

Über die Extraktivstoffe des Fischfleisches.

Von

U. Suzuki, Professor der Agrikulturchemie an der Universität zu Tokio
und

K. Joshimura, Professor der Agrikulturchemie an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Morioka

unter Mitwirkung von **M. Jamakawa** und **Y. Irie**.

(Der Redaktion zugegangen am 7. August 1909.)

Unsere Kenntnis über die Extraktivstoffe der tierischen Muskeln ist in letzter Zeit durch Untersuchungen von Gulewitsch, Krimberg,¹⁾ Kutscher²⁾ Ackermann³⁾ Micko⁴⁾ u. a. bedeutend erweitert worden. Diese Autoren beschäftigten sich hauptsächlich mit dem Liebig'schen Fleischextrakt und haben außer den altbekannten Stoffen: Xanthin, Hypoxanthin, Kreatin, Kreatinin, Taurin, Guanin, Adenin usw. das Vorhandensein von Carnosin, Carnin, Carnitin, Oblitin, Neosin, Carnomuskalin, Methylguanidin usw. und auch von kleinen Mengen

¹⁾ Wl. Gulewitsch, Krimberg und Amiradzibi, Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. I.—X. Mitteilung. Diese Zeitschrift, Bd. XXX, S. 565; Bd. XLV, S. 326; Bd. XLVII, S. 471; Bd. XLVIII, S. 412; Bd. XLIX, S. 89; Bd. L, S. 204, 361, 535; Bd. LIII, S. 514; Bd. LV, S. 466; Bd. LVI, S. 417.

²⁾ Fr. Kutscher, Zur Kenntnis des Novains, Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 47, 484. — Fr. Kutscher, Zweite Notiz zur Kenntnis des Novains, Diese Zeitschrift, Bd. L, S. 250.

³⁾ D. Ackermann und Fr. Kutscher, Zur Konstitutionsermittlung des Novains, Diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 220. — D. Ackermann, Ein Beitrag zur Chemie der Fäulnis, Diese Zeitschrift, Bd. LIV, S. 1. — D. Ackermann, Ein Fäulnisversuch mit Arginin, Diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 305.

⁴⁾ K. Micko, Über das Vorkommen von Monaminosäuren im Fleischextrakt, Bd. LVI, S. 180.

der Monaminosäuren, wie Alanin und Glutaminsäure nachgewiesen.

So wird das physiologisch hochwertige Problem der chemischen Natur der Extraktivstoffe, ihre Bildung und Umwandlung, ihre Bedeutung für den gesamten Kreislauf im tierischen Organismus und ferner die physiologische Wirkung derselben als menschliche Nahrung immer mehr in ein helles Licht gerückt.

Was nun das Fischfleisch betrifft, so fehlt es darüber an chemischen Studien nicht; diese befassen sich aber meistens mit den Fäulnisprodukten desselben. Auf die normalen Bestandteile dagegen hat man nur selten die Aufmerksamkeit gerichtet.

Da der Fisch in Japan als Volksnahrungsmittel eine ebenso wichtige Stelle einnimmt, wie das Fleisch in Europa, so ist es für uns Japaner ganz besonders wünschenswert, die chemischen und physiologischen Studien in dieser Richtung weiter vorwärts zu bringen. Ferner steht die Erscheinung der Fischvergiftung, die bei uns so oft vorkommt, mit den Extraktivstoffen in innigstem Zusammenhang; nur durch gründliche Studien der Natur der letzteren kann dieselbe erklärt werden.

Von diesen Grundgedanken ausgehend haben wir unsere Studien begonnen und legen die bisherigen Ergebnisse der Öffentlichkeit vor. Bis jetzt haben wir sowohl im frischen wie im getrockneten Fleisch von Katsuo (Bonito: *Gymnosarda pelamis*), Lachs (*Onchorynchus Keta*), Maguro (*Thynnus thunnus*), Hummer¹⁾ (*Ise-ebi*: *Panulirus* sp.), Ika (*Ommastrephes* sp.) und Unagi (Süßwasseraal, *Anguilla fluviatilis*), außer den bisher bekannten Stoffen, wie Kreatin, Kreatinin, Xanthin, Hypoxanthin, Taurin usw. das Vorkommen von Carnosin, Histidin, Arginin,²⁾ Lysin und d-Aminovaleriansäure in ziemlich bedeutender

¹⁾ Obgleich Ise-ebi und Ika nicht zu den Fischarten gehören, so haben wir sie doch der Bequemlichkeit halber hier angereiht, weil sie als menschliche Nahrung ebenso wichtig sind wie der Fisch.

²⁾ Das freie Arginin ist bisher nur einmal in der Milz gefunden worden. Vgl. Wl. Gulewitsch und Jochelson, Diese Zeitschrift, Bd. XXX, S. 533.

Menge konstatieren können. Ferner konnten wir verschiedene Monamino-säuren, wie Tyrosin, Leucin, Alanin, Prolin usw. mit verhältnismäßiger Leichtigkeit nachweisen, Stoffe, die man aus dem Liebig'schen Fleischextrakt nur in unbedeutender Menge zu isolieren vermochte. Wir halten es für wahrscheinlich, daß man schließlich fast alle Spaltungsprodukte der Eiweißkörper, nebst deren Umwandlungsprodukten in den tierischen Muskeln finden wird, ebenso wie dies in der Pflanze der Fall ist. Wir sind auch zu der Annahme geneigt, daß man diese Extraktivstoffe nicht als Ausscheidungsstoffe wie z. B. Harnstoff betrachten darf; sondern als eine Körpergruppe, die für den weiteren Kreislauf im tierischen Organismus eine wichtige Rolle spielt. Besonders interessant ist das reichliche Vorkommen von Hexonbasen in Fisch-(und Hummer-)muskeln, was vielleicht mit der Bildung von Sperma und Eiern in gewissem Zusammenhang stehen dürfte, da die letzteren außerordentlich reich an basischen Stoffen sind.

Daß die giftigen Basen wie Ornithin, Putrescin, Cadaverin usw. durch Fäulnis von Arginin und Lysin gebildet werden, ist von Ellinger, Ackermann u. a. nachgewiesen worden. Was aber das Histidin und Carnosin betrifft, müssen wir noch die Ergebnisse künftiger Forschungen abwarten.

Eine Base, die wir im getrockneten Ika in reichlicher Menge gefunden haben und für d-Aminovaleriansäure halten, ist noch niemals in frischen Muskeln gefunden worden. Es sei nur erwähnt, daß der letztgenannte Körper von Salkowski¹⁾ aus gefaultem Pankreas isoliert und später von D. Ackermann²⁾ näher studiert worden ist.

Kurzum, es bleibt in dieser Richtung noch viel zu tun übrig. Wir beabsichtigen daher diese Arbeit noch weiter fortzusetzen und hoffen etwas Neues auf diesem Gebiete beitragen zu können.

¹⁾ E. und H. Salkowski, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XVI, S. 1191, und Bd. XXXI, S. 776.

²⁾ D. Ackermann, Ein Beitrag zur Chemie der Fäulnis, Diese Zeitschrift, Bd. LIV, S. 1. — D. Ackermann, Ein Fäulnisversuch mit Arginin, Bd. LVI, S. 305.

Auf den folgenden Seiten teilen wir die einzelnen Ergebnisse der bisherigen Untersuchung mit.

I. Katsuo (*Gymnosarda pelamis* od. Bonito).

A. Katsuobushi (Getrockneter Bonito).

Die von uns untersuchte Katsuobushiprobe hatte folgende quantitative Zusammensetzung:

In 100 Teilen Trockensubstanz.

Gesamtposphor	1,469
In Wasser löslicher Phosphor	1,211
Gesamtstickstoff	14,611
In Wasser löslicher Stickstoff	3,350
Darunter:	
Ammoniakstickstoff	0,072
Eiweißstickstoff	0,176
Nichteiweißstickstoff	3,102
Durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff	1,280
(Ammoniak ausgenommen).	

In Prozenten des in Wasser löslichen Stickstoffs:

Ammoniakstickstoff	2,15%
Eiweißstickstoff	5,25%
Nichteiweißstickstoff	92,60%

Darunter:

Durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff	38,21%
Durch Phosphorwolframsäure nicht fällbarer Stickstoff	54,39%

In Prozenten des durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffs:

Durch Silbernitrat in neutraler Lösung fällbarer Stickstoff	0,067 g	5,24%
Durch Silbernitrat und Baryt fällbarer Stickstoff	1,008 »	78,75%
Stickstoff in anderer Form	0,205 »	16,01%

Isolierung der organischen Basen: 1 kg getrockneter und fein gepulverter Bonito wurde mit Wasser eine Stunde gekocht

und stark abgepreßt. Der Rückstand wurde noch zweimal in derselben Weise behandelt. Die vereinigten Auszüge wurden mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einer wässrigen Tanninlösung versetzt, wobei ein dicker Niederschlag entstand. Das Filtrat wurde durch Bleiessig von Tannin und anderen Verunreinigungen befreit, abfiltriert und nach dem Entfernen des Bleies durch Schwefelsäure mit Schwefelsäure angesäuert, bis die Flüssigkeit ungefähr 6% derselben enthielt, und mit einer konzentrierten Lösung von Phosphorwolframsäure gefällt. Der dabei in reichlicher Menge entstandene weiße Niederschlag wurde nach 24 Stunden abgesaugt, mit 5%iger Schwefelsäure gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet. Der Niederschlag wurde nun in wenig Wasser verteilt, mit Überschuß von Baryumhydroxyd verrieben. Das Gemisch wurde öfters umgerührt und bei einer Temperatur von 25—30° 24 Stunden stehen gelassen und abgesaugt. Der Rückstand wurde nochmals in Wasser verteilt und mit Baryt verrieben. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Diese vereinigten Filtrate wurden durch Kohlensäure vom Baryt befreit und im Vakuum bis auf ungefähr 200 ccm eingedampft, mit Salpetersäure neutralisiert und mit Silbernitratlösung in kleinem Überschuß versetzt.

I. Der Silbernitratniederschlag (Xanthin und Hypoxanthin). Der Silbernitratniederschlag wurde mit Überschuß von Ammoniak verrieben und 24 Stunden stehen gelassen, um damit die Silbernitrat Salze der Basen in die Silbersalze derselben überzuführen. Die Silbersalze wurden dann mit warmer verdünnter Salzsäure zerlegt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde stark eingengt, mit Überschuß von Ammoniak versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Da aber nichts dabei ausgeschieden war (Guanin nicht vorhanden), wurde es mit Salzsäure angesäuert, wiederholt zum Trocknen verdampft und zuletzt mit Alkohol verrieben. Der dabei ungelöst gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit einer ammoniakalischen Silberlösung versetzt. Es entstand dabei eine weiße Fällung von Xanthinsilber. Der Niederschlag von Xanthinsilber wurde mit Salzsäure verrieben, vom ausgeschiedenen Silberchlorid abfiltriert, zum

Sirup verdampft und mit absolutem Alkohol behandelt, um den Überschuß von Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und bei einer Temperatur von 40° 24 Stunden stehen gelassen. Ein Teil ging dabei in Lösung und hinterließ ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser etwas leichter und in Ammoniak leicht löslich war. Es gibt die Weidelsche, so wie die Streckersche Reaktion, welche eigentlich für Xanthin charakteristisch sind. Leider reichte die Menge der isolierten Base zur näheren Untersuchung nicht aus.

Die Mutterlauge von Xanthin lieferte nach weiterem Einengen 0,74 g Hypoxanthin. Es war in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem Wasser aber leicht löslich. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Für die Analyse wurde das gereinigte Präparat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1344 g Substanz gaben 0,0384 g Pt.

$(C_5H_4N_4O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Berechnet: 28,55%, gefunden: 28,57% Pt.

II. Durch Silbernitrat und Baryt fällbare Base (Histidin).

Das Filtrat vom Silbernitratniederschlag (I) wurde nun mit Überschuß von Silbernitrat und konzentrierter Baryumhydroxyd-lösung versetzt, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag in reichlicher Menge entstand, der abgesaugt, mehreremal mit Wasser gewaschen, in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das Filtrat von Schwefelsilber wurde im Vakuum eingedampft. Als der Schwefelwasserstoff vollständig von der Flüssigkeit ausgetrieben war, wurde diese mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer konzentrierten Lösung von Phosphorwolframsäure gefällt. Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde wieder in oben angegebener Weise mit Baryt zerlegt und weiter verarbeitet. Aus der so gewonnenen stark alkalischen Flüssigkeit, die freie Base enthielt, schieden sich nach mehreren Tagen im Exsikkator allmählich farblose Krystalle aus, die ungefähr 15 g betragen. Diese Krystalle wurden in Wasser gelöst, mit Kohlensäure gesättigt und mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung gefällt. Der weiße Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Quecksilbersulfid abfiltriert und im Vakuum verdampft, um Schwefelwasser-

stoff auszutreiben, wieder mit Schwefelsäure angesäuert und nochmals mit Phosphorwolframsäure gefällt. Die nach Zerlegung des Phosphorwolframsäureniederschlages in bekannter Weise erhaltene freie Base war nunmehr fast rein und bestand aus farblosen dünnen Plättchen, die von der Seite betrachtet als dünne Nadeln erschienen. Diese Base war in Äther und Alkohol schwer, in Wasser aber leicht löslich. Die wässrige Lösung reagierte ziemlich stark alkalisch. Sie gab schöne rote Färbung mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzosulfosäure (Paulysche Reaktion), gab auch Biuretreaktion beim Erwärmen. Im Kapillarrohr erhitzt zersetzte sie sich bei 237—242° (unkorr.).

Für die Analyse wurde das sorgfältig gereinigte Präparat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1340 g Substanz gaben 0,0367 g N.
0,1360 „ „ „ 0,2300 „ CO₂ und 0,0783 g H₂O.

	C	H	N
C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ . Berechnet:	46,45%	5,81%	27,10%
Gefunden:	46,12%	6,40%	27,38% _σ .

Es wurde das methylestersalzsaure Salz der Base nach der Vorschrift von E. Fischer und U. Suzuki¹⁾ dargestellt. Es bestand aus farblosen Prismen. Im Kapillarrohr rasch erhitzt schmolz es bei 195—200° (unkorr.). Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1530 g Substanz gaben 0,0272 g N.
0,1412 „ „ „ 0,0423 „ Cl.

	N	Cl
C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ (CH ₃) · 2 HCl. Berechnet:	17,36%	29,34%
	17,78%	29,95%

Das Pikrat wurde in Form gelber Prismen erhalten. Dieselben waren leicht löslich in warmem Wasser, enthielten ein Molekül Krystallwasser, das bei 80° verloren geht. Das wasserfreie Salz schmilzt erst über 200° C. Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,3111 g Substanz gaben 0,1879 g Pikrinsäure.
0,1052 „ „ „ 0,0226 „ N.

¹⁾ E. Fischer und U. Suzuki, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Jg. XXXVIII, Bd. III, S. 4184.

	N	Pikrinsäure
$C_6H_9N_3O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Berechnet:	21,87 ^o / _o	59,37 ^o / _o
	21,47 ^o / _o	60,40 ^o / _o .

Nach den oben angegebenen Daten kann man kaum zweifeln, daß die Base Histidin war.

III. Das Filtrat vom Silbernitratbarytniederschlag (II) (Carnosin).

Das Filtrat vom Silbernitratbarytniederschlag (II) wurde durch Salzsäure von Silber und durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Aus dem phosphorwolframsauren Niederschlag wurde in bekannter Weise eine stark alkalische Flüssigkeit erhalten, welche eine freie Base enthielt. Nachdem diese Flüssigkeit im Vakuumexsikkator langsam eingedunstet und mit absolutem Alkohol versetzt war, schieden sich allmählich farblose prismatische Krystalle aus, die abgesaugt, in wenig heißem Wasser gelöst und durch Zusatz von absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 3,6 g.

Diese Base war in absolutem Alkohol schwer, in Wasser aber leichter löslich. Die wässrige Lösung reagierte stark alkalisch. Im Kapillarrohr erhitzt, zersetzte sie sich bei 233 bis 235° (unkorr.). Für die Analyse wurde das gereinigte Präparat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1173 g Substanz gaben 0,0291 g N.

$C_9H_{14}N_4O_3$. Berechnet: 24,78^o/_o, gefunden: 24,82^o/_o N.

Es wurde das Platinchloriddoppelsalz der Base dargestellt, indem die freie Base zuerst mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit einer wässrigen Platinchloridlösung in kleinem Überschuß versetzt und langsam verdampft wurde. Es schieden sich dabei unregelmäßige Krystalle aus, die im Kapillarrohr erhitzt bei 219—221° (unkorr.) sich zersetzten. Für die Analyse wurde das Salz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,2604 g Substanz gaben 0,02087 g N.

0,2262 „ „ „ 0,0682 „ Pt.

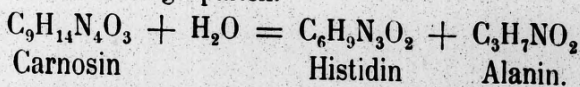
	N	Pt
$C_9H_{14}N_4O_3 \cdot 2 HClPtCl_4$. Berechnet:	8,81 ^o / _o	30,63 ^o / _o
	Gefunden: 8,01 ^o / _o	30,15 ^o / _o .

Die Analysen stimmen mit der Formel $C_9H_{14}N_4O_3$, also

mit der des Carnosins aus dem Liebigschen Fleischextrakt überein. Nach den kleinen Unterschieden in der Löslichkeit und den anderen Eigenschaften zu urteilen, handelt es sich wahrscheinlich um ein Isomeres desselben. Darauf wollen wir später noch zurückkommen.

B. Das frische Bonitofleisch.

Das Histidin, das wir im getrockneten Bonito in reichlicher Menge gefunden haben, ist ein Spaltungsprodukt der Eiweißkörper, besonders von Hämoglobin und bisher noch niemals in freiem Zustande im tierischen Gewebe konstatiert worden. Im Pflanzenreich scheint es jedoch ziemlich weit verbreitet zu sein; so hat E. Schulze¹⁾ in etiolierten Keimlingen verschiedener Pflanzenarten das Vorkommen von Hexonbasen, und zwar Arginin, Lysin und Histidin nachgewiesen. Nach neueren Untersuchungen von W. Gulewitsch²⁾ wird das im Liebigschen Fleischextrakt gefundene Carnosin durch Hydrolyse in Histidin und Alanin gespalten.



So könnte man natürlich vermuten, daß das Histidin erst während des Trocknens aus anderen Verbindungen durch enzymatische Spaltung gebildet wird. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir frisches Bonitofleisch untersucht und bestätigen können, daß das Histidin tatsächlich in freiem Zustande im Fleischgewebe vorhanden und nicht als sekundäres Produkt zu betrachten ist. Zu diesem Zwecke wurden 5 kg frisches Bonitofleisch fein zerhackt und wiederholt mit heißem Wasser extrahiert. Die gesamten Auszüge wurden, wie oben erwähnt, mit Tannin und Bleiessig gefällt. Das Filtrat davon wurde nach dem Entfernen des Bleies durch Schwefelsäure, im Vakuum zu einem Sirup verdampft, mit Alkohol versetzt und im Exsikkator stehen gelassen. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle bestanden hauptsächlich aus Kreatin. Die Ausbeute desselben betrug etwa 5 g.

¹⁾ E. Schulze, Diese Zeitschrift, Bd. XVII, S. 507.

²⁾ Wl. Gulewitsch, Diese Zeitschrift, Bd. L, S. 535.

Das Rohprodukt wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet und analysiert.

0,1696 g Substanz gaben 0,0550 g N.

$C_4H_9N_3O_2$. Berechnet: 32,06%, gefunden: 32,43% N.

Das Pikrat des Kreatins bestand aus kleinen gelben Nadeln, die in kaltem Wasser nicht leicht, in heißem Wasser und Alkohol aber leicht löslich waren.

Im Kapillarrohr erhitzt zersetzte es sich bei 212—213° (unkorr.).

Die Mutterlauge vom Kreatin wurde mit Wasser verdünnt, Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet und mit soviel wässriger Quecksilberchloridlösung versetzt, bis diese keine Fällung mehr hervorrief. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid lieferte nach dem Verdampfen im Vakuum 11,6 g salzsaures Histidin (= 8,4 g Histidin). Zur Reinigung wurde es aus wenig Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet und analysiert.

0,2120 g Substanz gaben 0,04562 g N.

0,2012 „ „ „ 0,0374 „ Cl.

	N	Cl
$C_6H_9N_3O_2HCl$. Berechnet:	21,93%	18,54%
Gefunden:	21,52%	18,61%

Es wurde ferner das Pikrat des Histidins dargestellt, indem man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumpikrat versetzte, kurze Zeit erwärmte und erkalten ließ. Das Pikrat bestand aus feinen gelben Prismen. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei 80° verloren geht. Die feinen gelben Prismen verwandeln sich dabei zu einer dunkelbraunen Krystallmasse.

C. Der in Wasser unlösliche Rückstand vom Bonitofleisch.

Der unlösliche Rückstand vom Bonitofleisch wurde getrocknet und fein zerrieben. 100 g davon wurden mit 700 ccm 30%iger Schwefelsäure 30 Stunden im Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde diese mit Wasser verdünnt, vom

unlöslichen Rückstand abfiltriert und folgende quantitative Analyse ausgeführt.

In 100 Teilen Trockensubstanz.

In Schwefelsäure löslich	92,20
» » unlöslich	7,80
Gesamtstickstoff	14,78
In Schwefelsäure löslicher Stickstoff	14,69
» » unlöslicher Stickstoff	0,09
Ammoniakstickstoff in schwefelsaurem Extrakt	1,02
Durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff	4,25
Darunter:	
Nucleinbasenstickstoff	Spür
Histidinstickstoff	0,71
Argininstickstoff	2,39
Lysinstickstoff	1,15
Stickstoff in anderer Form	9,42

In Prozenten des durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffs.

Nucleinbasenstickstoff	Spür
Histidinstickstoff	16,67
Argininstickstoff	56,18
Lysinstickstoff	27,15

Isolierung der Hexonbasen.

I. *Histidin.* Das Schwefelsäureextrakt wurde mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag wurden die Basen in bekannter Weise frei gemacht. Die freie Basen enthaltende, stark alkalische Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gesättigt und mit einer Quecksilberchloridlösung gefällt. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde in Wasser suspendiert, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrate vom Quecksilbersulfid schieden sich nach dem Verdampfen farblose prismatische Krystalle aus. Die Ausbeute derselben betrug ungefähr 1 g. Für die Analyse war das Salz einmal ungelöst und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1242 g Substanz gaben 0,02475 g N.
 0,1428 > > > 0,0235 > Cl.

	N	Cl
$C_6H_9N_3O_2HCl + H_2O$. Berechnet:	19,93%	16,94%
Gefunden:	19,93%	16,46%

Das methylestersalzsaure Salz: — Farblose Prismen. — Im Kapillarrohr erhitzt schmilzt es bei 197—200° (unkorr.) unter lebhaftem Schäumen. Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1213 g Substanz gaben 0,0215 g N.
 0,1562 > > > 0,0458 > Cl.

	N	Cl
$C_6H_9N_3O_2(CH_3) \cdot 2 HCl$. Berechnet:	17,36%	29,34%
Gefunden:	17,74%	29,29%

II. *Arginin*. Das Filtrat vom Quecksilberchloridniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, im Vakuum verdampft und mit Silbernitrat versetzt, um die Salzsäure zu entfernen. Zum Filtrat vom Chlorsilber wurde Silbernitrat und Baryt im Überschuß zugegeben, wobei ein brauner Niederschlag von Argininsilber in reichlicher Menge entstand. Nach dem Zerlegen des Argininsilbers durch Schwefelwasserstoff wurde das stark alkalische Filtrat im Vakuum eingedampft und gleich in das Pikrat verwandelt. Die Ausbeute an Pikrat betrug ungefähr 25 g.

Das Pikrat bestand aus gelben Nadeln oder Prismen. Der Schmelzpunkt desselben war 207—210° (unkorr.).

Für die Analyse war es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,2121 g Substanz gaben 0,05116 g N
 $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Berechnet: 24,32%, gefunden: 24,12% N.

III. *Lysin*. Das Filtrat vom Argininsilberniederschlag wurde durch Salzsäure vom Silber und durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag wurden 2,5 g Lysinchlorid gewonnen. Aus dem Chlorid wurde das methylestersalzsaure Salz dargestellt. Es bestand aus farblosen Prismen mit dem Schmelzpunkt 208—210° (unkorr.).

Für die Analyse war es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,2050 g Substanz gaben 0,02400 g N.

0,2860 „ „ „ 0,0882 „ Cl.

	N	Cl
$C_7H_{16}N_2O_2 \cdot 2 HCl$. Berechnet:	12,02%	30,47%
Gefunden:	11,71%	30,82%

Zusammenfassung der Resultate.

Aus 1 Kilo getrocknetem Bonito wurden isoliert:

Xanthin	wenig
Hypoxanthin	0,74 g
Kreatin	wenig
Histidin	15,00 g
Carnosin	3,60 „

Aus 5 Kilo frischem Bonitofleisch wurden isoliert:

Histidin	8,4 g
Kreatin	5,0 „

Aus den Säurespaltungsprodukten von 100 g in Wasser unlöslichem Rückstand des Bonitofleisches wurden isoliert:

Histidin	0,74 g
Arginin	10,8 „
Lysin	2,0 „

II. Lachs (*Onchorynchus keta*).

Das frische Lachsfleisch wurde von Haut und Knochen befreit und fein zerkleinert. 2900 g des so zubereiteten Fleisches wurden mit warmem Wasser (40—50°) eine Stunde digeriert und stark abgepreßt. Der Rückstand wurde nochmals in derselben Weise behandelt. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Die vereinigten Auszüge wurden mit Bleiessiglösung in kleinem Überschuß versetzt. Das Filtrat wurde zuerst durch Schwefelsäure von Blei befreit und mit Schwefelsäure angesäuert, bis die Flüssigkeit ungefähr 2% derselben enthielt, und so viel Tanninlösung zugegeben, bis diese keinen Niederschlag mehr hervorrief. Nach 24 Stunden wurde es klar abfiltriert und mit einer konzentrierten Lösung von Phosphorwolframsäure gefällt. Der dabei entstandene weiße flockige Niederschlag wurde abgesaugt und mit 5%iger Schwefelsäure gewaschen.

A. *Der Phosphorwolframsäureniederschlag.*

Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde in gewöhnlicher Weise mit Baryt zerlegt. Die alkalische Flüssigkeit, die freie Basen enthielt, wurde im Vakuum stark eingeengt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich farblose, glänzende Krystalle aus, was durch Zusatz von Alkohol noch beschleunigt wurde. Die Ausbeute betrug 2,2 g.

Das Rohprodukt wurde aus heißem Wasser umkristallisiert, im Vakuum bei 100° getrocknet und analysiert.

0,1487 g Substanz gaben 0,2002 g CO₂ und 0,0994 g H₂O.

0,1482 > > > 41,0 ccm N (18°, 764 mm).

	C	H	N
Kreatin C ₄ H ₉ N ₃ O ₃ . Berechnet:	36,64%	6,87%	32,06%
Gefunden:	36,67%	7,42%	32,13%

Die Analyse stimmt also mit dem Kreatin. Aus heißem Wasser umkristallisiert scheidet sich das Kreatin in Form von großen, durchsichtigen glänzenden Prismen oder Stäbchen aus. Bei 100° getrocknet verliert es Krystallwasser und verwandelt sich dabei in ein weißes Pulver. Es bildet kein Doppelsalz mit Zinkchlorid, gibt auch keine Färbung weder mit wässriger Pikrinsäure und Alkali noch mit Nitroprussidnatrium und Alkali. Die wässrige Lösung des Kreatins reagiert neutral. Im Kapillarrohr erhitzt fängt es von 240° an braun zu werden und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Aus Kreatin wurde leicht Kreatinin dargestellt, indem 1 g Kreatin in 20 ccm 10%iger Schwefelsäure gelöst und eine Stunde auf dem Sandbade erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch Baryt von Schwefelsäure befreit und stark eingeengt, wobei sich farblose Krystalle ausschieden, die alle Eigenschaften des Kreatinins hatten. Sie gaben das charakteristische Doppelsalz mit Zinkchlorid, auch rote Färbung mit wässriger Pikrinsäure und Alkali, oder rubinrote Färbung durch Nitroprussidnatrium und Alkali.

Die Mutterlauge des Kreatins wurde mit Wasser verdünnt und mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung versetzt. Der weiße, flockige Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Schwefelquecksilber abfiltriert, im

Vakuum stark eingeengt und stehen gelassen. Nach einigen Tagen schieden sich farblose Prismen von salzsaurem Hypoxanthin aus, die etwa 1 g betragen. Aus heißem Wasser umkrystallisiert verliert es Salzsäure und nun scheidet sich das Hypoxanthin als mikroskopisch kleine, weiße Krystalle aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0,1187 g Substanz gaben 0,1918 g CO₂ und 0,0378 g H₂O.

0,1015 „ „ „ 36,0 ccm N (15°, 755 mm).

	C	H	N
C ₅ H ₄ N ₄ O. Berechnet:	44,12 %	2,94 %	41,18 %
Gefunden:	44,07 %	3,54 %	41,26 %

Die freie Base löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser auf, in Alkohol und Äther ist sie fast unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

Das Hypoxanthin-pikrat bestand aus gelben Tafeln und schmolz bei über 250°.

In der Mutterlauge vom salzsauren Hypoxanthin war noch eine bedeutende Menge unbekannter Basen vorhanden. Leider ist es uns nicht gelungen, diese zur Krystallisation zu bringen. Wir haben nur das Vorhandensein von Histidin durch die Paulysche Reaktion wahrscheinlich gemacht. Das Filtrat vom Quecksilberchloridniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und im Vakuum eingedampft. Nachdem der Schwefelwasserstoff ausgetrieben war, wurde die Salzsäure durch Silbernitrat entfernt. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde nun mit einem Überschuß von Silbernitrat und Baryt versetzt, der dabei entstandene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der so erhaltenen alkalischen Flüssigkeit haben wir nichts isolieren können.

Das Filtrat vom Silbernitratbarytniederschlag wurde durch Salzsäure von Silber und durch Schwefelsäure von Baryt befreit, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Aus dem phosphorwolframsauren Niederschlag wurde die Base in bekannter Weise frei gemacht. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedampft.

Nachdem das Wasser vollständig ausgetrieben war, begannen sich farblose Prismen auszuschcheiden und nach einiger Zeit verwandelte sich die ganze Masse in einen Krystallbrei. Sie wurde mit absolutem Alkohol verrieben, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen; die Ausbeute betrug 1,6 g. Zwecks Reinigung wurde die nochmals in wenig Wasser gelöste Masse klar abfiltriert und bei gelinder Wärme langsam verdampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und für die Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1482 g Substanz gaben 0,2561 g CO₂ und 0,0986 g H₂O.

0,1025 „ „ „ 20,2 ccm N (10°, 754 mm).

	C	H	N
C ₉ H ₁₄ N ₄ O ₃ .	Berechnet: 47,7 %	6,20 %	24,77 %
C ₉ H ₁₄ N ₄ O ₃ + 1/4 CO ₂ .	„ 47,0 %	6,00 %	23,63 %
	Gefunden: 47,13 %	7,29 %	23,74 %

Die Analyse stimmt am besten mit der Formel C₉H₁₄N₄O₃ + 1/4 CO₂ d. h. Carnosin überein, die freie Base scheint Kohlensäure absorbiert zu haben. Wir haben auch einen Grund, anzunehmen, daß die freie Base aus der Luft allmählich Kohlensäure absorbiert, denn wir konnten aus dem analysierten Präparat durch unmittelbares Erwärmen mit Pikrinsäure kein Pikrat bekommen. Wenn man aber die Base in Wasser löste, mit Salzsäure schwach ansäuerte und kurze Zeit erwärmte, um die Kohlensäure auszutreiben, dann mit einer entsprechenden Menge Natronlauge neutralisierte und mit Pikrinsäure versetzte, so schied sich das Pikrat sofort als schöne Prismen aus. Die Kohlensäure dürfte mit der Base ziemlich fest gebunden sein, so daß die Pikrinsäure nicht imstande ist, sie zu verdrängen. Das freie Carnosin besteht aus langen, farblosen, glänzenden Prismen, leicht löslich in kaltem Wasser, schwer aber in Alkohol. Es hat einen süßen Geschmack, die wässrige Lösung reagiert ziemlich stark alkalisch. Im Kapillarrohr erhitzt schmilzt es bei 230—232° (unkorr.) unter Schäumen.

Carnosin gibt eine weiße Färbung mit Quecksilberchlorid, diese verschwindet aber, wenn das letztere Reagens nicht im Überschuß vorhanden ist. Es gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine schwach blau violette Färbung, hingegen keine

Färbung durch Pikrinsäure und Alkali. Die Paulysche Reaktion ist auch negativ. Durch Überschuß von Silbernitrat und Baryt wird es teilweise gefällt.

Platinchloriddoppelsalz des Carnosins: Das Salz wurde dargestellt, indem die freie Base mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, mit kleinem Überschuß von Platinchloridlösung versetzt und langsam verdampft wurde. Nach einiger Zeit schieden sich schöne Prismen aus, was durch Zusatz von Alkohol beschleunigt wurde. Man krystallisiert das Salz einmal aus Wasser um und wäscht es mit Alkohol und Äther.

Für die Analyse war es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,0752 g Substanz gaben 5,7 ccm N (16°, 758 mm).

0,191 „ „ „ 0,0584 g Pt.

	N	Pt
$C_9H_{14}N_4O_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Berechnet:	8,81 %	30,63 %
Gefunden:	8,81 %	30,58 %

Das Platindoppelsalz bestand aus schönen Prismen. Im Kapillarrohr erhitzt fängt es bei 200° braun zu werden an und bei 208° (unkorr.) zersetzt es sich unter Schäumen.

Carnosinnitrat: Zur Darstellung des Nitrats wurde freies Carnosin mit Salpetersäure neutralisiert und vorsichtig eingedunstet. Es scheidet sich in Form von schönen farblosen, meistens sternförmig verwachsenen Prismen aus, die in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich sind; die wässrige Lösung reagiert schwach sauer. Im Kapillarrohr rasch erhitzt, zersetzt es sich bei 211° C. (unkorr.) unter Schäumen.

B. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag (A).

Das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag A wurde durch Baryt von Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure befreit und der Überschuß von Baryt durch Schwefelsäure genau entfernt und im Vakuum bis zum Sirup verdampft. Es schieden sich dabei farblose glänzende Krystalle in reichlicher Menge aus, die abgesaugt, mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 7 g.

Diese Krystalle bestanden fast ausschließlich aus Kreatin. Durch einmaliges Umlösen war es schon vollständig rein. Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,122 g Substanz gaben 33,9 ccm N (22°, 763 mm).

$C_4H_6N_2O_2$. Berechnet: 32,06 %, gefunden: 31,61 % N.

Die aus Wasser ausgeschiedenen Krystalle sind farblose, glänzende Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser und in Alkohol und Äther fast unlöslich; sie haben kein Drehungsvermögen. Die wässrige Lösung reagiert fast neutral. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt wurden sie leicht in Kreatinin übergeführt, was durch Zinkchloriddoppelsalz, Pikrinsäure und Alkali und Natriumnitroprussid und Alkali bestätigt wurde.

Die Mutterlauge von Kreatin wurde weiter verdampft, von ausgeschiedenen organischen Salzen getrennt, mit absolutem Alkohol versetzt und wieder eingedampft. Der wasserfreie Rückstand wurde jetzt mit absolutem Alkohol übergossen und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, sodann wieder eingedampft. Diese Operation wurde nochmals wiederholt. Der nach dem Verdampfen des Alkohols zurückgebliebene dunkelbraune Sirup wurde nach der E. Fischerschen Estermethode auf Monoaminosäuren untersucht. Es wurde in der Weise ungefähr 0,3 g Alanin isoliert, welches sich aus der wässrigen Lösung als farblose Prismen ausschied, die den eigentümlichen süßen Geschmack besaßen. Im Kapillarrohr erhitzt schmolz es bei 270° (unkorr.) unter Zersetzung. Es bildet auch ein schönes Kupfersalz, das in Wasser leicht löslich ist.

Nach Leucin und Glykokoll wurde vergebens gesucht.

Zusammenfassung der Resultate:

Aus 1 kg frischem Lachsfleisch wurden isoliert:

Kreatin	3,2 g
Kreatinin	—
Histidin	Vorhanden
Hypoxanthin	0,28 g
Carnosin	0,55 »
Alanin	0,10 »

III. Maguro (*Thynnus thunnus*).

Das frische Magurofleisch hatte folgende Zusammensetzung.

Wasser	70,68 %
Trockensubstanz	29,32 %.

	In 100 Teilen frischem Fleisch	In 100 Teilen Trockensubstanz
Gesamt-Stickstoff	4,36	14,86
Gesamt-Extraktivstoffe	10,85	37,00
Stickstoff im Extraktivstoffe	1,93	6,58
Darunter: Eiweißstickstoff	0,84	2,86
Durch Phosphorwolframsäure fäll- barer Stickstoff	0,38	1,28
Stickstoff in anderer Form	0,71	2,44

2 kg frisches Magurofleisch, welches vorher von Haut und Knochen befreit und fein zerhackt war, wurde dreimal mit warmem Wasser (40°) extrahiert. Die wässerigen Auszüge wurden mit Tannin und Bleiessig behandelt; das durch Schwefelsäure von überschüssigem Blei befreite Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt.

A. Der Phosphorwolframsäureniederschlag.

Die aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag in bekannter Weise dargestellte, stark alkalische Flüssigkeit, welche freie Basen enthielt, wurde im Vakuum stark eingeengt. Es schieden sich dabei farblose, glänzende Krystalle aus, deren Menge ungefähr 2,5 g betrug. Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Alkohol noch 2,5 g derselben Krystalle erhalten.

Die auf beide Weisen erhaltenen Krystalle wurden aus wenig Wasserumkrystallisiert, bei 100° getrocknet und analysiert.

0,1547 g Substanz gaben 0,2607 g CO₂ und 0,0952 g H₂O.

0,1498 „ „ „ 35,1 ccm N (21°, 765 mm).

	C	H	N
C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ . Berechnet:	46,45 %	5,80 %	27,09 %
Gefunden:	45,95 %	6,84 %	26,86 %

Die Analyse stimmt also mit der Formel C₆H₉N₃O₂, dem Histidin, überein. Aus heißem Wasser umgelöst scheidet sich die Base als dünne, perlmutterglänzende Plättchen aus, welche mit Leucinkrystallen große Ähnlichkeit haben. Sie hat fast keinen Geschmack; die wässerige Lösung reagiert schwach alkalisch, sie ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer und in Äther nicht löslich. Sie gibt schöne rote Färbung mit alkalischer Diazobenzolsulfosäurelösung und bildet kein Doppelsalz mit Zinkchlorid, mit dem Millonschen Reagens gibt sie eine starke

weiße Fällung, beim Erwärmen wird sie aber nicht rot. Durch Quecksilberchlorid wird sie als weißer flockiger Niederschlag gefällt.

Die Base gibt auch Biuretreaktion beim Erwärmen, was auch für Histidin charakteristisch ist. Sie hat keinen Schmelzpunkt, im Kapillarrohr erhitzt wird sie bei 240° braun, bei 250° dunkler und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Es wurde das methylestersalzsaure Salz dargestellt. Das aus methylalkoholischer Lösung durch Zusatz von Äthylalkohol und Äther ausgeschiedene Salz wurde im Vakuum bei 100° getrocknet und analysiert.

0,1253 g Substanz gaben 19,9 ccm (20°, 757 mm).

0,1050 „ „ „ 0,03089 g Cl.

	N	Cl
$C_7H_{11}N_3O_2 \cdot 2HCl$. Berechnet:	17,36 %	29,30 %
Gefunden:	17,99 %	29,41 %

Im Kapillarrohr rasch erhitzt zersetzt sich das Salz bei 190° (unkorr.) unter lebhaftem Schäumen.

Histidindichlorid: In gewöhnlicher Weise dargestellt und analysiert.

0,1262 g Substanz gaben 19,9 ccm N (20°, 762 mm)

0,1595 „ „ „ 0,04945 g Cl.

	N	Cl
$C_6H_9N_3O_2 \cdot HCl$. Berechnet:	18,42 %	31,11 %
Gefunden:	18,09 %	31,00 %

Histidindichlorid scheidet sich aus methylalkoholischer Lösung durch Zusatz von Äthylalkohol und Äther als farblose Prismen aus. Im Kapillarrohr erhitzt, sintert es bei 232° und zersetzt sich bei 233—234° unter Schäumen.

Wir haben ferner bei unserem Histidinpräparat das optische Verhalten untersucht und dasselbe mit dem aus Eiweißkörpern durch Hydrolyse erhaltenen Präparate identisch gefunden, viz.

0,324 g freies Histidin in 19,034 g Wasser gelöst, das ein spezifisches Gewicht 1,006 hatte, drehte im 20 cm-Rohr das Natriumlicht 1,29° nach links.

$$\text{Mithin } [\alpha]_D^{20'} = -38,3^\circ.$$

A. Kossel hat für sein Histidinpräparat, das aus den Spaltungsprodukten des Protamins dargestellt wurde, 39,7°

angegeben. Der kleine Unterschied ist Beobachtungsfehlern zuzuschreiben.

In salzsaurer Lösung wird die Drehung verändert, wie Kossel auch angegeben hat.

0,2788 g Substanz in 21,7152 g 10%iger Salzsäure gelöst, vom spezifischen Gewicht 1,042, drehte im 20 cm-Rohr das Natriumlicht $0,46^\circ$ nach rechts.

$$\text{Mithin } [\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ} = + 17,4^\circ.$$

Die Mutterlauge von Histidin enthielt noch eine bedeutende Menge Histidin, das von der Mutterlauge schwer zu trennen war; zu diesem Zwecke wurde sie in 500 ccm Wasser gelöst und mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt. Der weiße flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, in Wasser verteilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat von Schwefelquecksilber wurde im Vakuum eingedampft und in bekannter Weise das methylestersalzsaure Salz des Histidins dargestellt. Die Ausbeute betrug ungefähr 6,8 g (entsprechend 4,4 g freies Histidin).

Aus 2 kg frischem Fleisch haben wir somit im ganzen 9,4 g freies Histidin isoliert.

Aus der Analyse und anderen Beobachtungen wurde das Salz mit dem vorher von Bonito gewonnenen Präparat vollständig identisch gefunden.

Das Filtrat vom Quecksilberchloridniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und nach dem Entfernen der Salzsäure durch Silbernitrat wurde es mit Überschuß von Silbernitrat und Baryt versetzt. Aus dem dabei entstandenen braunen Niederschlag konnte man jedoch keine Base in genügender Menge isolieren.

Das Filtrat vom Silbernitrat- und Barytniederschlag wurde, nach dem Entfernen des Silbers durch Salzsäure und des Baryts durch Schwefelsäure, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Die aus dem phosphorwolframsauren Niederschlag in bekannter Weise dargestellte alkalische Flüssigkeit wurde gleich mit Pikrinsäure versetzt. Das in dieser Weise dargestellte Pikrat betrug ungefähr 8 g.

Aus wenig heißem Wasser umgelöst scheidet sich das Pikrat als Aggregat von mikroskopisch feinen citronengelben Nadeln aus. Im Kapillarrohr erhitzt wird es von 200° an allmählich braun und zersetzt sich bei 216° (unkorr.).

Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1418 g Substanz gaben 0,2047 g CO₂ und 0,0605 g H₂O.

0,1471 „ „ „ 26,9 ccm N (18°, 767 mm).

0,4836 „ „ „ 0,2454 g Pikrinsäure.

	C	H	N	Pikrinsäure
C ₉ H ₁₄ N ₄ O ₅ · C ₆ H ₃ N ₃ O ₇ . Berechnet:	39,56 %	3,74 %	21,54 %	50,33 %
Gefunden:	39,88 %	4,47 %	21,29 %	50,74 %

Aus dem Pikrat wurde das Nitrat der Base dargestellt; zu diesem Zwecke wurden 2 g Pikrat in wenig heißem Wasser gelöst, mit Überschuß von Salzsäure versetzt, von der dabei ausgeschiedenen Pikrinsäure abfiltriert und wiederholt mit Äther geschüttelt, um die darin vorhandene Pikrinsäure vollständig zu entfernen, und dann mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde in bekannter Weise durch Baryt zerlegt. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure neutralisiert und bis zum Sirup eingeengt. Die ganze Masse verwandelte sich bald in farblose Prismen, die sich meistens sternförmig zusammengruppierten. Diese wurden mit wenig absolutem Alkohol verrieben, abgesaugt und nochmal aus wenig Wasser umgelöst. Für die Analyse wurden sie im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,116 g Substanz gaben 23,6 ccm N (11°, 764 mm).

0,3845 „ „ „ 0,492 g Nitronnitrat (nach Nitronmethode).

	N	HNO ₃
C ₉ H ₁₄ N ₄ O ₅ · HNO ₃ . Berechnet:	24,22 %	21,80 %
Gefunden:	24,40 %	21,50 %

Das Nitrat bestand aus farblosen Prismen, es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer und in Äther unlöslich. Im Kapillarrohr erhitzt, schmilzt es bei 211° (unkorr.) zu einem Öl und zersetzt sich gleich darauf.

Aus dem Pikrate wurde auch die freie Base dargestellt. Sie bestand aus farblosen Prismen, reagierte ziemlich stark alkalisch und zersetzte sich bei 230° (unkorr.) unter Schäumen. Alle diese Eigenschaften stimmen mit dem Carnosin aus Lachs überein.

Wir haben auch das optische Verhalten des Nitrates untersucht:

0,4881 g Carnosinnitrat in 15,014 g Wasser gelöst, bei einem spezifischen Gewicht von 1,008, drehte im 20 cm-Rohr das Natriumlicht $0,74^\circ$ nach rechts.

$$\text{Mithin } [\alpha]_D^{20^\circ} = + 11,66^\circ.$$

Vergleicht man nun diese Zahl mit jener des Carnosinnitrates aus Liebigschem Fleischextrakt $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 32,3^\circ$, so findet man, daß sie beinahe die Hälfte der letzteren beträgt. Der Schmelzpunkt der freien Base liegt auch einige Grade niedriger. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Isomerie, was später noch eingehender untersucht werden soll.

B. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag.

Aus dem Filtrate vom Phosphorwolframsäureniederschlag wurden 6 g reines Kreatin isoliert und in der Mutterlauge vom Kreatin das Vorhandensein kleiner Mengen Monoaminosäuren mittels der Estermethode nachgewiesen; zur Analyse genügte die Menge jedoch nicht.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus 2 kg frischem Fleisch wurden isoliert:

Kreatin	6,0
Kreatinin	—
Histidin	9,4
Hypoxanthin	—
Carnosin	4,0
Alanin	Vorhanden.

IV. Hummer (Ise-ebi: Panulirus. sp.).

A. Das Hummerfleisch.

33 Stück frische Hummer (3710 g) wurden von den Schalen abgelöst und das daraus gesammelte Fleisch, das frisch gewogen 1712 g betrug, wurde fein zerhackt, mit warmem Wasser ($60-70^\circ$) dreimal extrahiert. Mit dem Extrakte wurde zuerst eine quantitative Analyse ausgeführt.

In 100 Teilen frischem Fleisch:

In Wasser löslicher Stickstoff	2,78
--------------------------------	------

Darunter:

Eiweißstickstoff	0,71
------------------	------

Durch Phosphorwolframsäure	
----------------------------	--

fällbarer Stickstoff	1,23
----------------------	------

Stickstoff in anderer Form	0,84
----------------------------	------

In Prozenten des in Wasser löslichen Stickstoffs:

Eiweißstickstoff	25,5
------------------	------

Durch Phosphorwolframsäure	
----------------------------	--

fällbarer Stickstoff	44,3
----------------------	------

Stickstoff in anderer Form	30,2.
----------------------------	-------

Der Rest des Extraktes wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Tannin gefällt; der dabei entstandene flockige Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat davon wurde mit Bleiessig versetzt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde nach dem Entfernen des Bleies durch Schwefelsäure mit so viel Schwefelsäure angesäuert, bis die Flüssigkeit ungefähr 5% derselben enthielt, und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Nach 24 Stunden wurde der Phosphorwolframsäureniederschlag abgesaugt und mit 5%iger Schwefelsäure sorgfältig gewaschen.

a) *Der Phosphorwolframsäureniederschlag.*

Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde in bekannter Weise durch Baryt zerlegt und der Überschuß von Baryt durch Schwefelsäure entfernt; die so erhaltene alkalische Flüssigkeit wurde im Vakuum stark eingeengt und in zwei Portionen geteilt.

1. Die eine Portion wurde gleich mit kristallisierter Pikrinsäure versetzt, kurze Zeit erwärmt und erkalten gelassen. Aus dieser Flüssigkeit schied sich eine reichliche Menge Pikrat aus, die der Löslichkeit nach fraktioniert gesammelt wurde.

Die erste Fraktion war das Argininpikrat; es bestand aus feinen, citronengelben langen Nadeln, die 6,8 g betrugten. Nach einmaligem Umlösen aus heißem Wasser war es vollständig rein. Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1519 g Substanz	gaben	0,2020 g CO ₂	und	0,0623 g H ₂ O.
-------------------	-------	--------------------------	-----	----------------------------

0,146	>	>	>	30 ccm N (8°, 750,5 mm)
-------	---	---	---	-------------------------

0,412	>	>	>	0,2310 g Pikrinsäure.
-------	---	---	---	-----------------------

	C	H	N	Pikrinsäure
$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Berechnet:	35,73 %	4,22 %	24,32 %	56,82 %
Gefunden:	36,27 %	4,56 %	24,47 %	56,07 %

Die Analyse stimmt also mit dem Argininpikrat überein.

Das Pikrat enthält zwei Moleküle Krystallwasser, das bei 80° verloren geht; die feinen citronengelben Nadeln nehmen dabei eine orangerote Färbung an. Im Kapillarrohr erhitzt, zersetzt sich das wasserfreie Pikrat bei 206° (unkorr.) unter Schäumen.

Krystallwasserbestimmung.

1. 0,380 g Substanz (vorher im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet) verloren im Vakuum bei 100° getrocknet 0,0312 g Wasser.

2. 0,4452 g Substanz (vorher im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet) verloren im Vakuum bei 100° getrocknet 0,0362 g Wasser.

Für $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7 + 2H_2O$.

Berechnet: 8,20 %; gefunden: 1. 8,19 %, 2. 8,13 %.

Um das Pikrat in den salzsauren Methylester des Arginins zu verwandeln, wurden 3 g Pikrat in wenig heißem Wasser gelöst, 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 3) zugegeben, von der ausgeschiedenen Pikrinsäure getrennt und wiederholt mit Äther geschüttelt, bis die Flüssigkeit ganz farblos wurde. Die wässrige Lösung wurde dann im Vakuum verdampft und in gewöhnlicher Weise durch Methylalkohol und Salzsäure in das methylester-salzsäure Salz verwandelt. Zur Reinigung wurde das Salz in wenig heißem Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und durch Zusatz von Äthylalkohol und Äther ausgeschieden. Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 80° getrocknet.

0,157 g Substanz gaben 0,04242 g AgCl.

0,1511 » » » 27,6 ccm N (12° , 756 mm).

	N	Cl
$C_7H_{16}N_4O_2 \cdot 2HCl$. Berechnet:	21,47 %	27,15 %
Gefunden:	21,63 %	27,02 %

Das salzsaure Salz bestand aus farblosen Prismen, die sich meistens sternförmig aneinander gruppieren. Es löst sich in Wasser und Methylalkohol leicht, in Äthylalkohol etwas schwerer und in Äther, Petroläther und Chloroform ist es fast unlöslich. Im Kapillarrohr erhitzt, zersetzt es sich bei 183° (unkorr.) unter lebhaftem Schäumen.

Das optische Verhalten des isolierten Arginins soll später untersucht werden.

Die zweite Fraktion war ein Gemisch von Arginin- und Lysinpikrat. Die Ausbeute derselben betrug 11,7 g.

Aus der dritten Fraktion wurde 1,5 g Lysinpikrat in reinem Zustande gewonnen. Es bestand aus hellgelben langen Prismen und enthielt kein Krystallwasser. In Wasser und Alkohol war es ziemlich leicht, in Äther aber schwer löslich. Im Kapillarrohr erhitzt, wurde es bei 230° braun und zersetzte sich bei höherer Temperatur. Für die Analyse war es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1698 g Substanz gaben 0,2392 g CO₂ und 0,0695 g H₂O.

0,1256 > > > 19,9 ccm N (15,5°, 757 mm).

0,5078 > > > 0,3098 g Pikrinsäure.

	C	H	N	Pikrinsäure
C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ · C ₆ H ₅ N ₃ O ₇ .	Berechnet: 38,40 %	4,53 %	18,67 %	61,07 %
	Gefunden: 38,38 %	4,55 %	18,44 %	61,01 %

Aus dem Pikrat wurde das methylestersalzsaure Salz in bekannter Weise¹⁾ dargestellt. Es waren farblose Prismen mit dem Schmelzpunkt 216—218°. Für die Analyse war es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1495 g Substanz gaben 15,0 ccm N (12°, 769 mm).

0,1680 > > > 0,05025 g Cl.

	N	Cl
C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ · 2 HCl.	Berechnet: 12,07 %	30,47 %
	Gefunden: 12,05 %	29,91 %

2. Die zweite Portion wurde mit Kohlensäure gesättigt und mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung versetzt. Aus dem Quecksilberchloridniederschlag wurden 2 g arginin-methylestersalzsaures Salz isoliert. Das Vorhandensein von Histidin wurde durch Diazobenzolsulfosäure nachgewiesen; es gelang uns jedoch nicht, diese Base in reinem Zustande zu isolieren.

Das Filtrat vom Quecksilberchloridniederschlag wurde, nach dem Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und der Salzsäure durch Silbernitrat, mit Silbernitrat und

¹⁾ Vgl. E. Fischer und U. Suzuki, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., XXXVIII, Bd. III, S. 4180.

Baryt in kleinem Überschuß versetzt. Aus dem dabei entstandenen braunen Niederschlag wurden 4 g Argininpikrat gewonnen.

Das Filtrat vom Silbernitrat und Barytniederschlag lieferte noch 1,4 g reines Lysinpikrat.

b) *Das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag.*

Das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag a) wurde nach dem Entfernen der Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure durch Baryt und des Überschusses von Baryt durch Schwefelsäure im Vacuum stark eingeengt. Es schieden sich dabei Tyrosin und Leucin aus; sie wurden in 4 Fraktionen gesammelt und zwar:

- | | | | |
|-------------|--------|------------------------------------|---------------------------------|
| I. Fraktion | 0,95 g | bestand hauptsächlich aus Tyrosin. | |
| II. » | 0,92 » | | |
| III. » | 0,90 » | | Gemisch von Tyrosin und Leucin. |
| IV. » | 1,45 » | | Leucin. |

1. *Tyrosin*: Aus der I. Fraktion wurde das Tyrosin rein dargestellt, bei 100° getrocknet und analysiert.

0,1308 g Substanz gaben 0,2831 g CO₂ und 0,0728 g H₂O.

0,1182 » » » 7,9 ccm N (16°, 751 mm).

	C	H	N
C ₉ H ₁₁ NO ₃ . Berechnet:	59,67 %	6,07 %	7,73 %
Gefunden:	59,03 %	6,18 %	7,69 %.

Aus heißem Wasser umkrystallisiert scheidet sich das Tyrosin aus als seidenglänzende Nadeln, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Es gibt schöne rote Färbung mit Millonschem Reagens, auch rote Färbung mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung.

2. *Leucin*: Aus der IV. Fraktion ist es durch zweimalige Umkrystallisation gelungen, das Leucin in reinem Zustande zu isolieren. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0,1500 g Substanz gaben 0,2921 g CO₂ und 0,1343 g H₂O.

0,1433 » » » 13,5 ccm N (15°, 753 mm)

	C	H	N
C ₆ H ₁₃ NO ₂ . Berechnet:	54,96 %	9,92 %	10,69 %
Gefunden:	53,11 %	9,94 %	10,93 %.

Aus heißem Wasser scheidet sich das Leucin als dünne, perlmutterglänzende Plättchen aus; es enthält kein Krystall-

wasser, hat kaum Geschmack. Es löst sich in Wasser, ist aber in Alkohol und Äther fast unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert fast neutral. Es bildet ein schönes Kupfersalz, das in Wasser schwer löslich ist.

Aus der Mutterlauge von Tyrosin und Leucin wurde durch Estermethode noch 2 g reines Leucin, 1 g Alanin und eine kleine Menge Prolin gewonnen. Wegen Mangels an Zeit haben wir die beiden letzteren Körper nicht analysiert.

B. Die Hummerschale.

33 Stück frische Hummern (3710 g) lieferten 1415 g frische Schale, die vollständig von Fleisch befreit war. Diese wurde fein zerrieben, mit heißem Wasser extrahiert und genau so verarbeitet wie das Fleisch.

In 100 Teilen frischer Schalen:

In Wasser löslicher Stickstoff 1,12

Darunter:

Eiweißstickstoff 0,32

Durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff 0,49

Stickstoff in anderer Form 0,31

In Prozenten des in Wasser löslichen Stickstoffs:

Eiweißstickstoff 28,6

Durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff 43,7

Stickstoff in anderer Form 27,7

Aus dem phosphorwolframsauren Niederschlag wurden 1,5 g Lysinpikrat in reinem Zustande isoliert.

0,1531 g Substanz gaben 0,2142 g CO₂ und 0,064 g H₂O.

0,1524 „ „ „ 23,8 ccm N (13°, 768 mm).

0,7033 „ „ „ 0,430 g Pikrinsäure.

	C	H	N	Pikrinsäure
C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ · C ₂ H ₅ N ₃ O ₇	Berechnet: 38,40%	4,53%	18,67%	61,07%
	Gefunden: 38,16%	4,65%	18,65%	61,14%

Außerdem haben wir noch eine Base als Pikrat isoliert; die Ausbeute desselben betrug ungefähr 4 g. Diese Base soll später näher untersucht werden.

Wir haben ferner das Vorhandensein von Tyrosin, Leucin,

Alanin, Prolin und Histidin nachgewiesen. Zur Analyse reichte die Menge jedoch nicht aus.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus 1 kg frischem Fleisch und frischer Schale wurden isoliert:

	Hummerfleisch	Schale
Arginin	3,3 g + 2,85 ¹⁾	—
Lysin	6,66	0,42
Histidin	vorhanden	vorhanden
Leucin	2,3	>
Tyrosin	1,36	>
Alanin	0,6	>
Prolin	vorhanden	>

V. Surume-ika (*Ommastrephes* sp.)

Der getrocknete Surume-ika hat folgende quantitative Zusammensetzung:

In 100 Teilen lufttrockener Substanz:

Wasser	23,09
Trockensubstanz	76,91

In 100 Teilen Trockensubstanz:

Organische Substanz	92,25
Asche	7,75
Gesamtphosphor	2,85
In heißem Wasser löslicher Phosphor	2,01
Gesamtstickstoff	14,96
In heißem Wasser löslicher Stickstoff	4,90

Darunter:

Ammoniakstickstoff	0,27
Eiweißstickstoff	2,45
Nicht-Eiweißstickstoff	2,19
Durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff	1,50

¹⁾ Gemisch von Arginin und Lysin.

In Prozenten des in heißem Wasser löslichen Stickstoffs:

Ammoniakstickstoff	5,43
Eiweißstickstoff	49,98
Nicht-Eiweißstickstoff	44,59
Durch Phosphorwolframsäure fäll- barer Stickstoff	30,58
Stickstoff in anderer Form	10,01

A. Taurin und Leucin.

500 g lufttrockener Substanz wurden mit warmem Wasser (50° C.) wiederholt extrahiert. Die wässrigen Auszüge wurden nach dem Behandeln mit Tannin und Bleiessiglösung in bekannter Weise im Vakuum stark eingengt und im Exsikkator stehen gelassen. Nach mehreren Tagen schieden sich große monokline Prismen aus, die ungefähr 3,7 g betragen. Diese Krystalle wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 100° getrocknet und analysiert.

0,3252 g Substanz gaben 0,0365 g N.
0,1540 „ „ „ 0,2874 „ BaSO₄.

	N	S
C ₂ H ₇ NSO ₃ (Taurin). Berechnet:	11,20 %	25,60 %
Gefunden:	11,23 %	25,63 %

Aus der Mutterlauge wurden durch Zusatz von Alkohol noch 4,3 g Krystalle gewonnen, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus zwei verschiedenen Körpern bestanden. Der eine war Taurin und der andere Leucin. Durch Fraktionieren wurden zuerst 3 g Taurin in reinem Zustande gewonnen.

0,1667 g Substanz gaben 0,01865 g N.
0,1780 „ „ „ 0,04611 „ S.

	N	S
C ₂ H ₇ NSO ₃ . Berechnet:	11,20 %	25,60 %
Gefunden:	11,19 %	25,79 %

Im ganzen haben wir somit 6,7 g Taurin isoliert. Die von Taurin getrennte Mutterlauge lieferte 0,5 g Leucin, das unmittelbar in das Kupfersalz verwandelt und analysiert wurde.

0,1700 g Substanz gaben 0,0332 g Cu.
(C₆H₁₂NO₂)₂Cu. Berechnet: 19,62 %, gefunden: 19,53 % Cu.

B. Organische Basen.

Es wurde zuerst die quantitative Analyse ausgeführt.

In 100 Teilen Stickstoff der organischen Basen:

- | | |
|---|--------|
| 1. Durch Silbernitrat in Neutralreaktion fällbarer Stickstoff | 4,27 |
| 2. Durch Silbernitrat und Baryt fällbarer Stickstoff | 31,71 |
| 3. Stickstoff in anderer Form | 64,02. |

500 g lufttrockenes Material wurden mit heißem Wasser extrahiert. Nachdem die Proteinstoffe und andere Verunreinigungen durch Tannin und letzteres durch Bleiessig beseitigt waren, wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag wurde in bekannter Weise eine stark alkalische Flüssigkeit der freien Base gewonnen. Diese Flüssigkeit wurde jetzt mit Salpetersäure neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag war in verhältnismäßig sehr geringer Menge vorhanden; in diesem Niederschlag wurde nur das Vorhandensein von Hypoxanthin und Xanthin festgestellt. Das Filtrat vom Silbernitratniederschlag lieferte nach Zusatz von Silbernitrat und Baryt im Überschuß einen braunen Niederschlag, aus dem ungefähr 1,5 g salzsaures Salz einer unbekanntenen Base, deren Natur nicht näher aufgeklärt werden konnte, dargestellt wurde.

Das Filtrat vom Silbernitratbarytniederschlag wurde, nach dem Entfernen des Silbers durch Salzsäure und des Baryts durch Schwefelsäure, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag wurde die Base wieder frei gemacht. Die stark alkalische Flüssigkeit lieferte nach dem Einengen und längeren Aufbewahren im Exsikkator große farblose monokline Krystalle, deren Menge ungefähr 8 g betrug. Diese Krystalle wurden aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Für die Analyse wurden sie im Vakuum bei 80° getrocknet.

- | | | |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1. 0,1498 g Substanz gaben | 0,2825 g CO ₂ und | 0,1327 g H ₂ O. |
| 2. 0,1561 „ „ | 0,2928 „ „ | 0,1325 „ „ |
| 3. 0,1491 „ „ | 15,5 ccm N (13°, 757 mm). | |
| 4. 0,1524 „ „ | 15,7 „ „ | (14,5°, 763 mm). |

		C	H	N
$C_5H_{11}NO_2$.	Berechnet:	51,28 %	9,40 %	11,97 %
	Gefunden:	1. 51,43 %	9,84 %	12,24 %
		2. 51,16 %	9,53 %	12,14 %

Die Base hat einen angenehmen süßen Geschmack; löst sich leicht in Wasser und in heißem Alkohol; sie enthält ein Molekül Krystallwasser, das im Vakuum bei 100° verloren geht.

0,4230 g Substanz (im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet) verloren im Vakuum bei 100° getrocknet 0,0509 g Wasser.

$C_5H_{11}NO_2 + H_2O$.	Berechnet:	13,33 % Wasser.
	Gefunden:	12,03 %

Die Analyse stimmt also mit der Formel $C_5H_{11}NO_2$, der Aminovaleriansäure überein.

Das Platinchloriddoppelsalz bestand aus goldgelben, monoklinischen Tafeln, die sich entweder aus Wasser oder aus Alkohol umkrystallisieren ließen. Für die Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

0,1700 g Substanz (aus Wasser umkrystallisiert) gaben 0,05120 g Pt.
 0,1358 » » (» Alkohol » ») » 0,0410 » »

Für $(C_5H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$.

Berechnet: 30,29 %; gefunden: 1. 30,12 %, 2. 30,19 % Pt.

Im Kapillarrohr erhitzt, zersetzt sich das Platindoppelsalz bei 246–247° (unkorr.).

Die Base bildet auch ein Pikrat. Es bestand aus gelben Prismen, die in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber schwer löslich waren. Im Kapillarrohr erhitzt, zersetzt es sich bei 235° (unkorr.).

Nach den oben erwähnten Beobachtungen und besonders im Hinblick auf die basischen Eigenschaften halten wir diese Base für δ -Aminovaleriansäure, die von Salkowski aus gefaultem Pankreas isoliert und später von Ackermann näher untersucht worden ist. Genauere Studien über die Base hoffen wir bald mitteilen zu können.

VI. Unagi (Süßwasseraal. *Anguilla fluviatilis*).

Das frische Fleisch von Aal enthielt:

Wasser	69,24
Trockensubstanz	30,76

In 100 Teilen Trockensubstanz

Fett	37,48
Gesamtstickstoff	9,58
Eiweißstickstoff	8,79
Nicht-Eiweißstickstoff	0,79
Ammoniakstickstoff	Spur
In Wasser löslicher Stickstoff	3,62

Darunter:

Eiweißstickstoff	2,83
Ammoniakstickstoff	Spur
Nicht-Eiweißstickstoff	0,79
Durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff	0,30
Stickstoff in anderer Form	0,49

A. Organische Basen.

13 kg frisches Fleisch wurden mit warmem Wasser extrahiert und die Basen in gewöhnlicher Weise durch Phosphorwolframsäure gefällt. Die aus dem Phosphorwolframsäure-niederschlag dargestellten freien Basen wurden durch Silbernitrat und Baryt gefällt. Aus diesem Niederschlag wurden 8,6 g freies Carnosin gewonnen. Dies wurde aus wenig Wasser umgelöst, im Vakuum bei 100° getrocknet und analysiert.

0,1252 g Substanz gaben 0,2180 g CO₂ und 0,0701 g H₂O.

0,1608 „ „ „ 31,8 ccm N (0°, 760 mm).

	C	H	N
C ₉ H ₁₄ N ₄ O ₃ . Berechnet:	47,70 %	6,20 %	24,77 %
Gefunden:	47,50 %	6,22 %	24,81 %

Das freie Carnosin bestand aus farblosen Nadeln oder Prismen; in Wasser löst es sich leicht, in Alkohol aber schwer. Die wässrige Lösung reagiert stark alkalisch.

Kupfersalz. Dunkelblaue, sechsseitige Tafeln. Im Kapillarrohr erhitzt zersetzt es sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber schwer löslich. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0,1936 g Substanz gaben 0,0412 g Cu.

C₉H₁₄N₄O₃CuO Berechnet: 20,81 %, gefunden: 21,29 % Cu.

Tabelle der Extraktivstoffe der Fischfleische.
(Auf 1 kg frisches, bzw. getrocknetes Material berechnet.)

	Bonito		Maguro	Lachs	Hummer		Ika	Aal
	Getrockneter Bonito 1 kg	Frishes Fleisch 1 kg	Frishes Fleisch 1 kg	Frishes Fleisch 1 kg	Frishes Fleisch 1 kg	Frishes Schale 1 kg	Getrocknetes Fleisch 1 kg	Frishes Fleisch 1 kg
Arginin	—	—	—	—	3,3 2,85 ¹⁾	—	—	—
Lysin	—	—	—	—	0,66	0,42	—	—
Histidin	15,0	1,7	4,7	vorhanden	vorhanden	vorhanden	—	—
Xanthin	vorhanden	—	—	—	—	—	—	—
Hypoxanthin	0,74	—	—	0,28	—	—	—	—
Carnosin	3,60	—	2,0	0,55	—	—	—	0,67
Kreatin	vorhanden	1,0	3,0	3,2	—	—	—	0,65
Kreatinin	—	—	—	—	—	—	—	—
Taurin	—	—	—	—	—	—	17,4	—
Leucin	—	—	—	—	2,3	—	1,3	—
Tyrosin	—	—	—	—	1,36	vorhanden	—	—
Alanin	—	—	vorhanden	0,10	0,60	—	—	—
δ-Aminovaleriansäure . .	—	—	—	—	—	—	20,8	—
Prolin	—	—	—	—	vorhanden	vorhanden	—	—

¹⁾ Gemisch von Arginin und Lysin.

Platinchloriddoppelsalz. Gelbe Prismen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Der Schmelzpunkt liegt bei 210—222°.

Für die Analyse war das Salz bei 100° getrocknet.

0,1726 g Substanz gaben 0,05188 g Pt.

$C_9H_{14}N_4O_3 \cdot 2HClPtCl_4$. Berechnet: 30,61 %, gefunden, 30,06 % Pt.

Nitrat. Farblose Prismen. Schmelzpunkt 211°.

0,1174 g Substanz gaben 0,02478 g HNO_3 .

$C_9H_{14}N_4O_3HNO_3$. Berechnet: 21,80 %, gefunden 21,11 % HNO_3 .

B. Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag.

Aus dem Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag wurden 8,4 g Kreatin isoliert. Mit dem gereinigten Präparate wurde Krystallwasser- und Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1498 g Substanz verloren bei 100° 0,01840 g Wasser.

$C_4H_9N_3O_2 + H_2O$. Berechnet 12,12 %, gefunden: 12,28 % Wasser.

0,1314 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0426 g N.

$C_4H_9N_3O_2$. Berechnet: 32,06 %, gefunden: 32,42 % N.

Das Kreatin bestand aus farblosen Prismen, welche bei 100° getrocknet ihr Krystallwasser verlieren und sich in ein undurchsichtiges, weißes Pulver verwandeln. Im Kapillarrohr erhitzt, wird es bei 255° schwarzbraun und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Die schleimige Substanz des Aals besteht wahrscheinlich aus einem mucinähnlichen Körper. In ziemlich reinem Zustande enthielt sie 11,83 % N.

Aus 13 kg frischem Fleisch wurden isoliert

Kreatin	8,4 g
Carnosin	8,6 g

Zum Schluß möchten wir Herrn Assistent A. Otake für seine eifrige Hilfe bei dieser Arbeit unseren besten Dank aussprechen.