fettes bei der Analogie der Refraktionszahlen der Laurinsäure und der aus Kokosfett isolierten und gekochten Fettsäuren denselben Einfluß auf die Fettsäuren der Butter ausüben, den die Laurinsäure bei dem Säuregemisch hervorruft und es tritt sonach z. B. bei einer Butter, die mit 20% Kokosfett versetzt ist, mit dem Rückgange der Refraktion auf 25,9 eine positive Farbenreaktion ein.

Wie im vorstehenden dargelegt wurde, ist im Butterfett die Ölsäure so vorherrschend, daß die Farbenreaktion negativ ausfällt, dagegen bringen die Kokosfettsäuren die Farbenreaktion in schärfster Weise hervor und zwar um so stärker, je mehr Kokosfett der Butter beigemischt ist. Mit jedem Verdrängen der Ölsäure in einem Butterfettsäuregemisch durch eine andere nichtflüchtige, in Wasser unlösliche Fettsäure der Säurenreihe $C_nH_{2n}O_2$, insbesondere durch die Laurinsäure des Kokosfettes, ist sonach ein positiver Eintritt der Farbenreaktion verbunden.

Die durch die Versuche gewonnenen Ergebnisse sind, wie folgt, zusammenzufassen: Alle Fettsäuren der Säurenreihe $C_nH_{2n}O_2$ bilden aus Furfuramid Furanilin, nur die Ölsäure als ungesättigte Säure ist noch weiter imstande, auf das Furanilin einzuwirken, dasselbe zu binden und die Farbenreaktion zu verhindern. Bei der Refraktion wie bei der Farbenreaktion, sind die Ölsäure und die Laurinsäure diejenigen Stoffe, die sich entgegenwirken und die je nach dem Vorhandensein bald die Refraktion beeinflussen, bald eine Änderung in der Farbenreaktion herbeiführen. Auf das Verhältnis der Laurinsäure zur Ölsäure in Fettsäuregemischen ist also nicht allein das Fallen und Steigen der Refraktion, sondern auch der Eintritt oder das Ausbleiben der Farbenreaktion zurückzuführen. Eine Verminderung der in der Butterfettsäure vorhandenen Ölsäure ist auf die Anwesenheit von aus Kokosfett stammender Laurinsäure zu deuten und hat stets eine Erniedrigung der Refraktion und die Auslösung der Farbenreaktion, d. h. die Bildung von Furanilin zur Folge.

Über Krabben-Extrakt. II.

Von

D. Ackermann und Fr. Kutscher.

Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Marburg.

Kürzlich haben wir in dieser Zeitschrift¹⁾ über eine Reihe eigenartiger Bestandteile berichtet, die wir aus Krabbenextrakt darstellen konnten. Schon damals hatten wir bestimmte Anhaltspunkte dafür, daß mit dem Tyrosin, Leucin, Arginin und Lysin die Zahl der krystallinischen im Krabbenextrakt vorhandenen Körper nicht erschöpft sei. Um auch diese zu gewinnen, wiederholten und erweiterten wir unseren Versuch mit reichlichem Ausgangsmaterial. Wir nahmen 2 kg Krabbenextrakt, die von der gleichen Firma bezogen waren, in Arbeit. Bei der Verarbeitung verfahren wir zunächst wie bei unserem ersten Versuche.

Auch dieses Mal blieb ein Teil beim Aufnehmen mit Wasser ungelöst zurück. Er bestand der Hauptmasse nach aus Tyrosin. Das Filtrat vom Tyrosin reinigten wir nach der von Steudel und Kutscher angegebenen Tanninmethode. Die ge-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, **13**, 180.

reinigte Flüssigkeit trennten wir durch Phosphorwolframsäure¹⁾ in einen basischen und einen durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Teil.

Die aus den Wolframaten in Freiheit gesetzten Basen teilten wir durch fraktionierte Silberfällung in drei Fraktionen. Bezüglich des näheren hier angewandten Ganges der Methodik verweisen wir auf unsere Mitteilung I. Da die Fällung I, d. h. der bei schwach salpetersaurer Reaktion durch Silbernitrat fällbare Anteil nicht unbeträchtlich war, haben wir ihn näher untersucht.

Verarbeitung von Fällung I.

Fällung I mußte namentlich die durch Tannin und Blei nicht abgeschiedenen Reste der Alloxurbasen enthalten. Wir zogen deshalb die Fällung mit siedender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,1 unter Zugabe von Harnstoff aus. Ungelöst zurück blieb etwas Chlorsilber. Davon wurde die siedendheiße Lösung abfiltriert. Aus dem Filtrat fielen beim Erkalten die Silbernitratverbindungen der Alloxurbasen krystallinisch aus. Dieselben wurden durch Behandlung mit Ammoniak zunächst in die Silberverbindungen übergeführt, die wir dann nach dem bekannten Verfahren von Krüger und Salomon²⁾ aufteilten. Es ließ sich jedoch nur eine einzige Alloxurbase, das Hypoxanthin, nachweisen. Auch das Filtrat von den krystallinisch ausgefallenen Silbernitratverbindungen der Alloxurbasen, das Xanthin enthalten konnte, war frei von dieser Base.

Wir haben dieses umständlichere und nicht ganz einwandfreie Verfahren wählen müssen, weil Fällung I außer dem Chlor noch einige schmierige Bestandteile aufnimmt, die sich auf andere Weise nur schwer von den Alloxurbasen abtrennen lassen.

Das Hypoxanthin brachten wir als Hypoxanthinnitrat zur Wägung. Die Ausbeute daran betrug 1,1 g. Zur Analyse führten wir es in das Pikrat über; sie ergab folgende Werte:

I. Für lufttrockenes Hypoxanthin-pikrat ($C_5H_4N_4O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$):

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	4,7 %	4,7 %

II. Für wasserfreies Hypoxanthin-pikrat ($C_5H_4N_4O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$):

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	36,1 %	36,4 %
Wasserstoff	1,9 „	2,3 „

Fällung II ist noch nicht ganz aufgeteilt worden. Wir werden darüber später berichten.

Fällung III bestand wie in unserem ersten Versuch fast ganz aus rechtsdrehendem Arginin.

Die durch Silber nichtfällbaren Basen führten wir nach Entfernung des Silbers etc. durch Phosphorwolframsäure wieder in die Wolframate und weiter in die kohlensauen Basen über. Wir dampften diese Lösung zum Sirup ab und schieden dann mit Hilfe von alkoholischer Pikrinsäurelösung daraus die in Alkohol schwer löslichen Pikrate ab. Diese wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

²⁾ Wir verwendeten zu unseren Versuchen ausschließlich nach der ausgezeichneten Vorschrift Drechsel's dargestellte Phosphorwolframsäure.

³⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1898, 26, 273.

Verarbeitung der in Alkohol unlöslichen Pikrate. Die Pikrate waren nicht einheitlich. Sie bestanden allerdings der Hauptsache nach aus Lysinpikrat, aber daneben fanden sich auch immer Pikrate, die im Gegensatz zum Lysinpikrat in Wasser leicht löslich waren. Um sie zu trennen, wurden die Pikrate aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ihre Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt; sie ließ beim Erkalten die Reste des Lysinpikrates bis auf Spuren auskrystallisieren, während die übrigen auch in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Pikrate sich nicht abschieden.

Nach der Auskrystallisation des Lysinpikrates, von dem 63 g gewonnen wurden, vereinigten wir die mit Pikrinsäurelösung zunächst ausgefällt, in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslichen Pikrate mit dem durch alkoholische Pikrinsäure überhaupt nicht fällbaren Basenrest.

Aus den vereinigten beiden Lösungen verjagten wir auf dem Wasserbade den Alkohol, nahmen den Rückstand mit Wasser auf, säuerten ihn mit Salzsäure stark an und filtrierten die in Freiheit gesetzte, krystallinisch ausfallende Pikrinsäure ab. Aus dem Filtrat entfernten wir den Rest der Pikrinsäure durch Äther. Danach engten wir es zum Sirup ein, den wir 24 Stunden in der Kälte stehen ließen. Nach dieser Zeit hatten sich reichlich Krystalle abgeschieden. Dieselben ließen sich ohne Schwierigkeit durch Alkohol von der anhaftenden Mutterlauge abtrennen, denn sie waren in kaltem, absolutem Alkohol nur wenig löslich, während die Mutterlauge davon leicht und schnell aufgenommen wurde. Die Krystalle wurden abgesaugt und auf dem Filter mit absolutem Alkohol weiß gewaschen. Sie bestanden aus reinem Betainchlorid; die Ausbeute daran betrug 15 g. Weitere 3 g Betainchlorid gewannen wir aus einer anderen Fraktion, so daß die Gesamtausbeute an dieser Substanz nicht weniger als 18 g betrug. Um zu sehen, ob vielleicht noch eine andere verwandte Base dem Betainchlorid beigemischt war, haben wir einen Teil desselben fraktioniert mit Goldchlorid ausgefällt und die einzelnen Fraktionen analysiert. Wir lassen die Analysen hier folgen:

III. Für Betaingoldchlorid ($C_5H_{11}NO_2$)HCl. $AlCl_3$:

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	13,1	13,6	13,6
Wasserstoff	2,7	3,1	3,1
Gold	43,1	43,1	43,1

Der Schmelzpunkt dieses Betaingoldchlorides lag bei $224^{\circ}C$ ¹⁾. Auch der Schmelzpunkt des Chlorids entsprach dem verlangten; es schmolz nämlich bei $228^{\circ}C$, während von Jahns²⁾ der Schmelzpunkt des Betainchlorids mit $227-228^{\circ}C$ angegeben wird.

Das Betain ist häufig in Pflanzenextrakten gefunden worden. Dagegen hat es bisher unseres Wissens nur noch Brieger in tierischen Extrakten, nämlich im wässerigen Auszug der Miesmuschel nachweisen können. Wir enthalten uns bis zum Abschluß unserer Untersuchungen, auf die naheliegenden Spekulationen einzugehen, die eine Erklärung unserer auffälligen Beobachtung geben können.

Auch diese Arbeit ist von uns mit Hilfe der uns aus der Gräfin Bose-Stiftung gewährten Mittel ausgeführt worden.

¹⁾ E. Schmidt, Lehrbuch der pharmac. Chemie II, 1, S. 413, gibt für Betaingoldchlorid den Schmelzpunkt 224° an.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1893, 26, 1493.

Analytische Belege.

- Zu I: 0,1655 g lufttrockene Substanz gaben, bei 120° getrocknet, 0,0077 g H₂O.
Zu II: 0,1491 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,1988 g CO₂ und 0,0310 g H₂O.
Zu III: 0,0933 g Substanz gaben 0,0402 g Gold.
0,1283 g Substanz gaben 0,0638 g CO₂ und 0,0352 g H₂O.
0,1010 g Substanz gaben 0,0435 g Gold.
0,1586 g Substanz gaben 0,0788 g CO₂ und 0,0442 g H₂O.

7. März 1907.

Über Krabben-Extrakt. III.

Von

D. Ackermann und Fr. Kutscher.

Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Marburg.

Bei unseren Untersuchungen über die basischen Bestandteile des Krabbenextraktes waren wir auf einige Verbindungen gestoßen, deren Lösungen sich nur langsam und vorsichtig eindampfen ließen. Wir werden demnächst in dieser Zeitschrift darüber berichten.

Dadurch hatte dieser Teil unserer Untersuchungen einen längeren Aufschub erfahren, den wir dazu benutzten, den nichtbasischen, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Rest des Krabbenextraktes uns etwas näher anzusehen. Wir befreiten ihn in bekannter Weise durch Barythydrat von überschüssiger Phosphorwolframsäure und Schwefelsäure, engten ihn auf etwa 1,5 l ein, säuerten ihn stark mit Schwefelsäure an, beseitigten das ausgefallene Baryumsulfat und erschöpften ihn in dem von Steudel und Kutscher¹⁾ angegebenen Extraktionsapparat mit Äther.

Der Äther nahm eine Säure auf, die nach dem Verdunsten des Äthers als nicht krystallisierender Sirup zurückblieb, der die qualitativen Milchsäure-Reaktionen in ausgesprochener Weise gab. Wir nahmen deshalb die Säure mit Wasser auf, kochten sie mit überschüssigem Zinkoxyd und ließen das Zinksalz auskrystallisieren. Demselben hafteten zunächst noch einige Verunreinigungen an, die sich durch absoluten Alkohol entfernen ließen. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Wasser war das Zinksalz rein. Es bestand, wie die Analyse zeigte, aus „Fleischmilchsaurem Zink“.

I. Für lufttrockenes Zinklaktat $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	12,9 %	12,7 %

II. Für wasserfreies Zinklaktat $(C_3H_5O_3)_2Zn$:

	Berechnet	Gefunden
Zink	26,9 %	27,0 %

Die Mutterlaugen vom paramilchsaurem Zink haben wir auf Bernsteinsäure untersucht. Die Bernsteinsäure fehlte vollkommen. Es kann dies als ein Zeichen für die Güte des untersuchten Extraktes gelten; denn tadelloses Fleisch ist frei von Bernsteinsäure, die sich erst mit beginnender Fleischverderbnis einstellt²⁾.

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1903, **39**, 473.

²⁾ Siehe hierzu die Arbeiten von E. Salkowski (Zeitschr. klin. Med. 1890, **17**, Suppl. S. 77), Blumenthal (Virchow's Archiv 1894, **137**, 539) und H. Wolf (Hofmeister's Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 1904, **4**, 254).