestellt: auch hier wurde das mit Kohlensäure und Kalkhydrat behandelte, mit Kalkmilch und gefällttem kristallisiertem Calciumkarbonat geschüttelte Serum sorgfältig zentrifugiert und filtriert: auch hier wurden stets reichliche Mengen Kohlensäure nach Erwärmen mit Weinsäure erhalten.

Es erhebt sich weiter die Frage: Sind Amidosäuren und Eiweißkörper als solche, ohne Gegenwart basischer Stoffe, imstande, Kohlensäure organisch zu binden?

Für die einfachen Amidosäuren der Glykokollreihe deckt sich diese Frage mit der nach der Beständigkeit der freien Karbaminosäuren in wässriger Lösung.

Bei den Amidosäureamiden, Peptonen und Eiweißkörpern liegt die Möglichkeit vor, daß die Neutralisation der Karboxylgruppen durch basische Gruppen des Moleküls selbst, etwa durch Säureamidgruppen erfolgt, daß also auch ohne Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien durch Kohlensäure nicht freie Karbaminosäuren, sondern Karbaminat entstehen. Im Serum tritt noch die Möglichkeit hinzu, daß an Stelle der Alkalien und Erdalkalien basische Eiweißstoffe die Neutralisation übernehmen.

Die Versuche, welche ich bis jetzt über diese Frage angestellt habe, lassen erkennen, daß bei Körpertemperatur Karbaminooessigsäure in wässriger Lösung in freiem Zustande nicht oder kaum nachweisbar beständig ist, hingegen bei 0° bis zu einem gewissen Grade. Man erhält zwar auch, wenn Glykokollösung bei Körpertemperatur mit Kohlensäure gesättigt ist, dann auf Zusatz von Kalk- oder Barytwasser Salze der Karbaminosäuren: diese bilden sich jedoch erst im Momente des Zugebens der Erdalkalilaugen aus der physikalisch in der Lösung gelösten Kohlensäure. Sättigt man eine konzentrierte Glykokollösung bei 0° mit Kohlensäure, läßt rasch mit Alkohol kristallisieren, saugt rasch ab und löst die Kristalle in Barytwasser, so geben diese Lösungen beim Kochen kein Baryumkarbonat. Wurden hingegen 0,1 normale Lösungen von Asparagin im Ostwaldschen Thermostaten bei 37° mit Kohlensäure gesättigt, so ließen sich aus diesen Lösungen mehr als 50% mehr Kohlensäure durch Kochen austreiben, als der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser entspricht. Es scheint also hier die Säureamidgruppe die Bildung von Karbaminaten zu ermöglichen.

Aus der Lösung von 4 g des aschefreien Pepsinfibrinpeptons α in 200 cem Wasser ließ sich nach Sättigen mit Kohlensäure bei 10° mit Weinsäure 0,6214 g Kohlensäure aus-

treiben. 90 ccm der 0,45%igen Lösung des kristallisierten Serumalbumins lieferten unter gleichen Bedingungen 0,3267 g CO_2 . Bemerkt sei, daß diese Werte nur Mindestwerte bedeuten, da bei diesen vorläufigen Versuchen, um ein Zuviel von Kohlensäure zu vermeiden, die Lösungen in den Kohlensäurebestimmungsapparat mit der Pipette übertragen oder durch einen Scheidetrichter hineingelassen wurden, wodurch Verluste an Kohlensäure entstehen.

Die angeführten Resultate und Gründe lassen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß, wo im tierischen Organismus Kohlensäure mit Eiweiß zusammentrifft, Kohlensäure organisch gebunden wird, und daß die hierbei entstehenden Verbindungen wieder unter Abgabe von Kohlensäure zerfallen. Für die Beurteilung der Abhängigkeit der Bildung und des Zerfalles dieser Verbindung von dem Kohlensäuredrucke wird namentlich das Studium der Verbindungen des Asparagins und der Peptone wertvoll sein, worüber ich demnächst berichten zu können hoffe.

Wenn ich auch weit davon entfernt bin, auf Grund der gewonnenen Resultate unsere Vorstellungen über die Bindung der Kohlensäure im Blute umgestalten zu wollen, so glaube ich doch, daß die neue erkannte Reaktion als Faktor der Vorgänge im Blute berücksichtigt werden muß. Wenn auch erst neue Versuche die Bedeutung der Reaktion für die Kohlensäurebindung im Blute feststellen müssen, so erscheinen dort schon jetzt frühere Beobachtungen ihre Erklärung zu finden. Die Hypothese Setschenows, daß durch Kohlensäure aus Serum-eiweiß eine Säure, das Karboeiweiß, entsteht, die Karbohämoglobine Bohrs erscheinen in einem neuen Lichte.

Die Karbaminreaktion wird sich auch bei den Vorgängen im arbeitenden Muskel geltend machen. Bei momentaner Anhäufung der Kohlensäure durch den Oxydationsprozeß im Muskel wird Kohlensäure organisch gebunden werden: die entstehenden Verbindungen werden bei hydrolytischer Spaltung ohne Aufnahme von Sauerstoff Kohlensäure liefern. Solche Vorgänge

hat zuerst Hermann¹⁾ nachgewiesen. An Stelle der bisherigen Vorstellung, daß bei der Muskeltätigkeit zunächst Oxydationsprodukte durch Aufnahme von Sauerstoff entstehen, die dann in einer zweiten Phase der Reaktion unter Abspaltung von Kohlensäure zerfallen, oder neben diese hätte dann die zu treten, daß die bei der Reaktion primär entstehende Kohlensäure unter Bildung von Karbonsäuren, die durch Hydrolyse Kohlensäure abspalten, zum Teil vorübergehend gebunden wird. Diese Bindung der Kohlensäure würde eine Beschleunigung des Oxydationsprozesses bedeuten.

Schließlich wird sich auch die Pflanzenphysiologie mit dieser Frage zu beschäftigen haben. Wo Chlorophyll ist, ist auch Protoplasma. Entstehen auch hier bei der Aufnahme von Kohlensäure durch die Pflanze Karbaminogruppen, so wird die Aufnahme von Kohlensäure hierdurch begünstigt. An Stelle oder neben der Frage: Wie wird Kohlensäure reduziert? müßte die Frage gelöst werden: Wie werden Karbonsäuren reduziert?

¹⁾ L. Hermann, Untersuchungen über den Stoffwechsel der Muskeln. Berlin 1867. Vgl. auch M. Siegfried, Diese Zeitschrift. Bd. XXI, S. 378.