

## Zur Abwehr.

Von  
**Fr. Kutscher.**

(Der Redaktion zugegangen am 30. Dezember 1906.)

Von Amiradžibi und Gulewitsch ist aus Liebigs Fleischextrakt eine Base  $C_9H_{14}N_4O_3$  dargestellt worden, die sie Carnosin nannten, und deren Verhalten gegen Silbernitrat, festes Alkali und Ammoniak sie wie folgt schildern.<sup>1)</sup> Ich lasse die Angabe der beiden Forscher hier wörtlich folgen:

«Wie für die Bildung von Argininsilber, so ist auch für die des Carnosinsilbers die Mitwirkung von einem fixen Alkali notwendig: setzt man zu einer Lösung von Carnosin- und Silbernitrat Barytwasser oder Kali- resp. Natronlauge, so bekommt man einen voluminösen weißen Niederschlag von Carnosinsilber, dessen Bildung ausbleibt, wenn Ammoniak selbst äußerst vorsichtig zugesetzt wird. Das Carnosin verhält sich somit in dieser Hinsicht dem Arginin analog und von dem Histidin verschieden.»

Diese Erklärung ist ganz eindeutig.

Mir<sup>2)</sup> gelang es dann nach anderer Methode neben einer Anzahl anderer Basen, auch eine aus dem Fleischextrakt zu isolieren, der ebenfalls die empirische Formel  $C_9H_{14}N_4O_3$  zukam. Dieselbe verhielt sich aber gegen Silbernitrat, fixe Alkalien und Ammoniak analog dem Histidin und vom Arginin verschieden. Nun wird es niemandem einfallen, ein Histidin, das sich gegen Silbernitrat, fixe Alkalien und Ammoniak wie Arginin, oder ein Arginin, das sich gegen die genannten Reagenzien wie Histidin verhält, für ein dem typischen Histidin resp. Arginin identischen Körper anzusehen. Man würde derartige Körper nur als Isomere ansprechen dürfen. Das gleiche gilt natürlich für das Igotin und Carnosin.

Ich habe das Igotin nochmals in seinem Verhalten gegen Silbernitrat, fixe Alkalien und Ammoniak geprobt und dabei an den in meinen Händen befindlichen Präparaten feststellen können, daß sich das Igotin den genannten Reagenzien gegenüber nicht im geringsten geändert hat. Es verhält sich auch zur Zeit gegen dieselben genau so, wie ich es früher angegeben habe, d. h. analog dem Histidin und nicht dem Arginin.

Nun soll nach Untersuchungen von Gulewitsch, die sich in dem eben erschienenen Heft dieser Zeitschrift finden, das Igotin und Carnosin identisch sein. Wenn dieses der Fall ist, dann muß plötzlich das Carnosin sein Verhalten gegen Silbernitrat, fixe Alkalien und Ammoniak geändert haben und muß in dieser Hinsicht dem Histidin analog und verschieden vom Arginin geworden sein.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXX, S. 569.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. X, S. 528; Bd. XI, S. 582, und Zentralbl. f. Physiologie, Bd. XIX, Heft 15.

Gulewitsch sagt nun in seiner Arbeit, in der er das Ignotin und Carnosin zu identifizieren versucht, mancherlei. Die klare und unumwundene Erklärung aber, daß seine oben zitierten Angaben über das Verhalten des Carnosins gegen Silbernitrat, fixe Alkalien und Ammoniak vollkommen unrichtig und irreführend gewesen sind, gibt er nicht. So lange er aber eine derartige Erklärung nicht geben kann oder will, so lange fällt das Ignotin nicht, dessen mag er versichert sein.

Es erübrigt sich deshalb auch vorläufig für mich, auf seine Ausführungen, die die Identität des Carnosins und Ignotins betreffen und die, so weit sie sich auf das Ignotin beziehen, zum Teil ungenau und unrichtig sind, näher einzugehen.

Des weiteren erhebt Gulewitsch Bedenken gegen die Verwendung von Tannin zur Reinigung des Fleischextraktes, da durch dasselbe Kreatinin, Carnosin und Methylguanidin niedergeschlagen werden können.<sup>1)</sup> Auch mir ist das Tannin als Fällungsmittel organischer Basen bekannt. Ich verwende es sogar, um mir einige Fleischbasen, die bisher nicht zugänglich waren, zu verschaffen. Man muß allerdings, um an die durch Tannin fällbaren Basen heranzukommen, noch eine bestimmte Vorreinigung des Extraktes vorausgehen lassen. Trotz dieser Eigenschaften ist das Tannin von Steudel und mir mit Recht zur Reinigung des Fleischextraktes empfohlen worden und die Einwendungen, die Gulewitsch gegen unsere Reinigungsmethode erhebt, treffen das Prinzip, das uns zu ihrer Ausarbeitung veranlaßte, nicht. Um zu begründen, warum wir unserer Reinigungsmethode ihre derzeitige Form gegeben haben, muß ich etwas weiter ausholen.

Seit dem Jahre 1898, wo ich mich mit dem Antipepton Kühnes beschäftigte, befasse ich mich auch mit dem Liebigschen Fleischextrakt, denn dieses sollte ja die «Fleischsäure» Siegfrieds liefern, ein Antipepton, dessen Salze krystallisierten. Ich habe allerdings die «Phosphorfleischsäure» und ihr Derivat, die «Fleischsäure», nicht finden können. Diese Untersuchungen veranlaßten mich aber doch, die Methoden, die ich zur Aufteilung des Antipeptons mit gutem Erfolge gebrauchte, auch auf Liebigs Fleischextrakt anzuwenden. Der Erfolg war hier weniger zufriedenstellend, weil dieses Extrakt noch weit komplizierter zusammengesetzt war, als das Antipepton nach Kühne. Auch wenn man die biuretgebende Substanz durch Ammonsulfat oder Bleiessig aus ihm entfernte, wies der Rest recht unangenehme Eigenschaften auf. Dieselben fielen sofort weg, als Steudel und ich unsere Tanninmethode auf das Fleischextrakt anwandten. Die Überlegungen, die uns gerade zum Tannin

---

<sup>1)</sup> Ich möchte hier gelegentlich bemerken, daß das Kreatinin auch durch Kaliumwismutjodid in kleinen, granatroten Platten niedergeschlagen wird. Die Verbindung ist meines Wissens zuerst von Herrn Lohmann beobachtet worden, aber bisher nicht bekannt gegeben.

greifen ließen, habe ich in der Zeitschrift für Nahrungs- und Genußmittel <sup>1)</sup> angeführt. Ich gebe dieselben hier wörtlich wieder:

«Seit den glänzenden Arbeiten Liebig's über den Muskelextrakt ist derselbe Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Trotzdem ist es bisher nicht gelungen, uns nur annähernd über die zahlreichen Körper, die ihn zusammensetzen, aufzuklären. Vielmehr hat der Ausspruch Kühnes, daß uns von den organischen Bestandteilen des Fleischextraktes kaum 25 % bekannt sind, noch immer seine Geltung. Die Ursache, warum die aufgewandte Mühe in keinem Verhältnis zu den gewonnenen Ergebnissen steht, ist jedenfalls in der eigenartigen Zusammensetzung des Fleischextraktes zu suchen. Derselbe ist reich an nicht krystallisierenden Substanzen, die jede Arbeit mit ihm sehr erschweren und die man bisher nur unvollkommen beseitigen konnte. Aber auch wenn man diese Körper wegschaffte, müßte ein immer noch schwer zugänglicher Rest bleiben, in dem sich die zahlreichen krystalloiden Körper gegenseitig an ihrer Abscheidung hinderten und aus dem man höchstens die schon bekannten Substanzen von großem Krystallisationsvermögen, wie Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin, leicht gewinnen kann.

Es ließ sich erwarten, daß, wenn man die Verhältnisse vereinfachte, die kolloiden Substanzen ganz, die krystalloiden zum Teil entfernte, ein weniger spröder Rest verbleiben würde. Von dieser Voraussetzung ausgehend, ist von Steudel und mir folgendes Reinigungsverfahren ausgearbeitet.»

Aus vorstehendem ist klar ersichtlich, daß Steudel und ich ganz wohl die Fähigkeit des Tannins, eine Reihe krystallinischer Körper mitzunehmen, kannten und zweckmäßig benutzten. Wir beseitigten durch unsere Methode weiterhin sogar noch die durch Baryt und Blei fällbaren Substanzen, unter denen sich auch krystallinische, wie Bernsteinsäure etc., nachweisen lassen. Der Rest aber, der uns nach der ausgiebigen Reinigung verblieb, zeigte sich für unsere Behandlung recht dankbar, denn er lieferte mir ohne besondere Schwierigkeit bisher folgende Substanzen:

1. Große Mengen Kreatin und Kreatinin.
2. Ignotin.
3. Methylguanidin.
4. Neosin.
5. Carnomuskarin.
6. Novain.
7. Oblitin.
8. Neurin.
9. Cholin.

Der Erfolg rechtfertigte also die Voraussetzungen, die uns zu unserer Methode geführt haben. Gegen das Grundprinzip derselben in einem unbekanntem, unzugänglichen Gemenge möglichst einfache Verhältnisse

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. X, S. 528.

zu schaffen, können sich die Versuche von Gulewitsch auch kaum richten, da ich sehe, daß Herr Krimberg<sup>1)</sup> in seinem Laboratorium dasselbe nach dem Bekanntwerden meiner Arbeiten angenommen hat. Denn derselbe fällt zur Zeit vor der weiteren Verarbeitung des Fleischextrakt durch Bleizucker, trotzdem «bekanntlich Bleizucker eine große Anzahl stickstoffhaltiger Verbindungen niederzufällen imstande ist».

Also kann Gulewitsch nur der Gedanke beunruhigen, man möchte etwas Kreatinin, Methylguanidin und anderes durch unser Verfahren einbüßen. Nun werden zweifellos eine ganze Anzahl Basen durch das Tannin niedergeschlagen. Das ist, wie ich vorher auseinandergesetzt habe, sehr gut und ich hoffe später über die in den Tanninniederschlag eingehenden Basen berichten zu können. Das Kreatinin, Methylguanidin und Ignotin aber, die Gulewitsch durch das Tannin bedroht sieht, werden unter den Verhältnissen, die in tadellosem Fleischextrakt herrschen sollen, gerade nicht gefällt, obgleich ich für das Kreatinin es gerne gesehen hätte.

Bezüglich der genannten Basen ist nämlich folgendes in Betracht zu ziehen. Nachdem Otori und ich bereits vor Jahren gefunden hatten, daß sich kohlen-saures Guanidin, Arginin und Lysin, nicht aber sauer reagierende Salze dieser Basen durch Tannin niederschlagen ließen, habe ich auch das Verhalten des Methylguanidins usw. gegen Tannin geprüft und war zu dem gleichen Resultat gekommen. Auf diese Befunde habe ich kein Gewicht gelegt und sie nicht veröffentlicht, weil allgemein bekannt ist, daß tadelloses Fleisch bald nach dem Tode des Tieres sauer reagiert und ein Fleischextrakt liefern muß, das ebenfalls sauer reagiert. In einem solchen Extrakt wird das Methylguanidin usw. nicht durch Tannin niedergeschlagen. Nur wenn man mit einem Fleischextrakt arbeitet, der faulendem, in alkalischer Gärung befindlichem Fleisch oder einem Fleisch entstammt, mit dem andere bedenkliche Manipulationen vorgenommen sind, hat man neutrale oder alkalische Reaktion im Fleischextrakt. Dann sind Verhältnisse gegeben, wie sie sich Gulewitsch für seine Versuche gewählt hat.

Er scheint danach also anzunehmen, daß bei der Darstellung der Handelsextrakte stets oder meist Ursachen wie die von mir erwähnten wirksam sind und in denselben neutrale oder alkalische Reaktion erzeugen. Unter derartigen Voraussetzungen sind allerdings Erklärungsversuche erlaubt, wie er sie macht, um die Differenz in den Ausbeuten des Methylguanidins, die ich und er aus der von Liebig's Kompagnie vertriebenen Handelsmarke erhielten, begreiflich zu machen.

Übrigens lassen sich auch minderwertige, neutral oder alkalisch reagierende Extrakte mit der Tanninmethode ohne Verlust an Methylguanidin reinigen. Man hat nur nötig, sie vorher mit Phosphorsäure oder Milchsäure anzusäuern und ihnen dadurch die saure Reaktion tadelloser Extrakte zu geben.

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXVIII, S. 412.