

Über die Zusammensetzung des Gespinstes von *Oeceticus platensis* (Berg).

Von

Emil Abderhalden und Bernhard Landau.

(Aus dem physiologischen Institute der tierärztlichen Hochschule. Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 15. März 1911.)

Das zu der folgenden Untersuchung verwendete Material ist uns von Herrn Professor Wolffhügel, Buenos Aires, übersandt worden. *Oeceticus platensis* aus der Familie der Psychiden baut Gehäuse mit Hilfe von kleinen Holzstücken und eines eigenartigen, vom Tiere selbst produzierten, grau aussehenden dichten Gespinstes. Dieses läßt sich leicht in Form einer zusammenhängenden Haut von den Holzstückchen lösen. Es interessierte uns, festzustellen, ob dieses Gespinst Verwandtschaft zeigt mit Seidenarten. Es sei das wesentlichste Resultat nach dieser Richtung gleich hervorgehoben: im Gegensatz zu den bis jetzt untersuchten Seidenarten enthält das Gespinst kein Tyrosin, es zeigt nach dieser Richtung ein ähnliches Verhalten wie das Ovokeratin, der häutige Bestandteil der Eischale.

Da uns nur eine geringe Menge des Gespinstes zur Verfügung stand — mehrere Hunderte von Gehäusen ergaben nur eine Ausbeute von ca. 30 g des rohen Gespinstes —, so benutzten wir zur Hydrolyse 25%ige Schwefelsäure, um gleichzeitig auf Tyrosin fahnden zu können. Beim 16stündigem Kochen mit 25%iger Schwefelsäure ging nur ein relativ kleiner Teil in Lösung. Den nicht gelösten Anteil kochten wir nochmals mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei ging noch ein kleiner Teil (2,4 g) in Lösung. Bei der weiteren Verarbeitung des Hydrolysates hielten wir uns an den kürzlich mitgeteilten Plan,¹⁾ d. h. wir

¹⁾ Emil Abderhalden. Beitrag zur Kenntnis der bei den totalen Hydrolysen in Proteinen auftretenden Aminosäuren. Diese Zeitschrift, Bd. LXVIII, S. 477, 1910.

kontrollierten mit Hilfe der Bestimmung des Stickstoffs eingetretene Verluste. Das gesamte Hydrolysat enthielt 2,96 g Stickstoff. Nun fällten wir die Schwefelsäure quantitativ mit Baryt aus. Der Baryumsulfatniederschlag wurde wiederholt mit heißem Wasser ausgekocht und dann sowohl im Gesamtfiltrat als in den Baryumsulfatniederschlägen der Stickstoffgehalt bestimmt. Alle Einzelheiten ergeben sich aus der unten mitgeteilten tabellarischen Übersicht.

Das Filtrat ergab auch nach starkem Einengen keine Tyrosinabscheidung, der negative Ausfall der Millonschen Probe bestätigte, daß Tyrosin nicht vorhanden war. Auch das Gespinst selbst gab mit Millons Reagens keine Rotfärbung.

Schließlich wurde das Filtrat vom Baryumsulfatniederschlag völlig zur Trockene verdampft und der Rückstand in der üblichen Weise verestert. Die Veresterung wurde dreimal durchgeführt. Es gelang, Glykokoll in Form seines salzsauren Esters abzuscheiden. Die Ester der übrigen Aminosäuren setzten wir mit Hilfe von Natronlauge und Kaliumcarbonat wie gewohnt in Freiheit. Die Aminosäureester trennten wir in drei Fraktionen. Die Aminosäuren selbst isolierten wir nach erfolgter Verseifung nach den bekannten Methoden. Erwähnt sei noch, daß wir versucht haben, Aminosäureester, die sich mit Äther aus dem Kaliumcarbonatgemisch nicht mehr ausziehen ließen, mit Chloroform aufzunehmen. Wie aus der Tabelle hervorgeht, war die Ausbeute an Aminosäureester keine wesentliche mehr.

Auf 100 g aschefreies bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Gespinst ergaben sich folgende Ausbeuten an Monoaminosäuren:

Glykokoll	27,1 g
Alanin	18,8 „
Leucin	0,75 „
Asparaginsäure	0,25 „
Glutaminsäure	2,35 „
Phenylalanin	1,8 „
Prolin	3,2 „
Gesamtausbeute	54,25 g

Hierzu ist zu bemerken, daß relativ große Mengen von Substanz zu den Stickstoffbestimmungen (vgl. untenstehende Tabelle) verbraucht wurden. Im ganzen wurden 0,1735 g Stickstoff der Aminosäurebestimmung entzogen. Diese Menge bedingt bei der geringen Quantität des Ausgangsmaterials und speziell der bei der Hydrolyse in Lösung gegangenen Produkte einen ganz erheblichen Ausfall. Der Verlust beträgt fast 6% (5,93%) des in Lösung gegangenen Stickstoffs.

Das Gespinst verlor beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz 10% an Gewicht. Der Aschegehalt betrug 17,36%. Das Gespinst selbst enthielt 12,56% Stickstoff. Wir haben die Asche qualitativ analysiert und Kieselsäure, Eisen, Calcium, Natrium, Kalium und Magnesium nachgewiesen.

Anhangsweise sei noch erwähnt, daß wir Gespinste von einigen Spinnenarten auf ihre Zugehörigkeit zur Eiweißgruppe untersucht haben, es standen uns kleine Mengen von reinen Gespinsten chinesischer Spinnen zur Verfügung, ferner ein Gespinst, das hier gesammelt worden war und offenbar von der Kreuzspinne herstammte. Alle untersuchten Gespinste zeigten deutlich positive Millonsche Probe. Aus dem hiesigen Gespinst konnten nach erfolgter Hydrolyse Tyrosin und Glykoll gewonnen werden. Die Gespinste aus China verdanken wir der großen Freundlichkeit des Herrn Missionars Karl Ramming. Genauere Angaben über die Art der Spinnen besitzen wir nicht. Wir konnten nur in Erfahrung bringen, daß es sich um größere Spinnen handelt, die sich von Mücken, Cycaden und Libellen nähren. Ein Gespinst stammte aus Borneo. Über weitere Einzelheiten der Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchungen soll später berichtet werden.

Die folgende Übersicht gibt einen Einblick in die bei den einzelnen Operationen auftretenden Verluste.

Hydrolyse des Gespinstes von *Oeceticus platensis* (Berg)
durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

	Versuch I.			Versuch Ia.		
	Asche- und wasserfreie Substanz 26,027 g			Asche- und wasserfreie Substanz 9,816 g (Rückstand des Vers. I)		
	g Stick- stoff	% Stick- stoff	Absoluter Prozent- gehalt der einzelnen Nieder- schläge	g Stick- stoff	% Stick- stoff	Absoluter Prozent- gehalt der einzelnen Nieder- schläge
Gesamtstickstoff	3,268	12,56	—	0,4558	1,75	4,64
Hydrolysat	—	—	—	0,2062	0,79	—
Ungelöster Rückstand . .	0,5151	1,98	4,64	0,2372	0,91	2,80
Baryumsulfatniederschlag .	0,2132	0,82	0,13	0,022	0,09	0,03
Neutrale Lösung der Amino- säuren	2,5043	9,62	—	0,1959	0,75	—
Gesamte neutrale Lösung der Aminosäuren . .	2,72	10,45	—			
Durch Krystallisation ge- wonnes Glykokoll- esterchlorhydrat . . .	0,2741	1,05	9,97			
Filtat vom Glykokoll- esterchlorhydrat	2,429	9,33	—			
Rückstand der Infreieit- setzung (Salzgemisch und nicht aufgenom- mene Aminosäureester)	0,410	1,58	—			
Chloroformlösung der Aminosäureester . . .	0,0216	0,08	—			
Ätherische Lösung der Aminosäureester . . .	1,652	6,35	—			
Destillation.						
I. Fraktion (nach Verseifung) bis 100°, 10—12 mm .	0,8585	3,30	—			
II. Fraktion (nach Versei- fung) 100°, 0,1 mm . .	0,0167	0,06	—			
III. Fraktion, bis 200°, 0,1 mm	0,1109	0,43	—			
Destillationsrückstand . .	0,446	1,71	—			
Kondensat aus der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage	0,0018	0,01	—			
Summe . . .	1,4339	5,51	—			

	Versuch I.		
	Asche- und wasserfreie Substanz 26,027 g		
	g Stickstoff	% Stickstoff	Absoluter Prozentgehalt der einzelnen Niederschläge
I. Fraktion nach Entfernung des Prolins .	0,7326	2,82	—
Durch Krystallisation gewonnenes Alanin .	0,4310	1,66	15,73
Durch Krystallisation gewonnenes Glykokoll- esterchlorhydrat	0,3283	1,26	9,97
II. Fraktion nach Entfernung des Prolins .	0,0128	0,05	—
Daraus isoliertes Leucin (als Leucinkupfer)	0,0095	0,04	10,69
Alkoholische Prolinlösung (extrahiert aus Fraktion I und II)	0,0969	0,37	—
Aus diesem Auszug isoliertes Alanin . .	0,0315	0,12	15,73
Prolin (isoliert als Prolinkupfer)	0,0455	0,18	12,17
III. Fraktion (nach Entfernung des Phenyl- alaninesters)	0,0839	0,32	—
Asparaginsäure	0,0032	0,01	10,53
Glutaminsäure (isoliert als Chlorhydrat) .	0,0269	0,10	9,52
Ätherische Lösung des Phenylalaninesters	0,0226	0,09	—
Phenylalanin (isoliert als Chlorhydrat) . .	0,0174	0,07	8,49
Lösung des Destillationsrückstandes (nach Verseifen)	0,1061	0,41	—

Analytische Belege:

Glykokollesterchlorhydrat:

0,1458 g Substanz verbrauchen 10,42 ccm n_{10} -H₂SO₄
Berechnet für C₄H₁₀NO₂Cl: Gefunden:
9,97% N 10,01% N.

Alanin:

0,1645 g Substanz verbrauchen 18,41 ccm n_{10} -H₂SO₄
Berechnet für C₃H₇NO₂: Gefunden:
15,73% N 15,68% N.

Drehungsbestimmung (in der berechneten Menge n-Salzsäure):

0,4454 g Substanz, 5,4555 g Lösung. Spez. Gew. 1,1091

Im Dezimeterrohr beobachtet: $\alpha = + 1,30^\circ$

$[\alpha] = + 10,22^\circ$.

Leucinkupfer:

0,0941 g Substanz gaben 0,0230 g CuO

Berechnet für $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$: Gefunden:

19,64% Cu

19,53% Cu.

Glutaminsäurechlorhydrat:

0,1123 g Substanz verbrauchen 6,25 ccm $n/10-H_2SO_4$

Berechnet für $C_5H_{10}O_4NCl$: Gefunden:

7,63% N

7,80% N.

Prolinkupfer:

1. 0,0888 g Substanz gaben 0,0228 g CuO

2. 0,1358 » » » 0,0349 » »

Berechnet für $(C_5H_8NO_2)_2Cu(O)$: 25,87% CuO

Gefunden: 1. 25,68% 2. 25,70% CuO.