

Über die interfibrilläre Substanz der Lederhaut bei Säugetieren.

Von

E. H. B. van Lier.

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Universität Utrecht.)

(Der Redaktion zugegangen am 4. Juli 1909.)

Im Jahre 1858 ist von Rollett nachgewiesen worden, daß das fibrilläre Bindegewebe von Haut und Sehnen an Kalkwasser eine Eiweißsubstanz abgibt, welche mittels Zusatz von Essigsäure gefällt werden kann.¹⁾ Nach der Behandlung mit Kalkwasser können die Bindegewebsfibrillen viel leichter wie zuvor voneinander getrennt werden. Die in der alkalischen Flüssigkeit gelöste Substanz dürfte also als eine zwischen den Fibrillen gelegene Kittsubstanz betrachtet werden.

Rollett selbst und mehrere andere Forscher²⁾ haben gefunden, daß diese interfibrilläre Substanz zu den mucoiden Stoffen gehört, insoweit dieselbe wenigstens aus Sehnen oder auch aus dem Nabelstrang erhalten wurde. Über die Natur der Substanz, welche von Kalk- oder Barytwasser dem Corium entzogen werden kann, herrscht aber noch keine Übereinstimmung. Chemiker, welche sich zum Behuf der Gerberei besonders mit der Untersuchung der Haut beschäftigt haben, geben nicht zu, daß darin eine Mucoids substanz vorhanden ist. Reimer³⁾ führte aus, daß die von ihm mittels Kalkwasser aus Haut bereitete Substanz, welcher er den Namen «Coriin» beilegte, sowohl in Eigenschaften als in Zusammensetzung völlig von Mucin verschieden ist, während Körner, ohne übrigens Gründe für seine Auffassung beizubringen, sich zur Annahme

¹⁾ Wiener Sitzungsberichte, Bd. XXX, S. 37.

²⁾ Rollett, *ibid.*, Bd. XXXIX, S. 308.

Eichwald, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, Bd. CXXXIV, S. 177.

Loebisch, *Diese Zeitschrift*, Bd. X, S. 40.

Chittenden und Giess, *Journ. of exp. med.*, Vol. I, p. 186.

Cutter und Gies, *Amer. Journ. of physiol.*, Vol. VI, p. 155.

Levene, *Diese Zeitschrift*, Bd. XXXI, S. 395; Bd. XXXIX, S. 1.

Young, *Journ. of Physiol.*, Vol. XVI, p. 325.

³⁾ Dinglers *Polytechn. Journ.*, Bd. CCV, S. 143.

geneigt erklärt, daß das, was in Kalkwasser gelöst wird, nichts anderes als in Verquellung begriffene kollagene Substanz ist.¹⁾

Andererseits hat aber die Erforschung des Bindegewebes im allgemeinen das Vorkommen einer Mucoids substanz auch in der Lederhaut wohl sehr wahrscheinlich gemacht. Sowohl die Entwicklung des Bindegewebes als auch das Vorkommen von Mucoids substanz (Chondromucoid und Osseomucoid) in Knorpel und in Knochen spricht dafür. Es hält schwer, mit Reimer anzunehmen, daß im Corium die interfibrilläre Substanz völlig von den Mucoids substanz abweichen und vielmehr der kollagenen Substanz, aus welcher die Fibrillen bestehen, nahe verwandt sein würde, oder aber mit Körner, daß im Corium eine interfibrilläre Substanz strictiori sensu völlig fehlt. So ist denn auch Halliburton bei seinen Untersuchungen über Myxoedema von der Annahme ausgegangen, daß der Stoff, welcher von Kalk- oder Barytwasser der Haut entzogen wird, zu den Mucoiden gerechnet werden muß.²⁾

Die Richtigkeit dieser Annahme geht, wie ich glaube, aus den Beobachtungen, deren Beschreibung ich hier folgen lasse, hervor.

Ich habe die Haut des Pferdes, des Rindes, des Kaninchens, ein einzelnes Mal auch des Menschen (Haut des wegen Sarkoma am Knie amputierten Unterschenkels) untersucht. Für jede Bereitung wurde ein Stück ganz frische Haut abrasiert und in Scheiben geschnitten, welche aufeinandergelegt bei einem Druck von 250 Atmosphären während 24 Stunden ausgepreßt wurden, sodaß Blut und Gewebssaft so gut wie völlig entfernt wurden.³⁾ Dann wurden die trockenen dünnen Scheiben, jedesmal etwa 100 g, zerschnitten und 24 Stunden mit Wasser ausgezogen. Die also gereinigte Haut wurde in 400 ccm halbgesättigtes Kalkwasser gebracht, nach 24 Stunden koliert und in Wasser gebracht, am folgenden Tag wieder in halbgesättigtes

¹⁾ Jahresber. der deutschen Gerberschule zu Freiburg i. S., 1898 bis 1899, S. 4.

²⁾ Trans. Clin. Soc. London, Vol. XXI, Supplem., p. 47, und Journal of Pathol. and Bacteriol., 1892, p. 1.

³⁾ Vgl. Staal, Diese Zeitschrift, Bd. LVIII, S. 97.

Kalkwasser und so weiter abwechselnd mit Kalkwasser und Wasser während mehrerer Tage ausgezogen, bis nur sehr wenig Substanz mehr in das Extrakt übergang. Die kolierten trüben Extrakte wurden auf dem Saugfilter durch zusammengepreßten Papierbrei filtriert. Im Anfang der Extraktion waren die Filtrate leicht opalescent, später, als sich nur wenig mehr in dem Kalkwasser löste, waren sie dünn und wasserklar. Aus der Haut des Pferdes und des Rindes wurde gewöhnlich nach acht-tägiger Extraktion so gut wie keine von Essigsäure fällbare Substanz mehr erhalten. Länger dauerte es bei der Kälberhaut, welche mehr in verdünntem Kalkwasser lösliche Substanz lieferte und bisweilen erst nach vierwöchentlicher Extraktion so gut wie ganz erschöpft war. Wurde das Ausziehen in der beschriebenen Weise noch länger fortgesetzt, so wurde schließlich ein Extrakt erhalten, welches nach Zusatz von Essigsäure, auch wenn dabei ein Überschuß sorgfältig vermieden wurde, nicht die geringste Opalescenz zeigte.¹⁾

In dieser Hinsicht sind meine Ergebnisse mit denjenigen von Reimer in Widerspruch. Dieser Forscher erwähnt ja, daß bei wiederholter Extraktion der Haut immer wieder beträchtliche Mengen von «Coriin» in Lösung kamen, und hält in bezug hierauf die Frage nicht ungerechtfertigt, «ob sich die Substanz durch die lange Einwirkung des Kalkwassers von neuem gebildet hat und ein Umsatzprodukt des Bindegewebes, des Hauptbestandteiles der Haut, ist». ²⁾

Ich bemerke dabei, daß Reimer nicht frische Haut untersuchte, sondern Haut, welche erst in der Gerberei behufs Enthaarung mit Kalkmilch behandelt und dann durch Auswaschen und Kneten mit Wasser von löslichen Stoffen möglichst befreit worden war. Erst dann, wenn also die mit Kalk eine lösliche Verbindung bildende interfibrilläre Substanz sicher zum größten Teil entfernt worden war, wurde zur Bereitung des «Coriins»

¹⁾ Wurde dann die Haut in mit H_2S gesättigtes Kalkwasser gebracht, so wurde das Epithel angegriffen und kam eine mittels Essigsäure fällbare Substanz in Lösung, welche sich aber kein Glukoproteid zu sein herausstellte, sondern in 0,2%iger HCl gelöst und mit Pepsin digeriert, einen in Alkali leicht löslichen Niederschlag lieferte.

²⁾ a. a. O. S. 156.

geschritten, und zwar wurde die zerschnittene Haut mehrere Tage lang nicht in verdünntem, sondern in gesättigtem Kalkwasser, bei leichter Erwärmung («bis zur Handwärme») digeriert. Bei dieser Behandlung bleiben die Bindegewebsfibrillen wohl nicht unangegriffen. Es ist also wahrscheinlich, daß die von Reimer dargestellte Substanz aus durch das Kalkwasser verändertem Kollagen, mit einer geringen Menge der durch die vorbereitende Behandlung nicht völlig entfernten interfibrillären Substanz vermischt, bestand.

In meinen Versuchen dagegen, wobei die frische Haut, nach dem Auspressen und dem Auswaschen mit Wasser, mit verdünntem Kalkwasser bei Zimmertemperatur ausgezogen wurde, habe ich mich wiederholt mit Hilfe des Mikroskops davon überzeugt, daß die Bindegewebsfibrillen zwar leicht zu isolieren waren, aber doch keine Spur von Quellung zeigten.

Aus den filtrierten Extrakten konnte jetzt ebenso wie aus in derselben Weise bereiteten Sehnenextrakten eine mucoide Substanz dargestellt werden. Zusatz von 5%iger Essigsäure rief einen voluminösen, in Überschuß von Essigsäure löslichen Niederschlag hervor. Meistens bestand der Niederschlag aus zähen Fäden, welche bei vorsichtigem Rühren dem Rührstab anhafteten und mit demselben aus der Flüssigkeit herausgenommen werden konnten. Bisweilen war der Niederschlag flockig; dann wurde derselbe durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt. Die Substanz wurde mit mittels Essigsäure schwach angesäuertem Wasser ausgewaschen, in Wasser gebracht und mit Hilfe von so wenig Kalkwasser oder Natronlauge, daß die Reaktion der Flüssigkeit neutral wurde, gelöst. Jetzt wurde sie wieder gefällt, meistens durch Zusatz von Essigsäure, bisweilen auch in der früher von Huiskamp¹⁾ angegebenen Weise durch Elektrolyse. Dabei schied sich aus der salzfreien neutralen Lösung das Eiweiß als Gallerte an der Anode ab, während an der Kathode die Flüssigkeit alkalisch wurde.

Diese saure, mit Alkalien und alkalischen Erden in Wasser lösliche Verbindungen liefernde Eiweißsubstanz zeigte nicht nur in bezug auf die Viscosität der Lösung und die Löslichkeit in

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, S. 32.

Überschuß von Säure, sondern auch darin Übereinstimmung mit anderen Mucoidsubstanzen, daß die Lösung in ein- oder zwei-prozentiger Salzsäure nach einige Zeit fortgesetztem Kochen das Vermögen erhielt, die Fehlingsche Flüssigkeit zu reduzieren. Zwischen den Mucoiden der untersuchten Tiere wurden keine Unterschiede gefunden. Wohl aber zeigten sie sich einigermaßen verschieden von aus der Achillessehne des Rindes oder des Kalbes durch Ausziehen mit halbgesättigtem Kalkwasser dargestelltem Tendomucoid. Während die Substanz aus der Haut, welche ich Coriomucoid nennen werde, schon von einer geringen Menge von Essigsäure und dann meistens in zähen Fäden aus der Lösung gefällt wird, ist zur Fällung des Tendomucoids mehr Säure erforderlich; öfters erhielt ich erst dann einen sich beim Zentrifugieren gut absetzenden Niederschlag, wenn statt 5%iger Essigsäure 1%ige Salzsäure zugesetzt wurde. Auch war der Niederschlag des Tendomucoids niemals fadenziehend, sondern immer flockig, während derselbe in Überschuß von Säure, von Salzsäure sogar, sich viel schwieriger als Coriomucoid löste. Außerdem waren die Lösungen des Tendomucoids nie so viscös als die des Coriomucoids.

Zur Analyse wurde das zweimal gefällte Mucoid statt mit angesäuertem mit alkoholhaltigem Wasser auf der Zentrifuge dreimal ausgewaschen, in starken Alkohol gebracht, filtriert, auf dem Filter mit Äther und mit absolutem Alkohol ausgewaschen und erst über Schwefelsäure, dann bei 110° getrocknet.

Nach Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure und Salpetersäure nach Neumann konnte Phosphor niemals mehr als spurweise nachgewiesen werden.

Die C- und H-Bestimmung wurde mittels Verbrennung durch Bleichromat mit reduzierter Kupferspirale ausgeführt, die N-Bestimmung nach Kjeldahl, die S-Bestimmung nach Hammarsten, wobei für die Verbrennung eine Spiritusflamme verwendet wurde.

Die Ergebnisse folgen hier:

Rind I. 0,3097 g gaben 0,5740 g CO₂ und 0,2207 g H₂O, also 50,53% C und 7,97% H.

0,2716 g gaben 44,26 mg NH₃, also 13,42% N.

Rind II.	0,1554 g gaben	0,2852 g CO ₂ und	0,1076 g H ₂ O, also	50,05% C
				und 7,75% H.
	0,2673 g gaben	0,0359 g BaSO ₄ , also	1,84% S.	
	0,3772 > >	52,77 mg NH ₃ , >	13,97% N.	
Pferd.	0,2034 > >	0,3767 g CO ₂ und	0,1437 g H ₂ O, also	50,51% C
				und 7,91% H.
	0,3294 g gaben	0,6037 g CO ₂ und	0,2331 g H ₂ O, also	49,98% C
				und 7,92% H.
	0,1472 g gaben	27,85 mg NH ₃ , also	15,58% N.	
	0,2364 > >	0,0256 g BaSO ₄ , also	1,49% S.	
Kalb.	0,2880 > >	0,5407 g CO ₂ und	0,1994 g H ₂ O, also	51,2% C
				und 7,75% H.
	0,1170 g gaben	19,77 mg NH ₃ , also	13,92% N.	
	0,1195 > >	20,12 > >	13,87% >	

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, wird der Gehalt an C und auch an N höher als bei anderen mucoiden Stoffen gefunden. Für Tendomucoïd wurde von anderen gefunden:

C	H	N	S	
48,30	6,44	11,75	0,81	(Loebisch)
48,76	6,53	11,75	2,33	(Chittenden und Gies).
48,04	6,67	12,47	2,20	(Cutter und Gies).

Ich fand für Tendomucoïd, nach dem oben beschriebenen Verfahren aus der Achillessehne des Rindes bereitet, N 11,31, S 2,72.

Es war nicht meine Absicht, die Darstellung einer ganz reinen Mucoids substanz aus dem Bindegewebe der Haut zu versuchen. Es ist wohl sehr fraglich, ob das mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln möglich sein würde. Erstens kann bei dem befolgten Darstellungsverfahren Verunreinigung mit Nucleoproteiden nicht ausgeschlossen werden. Die aus der Haut des Rindes, des Kalbes und des Pferdes dargestellte Substanz war denn auch niemals vollkommen frei von Phosphor, wenn auch die Menge davon für eine zuverlässige Bestimmung zu gering war. Nur in dem Mucoid aus der Kaninchenhaut wurde jedesmal etwas mehr P gefunden.

Aber auch wenn die Substanz aus Sehnen bereitet wird, welche an das Kalkwasser sicher weniger Nucleoproteide als die mit Epithel bekleidete Haut abgeben, und wo außerdem die geringe Löslichkeit des Mucoids in Überschuß von Säure die Möglichkeit einer vollständigen Trennung erhöht, auch dann

ist es sehr zweifelhaft, ob schließlich ein einheitliches Produkt erhalten wird. So wird es auch von Chittenden und Gies für keineswegs unwahrscheinlich gehalten, daß das fibrilläre Bindegewebe zwei oder mehrere verschiedene Mucoide enthält.¹⁾ Ich habe indessen noch auf anderem Wege zu erforschen versucht, ob die interfibrilläre Substanz des Coriums dem Tendomucoid an die Seite gestellt werden darf.

Levene hat aus Tendomucoid mittels Natronlauge eine Substanz dargestellt, welcher er den Namen von Glukothionsäure gegeben hat.²⁾ Derselbe Stoff ist nach diesem Forscher auch aus anderen Organen, wie Milz und Nieren, zu erhalten.³⁾ Aus solchen, zum größten Teile aus Zellen bestehenden Organen wurde aber ein sehr unreines, insbesondere stark mit Nucleinsäure verunreinigtes Produkt erhalten. Zwar glaubt Levene ein Mittel gefunden zu haben zur Entfernung der Nucleinsäure, aus seinen Mitteilungen geht aber hervor, daß er damit seinen Zweck noch keineswegs völlig erreichen konnte. Darauf hat Neuberger⁴⁾ aufmerksam gemacht, welcher seine hierauf bezüglichen Bemerkungen schließt mit dem Wunsch: «Man sollte mit der in jeder Hinsicht irreführenden Bezeichnung Glukothionsäure endgültig aufräumen».

Indessen ist bei der Bereitung von mucoidem Stoff aus Bindegewebe die Gefahr für Verunreinigung mit Nucleinsäure sehr viel geringer, als bei der Bearbeitung von an Nucleoproteiden so reichen Organen wie Milz und Nieren.

Ich habe mich in erster Linie davon überzeugt, daß nach dem von Levene angegebenen Verfahren aus Tendomucoid eine Substanz erhalten werden konnte, die die Eigenschaften von «Glukothionsäure» besaß.

Das frisch bereitete, zweimal mit Essigsäure, bisweilen auch mit Salzsäure, aus dem Kalkwasserextrakt niedergeschlagene, mit Wasser ausgewaschene Tendomucoid wurde in 2%iger Natronlauge gelöst und einige Tage, wenigstens zwei, in ge-

¹⁾ Journ. of exp. med., Vol. I, p. 186.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 395; Bd. XXXIX, S. 1.

³⁾ Ibidem, Bd. XXXVII, S. 400, Bd. XLV, S. 386.

⁴⁾ Biochem. Zeitschrift, Bd. XVI, S. 250.

schlossener Flasche, darin belassen. Dann wurde die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und eine ziemlich große Menge einer gesättigten wässerigen Pikrinsäurelösung, sodann ein Überschuß von konzentrierter Essigsäure zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit 3—4 Volumina 92%igen Alkohols vermischt und der dadurch entstandene Niederschlag durch Dekantieren, zuerst mit Alkohol, dann mit Alkohol und Äther, zuletzt mit reinem Äther von Pikrinsäure befreit, auf das Filter gebracht, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und durch ein kleines Saugfilter aus zusammengepreßtem Papierbrei filtriert. So wurde eine meistens ganz klare, bisweilen etwas opalisierende und visköse Lösung von saurer Reaktion erhalten, welche auf Zusatz von Chlorbaryum einen Niederschlag absetzte. War die Lösung vorher mit Wasser verdünnt, so blieb sie auf Zusatz von Chlorbaryum ganz klar. Um das Baryumsalz so vollständig wie möglich zu erhalten, wurde die konzentrierte Lösung der Säure mit dem gleichen Volumen Alkohol (92%) vermischt (hierbei blieb die Lösung klar), sodann wurde eine Lösung von Chlorbaryum in 50%igem Alkohol zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde mit 50%igem Alkohol chlorfrei gewaschen und getrocknet. Wurde dabei die zuerst ganz farblose Substanz beim Trocknen grau, was bisweilen stattfand, so wurde sie von neuem in Wasser gelöst, filtriert und mit Alkohol gefällt.

So wurde die Baryumverbindung als ein farbloses Pulver, das in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit sich löste, erhalten. Diese Lösung zeigte keine Biuretreaktion und reduzierte Fehlingsche Lösung nicht. Wurde sie aber mit Salzsäure einige Zeit gekocht, dann erhielt sie das Vermögen, zu reduzieren; beim Kochen setzte sich ein Niederschlag von Baryumsulfat ab. Die mit Salzsäure gekochte Lösung gab auch die Orcinreaktion, sei es auch schwach im Verhältnis zu ihrem reduzierenden Vermögen.

Genau auf dieselbe Weise habe ich aus dem von Young¹⁾

¹⁾ Journal of Physiol., Vol. XVI. p. 325.

Funismucin genannten Mucoidstoff aus dem menschlichen Nabelstrang Glukothionsäure und ihre Baryumverbindung bereitet. Ebenso wie der aus Tendomucoid erhaltene, erwies sich auch dieser Stoff als eine Esterschwefelsäure; mit Salzsäure gekocht, erhielt er das Vermögen, zu reduzieren, auch setzte sich dabei ein Niederschlag von Baryumsulfat ab.

Es gelang mir aber nicht, aus dem nach der Methode von Hammarsten aus der Submaxillardrüse des Rindes dargestellten Mucin nach dem beschriebenen Verfahren Glukothionsäure darzustellen. Dies gelang auch Levene nicht; allerdings hat dieser Forscher, sei es auch auf einem anderen, ziemlich umständlichen Wege, aus Submaxillarismucin eine geringe Menge von einem Stoff, welcher Ähnlichkeit mit Glukothionsäure hatte und eine Esterschwefelsäure zu sein schien, erhalten.¹⁾

Allem Anscheine nach darf also wohl angenommen werden, daß die bisher untersuchten mucoiden Stoffe, die als Interfibrillärsubstanz im Bindegewebe vorkommen, inkl. Chondromucoid und Osseomucoid, sich von anderen verwandten Stoffen unterscheiden, da sie Proteide sind, in welchen außer den Kohlenhydratgruppen ein Schwefelsäurerest SO_2OH anwesend ist. Aus Tendomucoid und aus Funismucin wenigstens wird durch verdünnte Natronlauge bei Zimmertemperatur eine Säure frei gemacht, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Äther ist, und welche bei Hydrolyse mittels verdünnter Säure reduzierende Substanzen und Schwefelsäure liefert.

Da ich die Frage, inwieweit die Interfibrillärsubstanz aus dem Bindegewebe der Haut bereitet, mit Tendomucoid und Funismucin gleich zu stellen sei, zu beantworten hatte, schien es mir wünschenswert, zu untersuchen, inwieweit auch aus «Coriomucoid» nach der Methode von Levene eine Substanz von der Art der Glukothionsäure gewonnen werden könnte.

Wirklich erhielt ich aus Coriomucoid des Rindes, Kalbes, Pferdes, Kaninchens und des Menschen nach Behandlung mit 2%iger NaOH und Abscheidung des Eiweißes mittels Essigsäure und Pikrinsäure eine in Alkohol und Äther unlösliche, in Wasser lösliche Säure, welche keine Biuretreaktion gab.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 405.

mit Chlorbaryum ein in Wasser schwer, in 50%igem Alkohol unlösliches Salz lieferte, das auch im übrigen in Eigenschaften ganz mit der Glukothionsäure der Sehne und des Nabelstrangs übereinstimmte. Wurde die Lösung der Säure mit Silbernitrat vermischt, so entstand ein flockiger Niederschlag, welcher sowohl in Salpetersäure wie in Ammoniak leicht löslich war. Weiter gab die Substanz eine zwar schwache Orcinreaktion, bei Destillation mit 30%iger HCl lieferte sie ein flüchtiges, ammoniakalische Silberlösung reduzierendes, nach Furfurol riechendes Produkt, beim Sieden mit verdünnter Salzsäure erhielt die Lösung unter Freiwerden von Schwefelsäure starkes Reduktionsvermögen. Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat gekocht, gab die reduzierende Lösung einen sich bei Abkühlung abscheidenden, in der Hitze löslichen, aus sehr kleinen Kugeln bestehenden gelbbraunen Niederschlag, welcher nicht weiter untersucht wurde.

Die Schwierigkeit, genügende Mengen der gut gereinigten Substanz zu sammeln, machte es mir unmöglich, alle Präparate auf Abwesenheit von Phosphor zu prüfen. Aus der Substanz, erhalten aus der Haut des Rindes und des Kalbes, wurde in zwei Fällen jedesmal 0,3 bis 0,4 g, nach Zerstörung der organischen Substanz nach Neumann, mit Molybdänsäure beim Kalbe gar kein, beim Rinde ein nur eben sichtbarer Niederschlag erhalten.

Von einigen Präparaten des Baryumsalzes wurde der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt; auch die Menge der Schwefelsäure, die beim Kochen mit Salzsäure frei wurde. Dazu wurde die Baryumverbindung in 1%iger HCl gelöst und während 4 Stunden bei konstantem Volumen im Wasserbade gekocht. Dann wurde das abgeschiedene Baryumsulfat abfiltriert, ausgewaschen, gegläht und gewogen. Ohne Ausnahme enthielt der Stoff mehr Baryum, als zur Bindung der frei gewordenen Schwefelsäure nötig war. Die vom Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit gab jedesmal auf Zusatz von Schwefelsäure von neuem einen Niederschlag. Auf Zusatz von Chlorbaryum blieb sie klar.

Die Resultate waren die folgenden:

		Glukothionsaures Baryum aus			
Tendomucoïd (Rind)	0,3497 g	gaben	13,34 mg	NH ₃	also 3,14% N
	0,1913	»	45,8	BaSO ₄	» 3,28% S
Funismucin (Mensch)	0,3628	»	37,0	»	» 1,40% S
Coriomucoïd (Rind) I.	0,1327	»	5,78	NH ₃	» 3,59% N
	II. 0,3562	»	15,12	»	» 3,50% N
	0,2654	»	58,6	BaSO ₄	» 3,03% S
(Pferd) I.	0,3196	»	14,34	NH ₃	» 3,70% N
	II. 0,3372	»	17,52	»	» 4,28% N
	0,2283	»	26,3	BaSO ₄	» 1,58% S
(Kalb) I.	0,2937	»	14,41	NH ₃	» 4,04% N
	0,2433	»	33,2	BaSO ₄	» 1,87% S
	II. 0,2291	»	28,7	»	» 1,72% S

Glukothionsäure aus Coriomucoïd des Kaninchens:

0,1360 g gaben 24,6 mg BaSO₄, also 2,48% S.

Die Menge der aus der menschlichen Haut erhaltenen Substanz war leider zur Analyse zu klein. Der mucoide Stoff und die aus demselben dargestellte Glukothionsäure kamen aber, was die Eigenschaften anbetrifft, ganz mit den aus der Haut von Tieren bereiteten Stoffen überein.

Levene fand für das Baryumsalz der aus Tendomucoïd dargestellten Säure: 2,65 % N und 2,51 % S.¹⁾

Meine Bestimmungen, welche sich auf von verschiedenen Tierarten stammende Stoffe beziehen, liefern keinen Beitrag zur näheren Kenntnis der «Glukothionsäure», ein Name, der, wie Neuberg bemerkt, für eine Esterschwefelsäure nicht sehr glücklich gewählt ist. Aber, auch wenn zugegeben wird, daß dieser Stoff noch keineswegs genügend rein zur scharfen chemischen Analyse und Charakterisation dargestellt ist, so meine ich doch wohl recht zu haben, die Eigenschaften dieses so leicht von Alkali aus ihren Verbindungen mit Eiweiß frei zu machenden Stoffes in diesem Sinne zu verwerten, daß daraus zu schließen sei, daß, im Gegensatz zu Reimer und Körner, im Bindegewebe der Haut zwischen den Fibrillen ein mucoider Stoff, welcher mit der Interfibrillärs substanz der Sehne und des Nabelstranges äußerst nahe verwandt ist, anwesend ist.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 401.