

Über das Keratin von Schlangenhäuten. (*Boa constrictor* und *Python*).

Von

Dr. Hans Buchtala.

(Aus dem Institute für medizinische Chemie der Universität Graz, Vorstand: Hofrat K. B. Hofmann.)

(Der Redaktion zugegangen am 5. Mai 1913.)

So berechtigt die Anschauung der Entwicklungslehre ist, daß die verschiedenen Arten, Gattungen und Klassen der Pflanzen- und Tierwelt durch die allmähliche Differenzierung der morphologischen Elemente zustande kommen, ebenso ist wohl die Annahme nicht abzuweisen, daß dies von einer ähnlichen Differenzierung in den chemischen Prozessen und den dadurch entstandenen, die Organismen aufbauenden Stoffen begleitet sein mußte.

Einer von diesem Gesichtspunkte geleiteten Forschungsrichtung — vergleichende Chemie der Gewebsbestandteile — kann die Berechtigung und das Interesse nicht abgesprochen werden. Ihre Wege sind aber ebenso weitläufig, als sie wegen der Einförmigkeit der Arbeit ermüdend sind. Einen kleinen Beitrag sollten meine bisherigen Untersuchungen über die Keratine liefern.

Über das Keratin der Oberhaut von Schlangen lagen bisher keine Untersuchungen vor. Es schien mir wünschenswert, als Ergänzung der Arbeit über das Keratin der im System nächststehenden Ordnung — der Schildkröten — die Hydrolyse von Schlangensexuvien auszuführen. Hierfür diente die von *Boa constrictor*, während das ungenügende Material von *Python* bloß eine Feststellung der Stickstoffverteilung sowie des Tyrosingehaltes ermöglichte.¹⁾

¹⁾ Den Herren Direktoren der zoologischen Gärten: Dr. Kurt Priemel in Frankfurt a. M., Dr. J. Vosseler in Hamburg und Dr. L. Wunderlich in Köln, die durch Zusendung der Schlangensexuvien die vorliegende Arbeit ermöglichten, spreche ich auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank aus.

I. *Boa constrictor*.

Das zu untersuchende Material wurde der Reihe nach mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther zum Zweck der Reinigung extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Äthers verblieb eine gelblich-grüne Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer wachsartigen Masse erstarrte, die einen Schmelzpunkt von 56° C. zeigte.

Wasser- und Aschegehalt.

0,8717 g verloren im Trockenschrank bei 105° C. 0,0618 g an Gewicht und hinterließen beim Glühen einen Rückstand von 0,0175 g. Derselbe war zum Teil in Salzsäure unlöslich und bestand außer aus Eisen, Calcium, Phosphor- und Schwefelsäure der Hauptmenge nach aus Kieselsäure. Diese war in Gestalt von kleinen Sandkörnchen ganz in die Haut eingeschlossen und mechanisch nicht zu beseitigen.

Wassergehalt	7,09%
Aschegehalt	2,00%.

Stickstoffverteilung in den Schlangenhäuten.

Das Material zeigte in lufttrockenem Zustande einen Stickstoffgehalt von 13,80%.

0,7352 g Substanz verbrauchten bei der Bestimmung nach Kjeldahl 37,3 ccm n_{15} -HCl.

Die Ausführung der Untersuchung in der bekannten Art ergab folgende Resultate:

Ammoniakstickstoff	0,59%
Melaninstickstoff	0,16%
Monoaminostickstoff	12,67%
Diaminostickstoff	0,33%.

Auch hier treten, wie dies bei anderen Keratinen ebenfalls gefunden wurde, die Diaminosäuren ganz in den Hintergrund, so daß auf eine Darstellung derselben nicht weiter eingegangen wurde.¹⁾

¹⁾ Die Verteilung stimmt sehr nahe mit der bei *Chelone imbricata* (Diese Zeitschrift, Bd. 74, S. 214) überein.

Hydrolyse mittels Salzsäure.

150 g der lufttrockenen Substanz wurden mit 800 ccm konzentrierter Salzsäure 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Am Filter blieb ein Gemenge von Sand und Melaninsubstanzen im Gewichte von 20,8 g zurück. Die im Vakuum eingedampfte Lösung wurde hierauf der Veresterung unterworfen. Die gebildeten Ester wurden mit Kalilauge unter Zusatz von Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Eine Abscheidung von Glykokollesterchlorhydrat fand nicht statt. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb ein Rückstand von Rohestern im Gewichte von 140 g.

Bei der Destillation der Ester unter einem Druck von 11 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion bis	80°	35 g
2. >	100°	30 >
3. >	160°	20 >
4. Rückstand		40 >

Die einzelnen Aminosäuren wurden in der bekannten Art und Weise isoliert und identifiziert, wobei folgende Ausbeuten erzielt wurden:

Glykokoll: 11,8 g. F. = 240°.

Zur weiteren Identifizierung wurde auch das Glykokollesterchlorhydrat dargestellt, welches einen Schmelzpunkt von 144° zeigte.

Alanin: 3,1 g. F. = 296°.

10,95 mg lieferten 1,50 ccm N; p = 738 mm, t = 17° C.

Berechnet für $C_3H_7NO_2$:	Gefunden:
15,74% N.	15,66% N.

Leucin: 18,6 g. F. = 298°.

5,65 mg lieferten 0,54 ccm N; p = 733 mm, t = 20° C.

Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$:	Gefunden:
10,69% N.	10,74% N.

Phenylalanin: 4,2 g. F. = 263°.

19,30 mg lieferten 1,50 ccm N; p = 735 mm, t = 20° C.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$:	Gefunden:
8,49% N.	8,75% N.

Bestimmung der Glutaminsäure.

20 g des Materials wurden eigens zu diesem Zwecke mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure durch 12stündiges Kochen hydrolysiert. Die Glutaminsäure wurde in dem völlig entfärbten Hydrolysat, welches auf ein kleines Volumen eingengt und mit Salzsäuregas gesättigt war, als Chlorhydrat zur Abscheidung gebracht. Seine Menge betrug 0,52 g.

0,0388 g enthielten 7,5 mg Cl.

Berechnet für $C_3H_{10}NO_4Cl$: 19,31% Cl. Gef.: 19,33% Cl.

Bestimmung des Schwefel-, Cystin- und Tyrosin-
gehaltes.

Für die Schwefelbestimmung wurden 0,6600 g Substanz der Schmelze mit Soda und Salpeter unterworfen und nach dem schließlichen Fällen mit Chlorbaryum 0,1062 g Baryumsulfat erhalten. Daraus ergibt sich ein Schwefelgehalt von 2,21% für die Schlangenhäute. Um den Cystin- und Tyrosin-gehalt zu ermitteln, wurden 20 g des Materials mit 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser durch 14 Stunden gekocht. Die Schwefelsäure wurde dann mit Barytwasser soweit entfernt, daß das Filtrat vom Baryumsulfatniederschlag schwach sauer reagierte. Durch allmähliches Eindampfen und vorsichtiges Neutralisieren der Lösung konnte das zuerst ausfallende Tyrosin von dem Cystin getrennt und fast rein erhalten werden. Das Tyrosin, von welchem 2,1 g isoliert wurden, krystallisierte in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln, während sich das Cystin in den bekannten sechsseitigen Tafeln abschied. Es war anfangs noch mit etwas Leucin vermengt, von dem es durch Umkrystallisieren aus ammoniakalischer Lösung gereinigt wurde. Seine Menge betrug 0,75 g.

Übersicht der Resultate.

Glykokoll	7,87%
Alanin	2,07%
Leucin	12,40%
Glutaminsäure	2,09%
Phenylalanin	3,80%
Tyrosin	10,50%
Cystin	3,75%.

Die vorliegenden Resultate zeigen, daß sich das Keratin der Schlangenhaut von *Boa constrictor* durch einen hohen Tyrosingehalt auszeichnet, wodurch man an das Schildplatt erinnert wird (13,59%), doch unterscheidet es sich von diesem einmal durch den wesentlich verschiedenen Gehalt an Glykokoll (7,87% gegen 19,36%) und Leucin (12,4% gegen 3,26%), besonders aber durch den Gehalt an Glutaminsäure, die aus Schildplatt nicht erhältlich war. Valin konnte ich in den untersuchten Schlangenhäuten nicht finden.

II. Python.

Das untersuchte Material hatte einen Wassergehalt von 9,76% und einen Aschegehalt von 0,55%.

Stickstoffverteilung.

Der Stickstoffgehalt der lufttrockenen Haut betrug 14,42%. 0,6565 g Substanz verbrauchten bei der Bestimmung nach Kjeldahl 33,8 ccm $\frac{n}{5}$ -HCl.

Bei der Ausführung der Untersuchung wurden folgende Werte erhalten:

Ammoniakstickstoff	0,17%
Melaninstickstoff	0,23%
Monoaminostickstoff	13,74%
Diaminostickstoff	0,56%.

Zum Vergleiche seien die Werte der Stickstoffverteilung einiger bereits untersuchter Keratine angeführt:

Übersichtstabelle.

Kreatin von	Chelone imbricata %	Manis japonica %	Elephanten- epidermis %	Boa constrictor %	Python %
Gesamt-N	14,14	14,21	14,26	13,80	14,42
Ammoniak-N	0,43	1,25	1,47	0,59	0,17
Melanin-N	0,07	0,07	0,20	0,16	0,23
Monoamino-N	13,41	12,71	12,25	12,67	13,74
Diamino-N	0,44	0,56	0,32	0,33	0,56

Aus meinen bisherigen vergleichenden Untersuchungen der Keratine geht die beachtenswerte Tatsache hervor, daß die Zahlenwerte für die Verteilung des Stickstoffes bei verschiedenen Keratinen nahezu gleich sein können, während das Verhältnis der ihre Moleküle konstituierenden, den gleichen Stickstoffgehalt repräsentierenden Gruppen (Bausteine) sehr verschieden ist; worin sich wohl der verschiedenartige Bau der Keratine selbst und das verschiedene Mengenverhältnis derselben in den Gemischen spiegelt, aus denen die einzelnen Horngebilde bestehen. Auffallend sind die Unterschiede im Ammoniakstickstoff, da der Wert hierfür z. B. beim Keratin der Elefantenepidermis fast neunmal so groß ist, als bei Python.

Bestimmung des Tyrosingehaltes.

Zur Darstellung des Tyrosins wurden 20 g des Materials mit 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser zehn Stunden lang gekocht. Nach dem Entfernen der Schwefelsäure mit Barytwasser und Auskochen des Niederschlages von Baryumsulfat mit Wasser konnte aus den vereinigten wässerigen Lösungen das Tyrosin in einer Menge von 1,9 g (9,5%) isoliert werden. Es stimmt demnach die Schlangenhaut von Python in bezug auf den Tyrosingehalt mit der von *Boa constrictor* ziemlich überein.