

Über Krabben-Extrakt. I.

Von

D. Ackermann und Fr. Kutscher.

Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Marburg.

Vor einiger Zeit sind von Kutscher¹⁾ Methoden beschrieben worden, die gestatten, den von einer englischen Aktiengesellschaft unter dem Namen „Extractum carnis Liebig“ vertriebenen Fleischextrakt weiter in seine Bestandteile aufzulösen, als es bisher möglich gewesen ist. Es ließen sich daraus eine Reihe wohlcharakterisierter, krystallinischer Körper gewinnen, die zum Teil bis dahin überhaupt unbekannt waren. Das Extractum carnis Liebig wird nach den Angaben der es verkaufenden Aktiengesellschaft aus Rindfleisch dargestellt.

Nun sind im Handel als Genußmittel tierischer Herkunft auch Extrakte aus dem Fleisch niederer Tiere zu haben. Die genaue Kenntnis von der Zusammensetzung derartiger aus den Muskeln hoch- und tiefstehender Tiere gewonnenen Extrakte ist für die Muskelphysiologie vom größten Interesse. Wir glauben aber auch, der Nahrungsmittelchemiker kann sich ihrer nicht gut entziehen, denn er hat ja schließlich die Begutachtung der Extrakte als Genußmittel auszuführen. Er soll sagen, ob die im Handel käuflichen Marken tadellos und preiswert oder schlecht und minderwertig sind; man kann aber natürlich nur begutachten, was man kennt.

Aus diesem Grunde haben wir auf die Extrakte, die aus dem Fleisch von Crustaceen dargestellt sein sollen und im Handel unter dem Namen Krebsextrakt, Krebsbutter, Krabbenextrakt etc. erscheinen, die Methoden angewandt, die sich zur Aufteilung von Liebig's Fleischextrakt brauchbar erwiesen. Es zeigte sich dabei sofort, daß die meisten Handelsmarken der Hauptsache nach aus Fett und wenig wasserlöslichen Extraktstoffen bestanden. Das Fett enthielt einen roten, in Äther löslichen Farbstoff, den man ihm durch Wasser nicht entziehen konnte und war wahrscheinlich vorher benutzt worden, um gekochten, leeren Krebspanzern den roten Farbstoff zu nehmen. Farbstoff und Fett entstammen dabei nicht einmal der gleichen Tierklasse, denn nur der Farbstoff läßt sich bekanntlich auf Crustaceen zurückführen, das Fett dagegen ist anderer Herkunft. Derartige Extrakte lohnen nicht die Mühe und das Geld, das man an sie wendet.

Nach einigem Suchen konnten wir aber doch eine Handelsmarke ausfindig machen, die ausgezeichnet nach Krebsen roch und schmeckte, frei von Fett war und aus wasserlöslichen Extraktstoffen bestand. Die Firma bezeichnet ihr Erzeugnis als Krabben-Extrakt. Es ist nach ihren Angaben eine eingedickte Fleischbrühe aus frischem Krabbenfleisch. Dieser Krabbenextrakt wäre demnach in ganz ähnlicher Weise dargestellt, wie der Fleischextrakt des Handels. Seine nähere Untersuchung lieferte sehr merkwürdige Ergebnisse. Über einen Teil, derselben berichten wir im nachfolgenden.

Wir haben von diesem Extrakt 250 g verarbeitet. Löste man etwas davon in Wasser, so fiel zunächst die prachtvolle, orangerote Färbung der Lösung auf. Die-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 528 und 1906, 11, 582.

selbe wurde durch einen besonderen Farbstoff bedingt. Der Farbstoff war in Wasser in allen Verhältnissen löslich und ließ sich dem Wasser durch Äther nicht entziehen. Brachte man eine wässrige Lösung von stärkerer Konzentration vor das Spektroskop, so blieben nur Rot, Gelb und ein Teil des Grün sichtbar, der ganze Rest des Spektrums wurde ausgelöscht. Verdünnte man die Lösung stark, dann erschien ein Absorptionsband, das das Ende vom Grün und den Anfang vom Blau umfaßte. Das Absorptionsband war nicht ganz scharf begrenzt und nicht sehr dunkel. Ein weiteres Absorptionsband ließ sich nicht nachweisen. Mit Hilfe des Spektrums konnte man zeigen, daß der Farbstoff recht widerstandsfähig war. Durch Kochen mit Wasser, verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure wurde er nicht verändert. Auch Ammoniak griff ihn nicht an.

Ohne auf diesen Farbstoff weiter Rücksicht zu nehmen, brachten wir 245 g des Krabbenextraktes in 1000 ccm Wasser. Darin löste sich die Hauptmasse bald auf, ein Teil aber sammelte sich nach einiger Zeit als rötliches, feinkörniges Sediment am Boden des Gefäßes. Von dem Sediment gossen wir die Flüssigkeit ab, wuschen es zweimal auf der Zentrifuge mit etwas Wasser aus und verarbeiteten es dann in folgender Weise:

Verarbeitung des Sedimentes.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des Sedimentes waren uns neben amorphen Massen zahlreiche garbenartig angeordnete Nadeln aufgefallen, die sehr an Tyrosin in ihrem Aussehen erinnerten. Um sie zu isolieren, nahmen wir deshalb das Sediment mit heißem verdünntem Ammoniak auf, fügten der ammoniakalischen Lösung Tierkohle zu und gaben noch, um eine glatte Filtration zu ermöglichen, tropfenweise Bleizucker hinein, bis ein gutflockender Niederschlag sich zu bilden begann. Nun wurde die siedend heiße Lösung filtriert, im Filtrat das Blei durch einige Tropfen Ammonsulfid beseitigt, das Filtrat vom Bleisulfid stark eingeeengt und mit Essigsäure übersäuert. Schon vor dem Ansäuern der Flüssigkeit hatte darin eine reichliche Krystallisation von Tyrosin eingesetzt, die sich nach Zugabe der Essigsäure noch vermehrte. Durch seine Reaktionen, sowie durch die Analyse ließ sich das an dieser Stelle gewonnene Tyrosin leicht identifizieren.

	I. Für Tyrosin ($C_9H_{11}NO_3$)	
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	59,6 %	60,1 %
Wasserstoff	6,1 „	6,3 „

Verarbeitung der Lösung.

Die Lösung wurde mit Wasser auf 2 Liter gebracht und dann dem von Stendel und Kutscher¹⁾ ausgearbeiteten Reinigungsverfahren mit Tannin, Baryt und Blei unterworfen. Sie verhielt sich dabei ganz ähnlich dem Liebig'schen Fleischextrakt; eine nähere Schilderung können wir uns deshalb ersparen. Die nach der Behandlung mit Bleioxyd erhaltene Flüssigkeit dampften wir zum Syrup ein. Aus demselben schieden sich reichlich Krystallmassen ab. Dieselben wurden nach 48 Stunden scharf

¹⁾ Wir verweisen wegen der genauen Schilderung des Verfahrens auf diese Zeitschrift 1905, 10, 528.

abgesaugt. Sie stellten ein Gemenge von Tyrosin und Leucin dar, die nach der Methode von Habermann und Ehrenfeld¹⁾ voneinander getrennt wurden. Auch hier machte die Identifizierung der beiden Körper durch ihre Reaktionen und die Analyse keine Schwierigkeiten. Das Leucin wurde zur Analyse in Leucinkupfer übergeführt; es wurde gefunden:

II.			III.		
Für Tyrosin ($C_9H_{11}NO_3$)			Für Leucinkupfer [$(C_9H_{12}NO_2)_2Cu$]		
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Stickstoff	7,8 %	8,1 %	Stickstoff	8,7 %	8,8 %
			Kupfer	19,6 „	19,6 „

Die ganze Ausbeute an Tyrosin hatte etwa 1,5 g, die an Leucin etwa 8 g betragen.

Die Mutterlauge dieser Krystallisation wurde wieder mit Wasser bis zum Liter verdünnt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt.

Verarbeitung der Phosphorwolframsäure-Fällung.

Die reichliche Fällung wurde abgesaugt, mit 5%-iger Schwefelsäure gewaschen und daraus nach bekannten Methoden die Lösung der kohlensauen Basen dargestellt. Dieselbe wurde auf 500 ccm gebracht, mit Salpetersäure schwach angesäuert, dann mit 20%-iger Silbernitratlösung versetzt. Die entstandene Fällung wollen wir als Fällung I bezeichnen; sie bestand aus Alloxurbasen, ist aber von uns noch nicht ganz aufgeteilt worden.

Das Filtrat von Fällung I erhielt soviel der 20%-igen Silbernitratlösung, bis eine Probe, in gesättigtes Barytwasser gebracht, sofort einen braunen Niederschlag fallen ließ. Dann wurde ihm unter Kontrolle von ammoniakalischer Silberlösung²⁾ solange kaltgesättigtes Barytwasser zugefügt, bis ein Tropfen der gefällten Flüssigkeit mit einem Tropfen ammoniakalischer Silberlösung auf einer Glasplatte zusammengebracht an der Berührungsstelle nur eine schwache Trübung erkennen ließ. Die so erhaltene Fällung wollen wir als Fällung II bezeichnen. Sie ist von uns auch noch nicht näher untersucht worden.

Das Filtrat von Fällung II versetzten wir mit Barytwasser, bis dieses Reagens keine Fällung mehr erzeugte. Wir wollen die dadurch erhaltene neue Silberfällung als Fällung III bezeichnen.

Verarbeitung von Fällung III.

Die Fällung III wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Wasser aufgeschwemmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die weitere Untersuchung der so in Freiheit gesetzten Basen zeigte, daß diese Fraktion bis auf einen kleinen Teil aus typischem, rechtsdrehendem Arginin bestand. Außerdem fand sich darin noch eine geringe Menge einer anderen Base, die aber weder Guanidin noch Methylguanidin war. Zur

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1892, 37, 18.

²⁾ Bezüglich der Darstellung und Anwendung der ammoniakalischen Silberlösung siehe diese Zeitschrift 1905, 10: 528 ff.

Analyse wurde das Arginin in neutrales Argininkupfernitrat übergeführt; es wurden 9 g Argininkupfernitrat erhalten. Die Analyse ergab:

IV. Für $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2$			V. Für $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$		
Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden	
Kupfer	11,9 %	11,8; 11,9; 12,1 %	Wasser	9,2 %	9,1 %

Der durch Silber nicht fällbare Anteil der Basen wurde zunächst durch Salzsäure vom überschüssigen Silber, durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, wieder durch Phosphorwolframsäure niedergeschlagen und von neuem aus den Phosphorwolframatn die kohlensauen Basen dargestellt. Die Lösung derselben wurde zum dünnen Syrup eingengt, der mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung ausgefällt wurde. Die reichliche Fällung wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie bestand aus dem schönen Pikrat des Lysins. Dasselbe explodierte bei 245—246°; auch die Analyse stimmte für Lysinpikrat.

VI. Für Lysinpikrat $[C_6H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH]$		
	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	18,7 %	18,9 %

Das Lysinpikrat führten wir in das Chlorid über; dieses drehte rechts. Die Ausbeute an Lysinpikrat hatte etwa 7 g betragen.

Es haben sich demnach bisher aus den Extraktstoffen des Krabbenextraktes Tyrosin, Leucin, Arginin und Lysin in reichlicher Menge darstellen lassen. Hingegen fehlte das im Muskelextrakt aller höheren Tiere bis hinab zu den Fischen auftretende so charakteristische Kreatin und Kreatinin vollkommen. Umgekehrt scheint in den Muskelextraktstoffen der höheren Tiere, wenigstens des Rindes, das Arginin und Lysin vollkommen zu fehlen; denn es ist Kutscher nie gelungen, trotzdem die Methoden zur Darstellung des Arginins und Lysins einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht haben, diese Basen im Extrakt von Rindermuskeln nachzuweisen. Es scheint nach unseren Ergebnissen fast, als wenn ein Antagonismus zwischen diesen Basen und dem Kreatin und Kreatinin bestände, so daß das Vorkommen der einen das der anderen ausschließt¹⁾.

Analytische Belege.

Zu I.	0,1594 g	Substanz gaben	0,3520 g CO ₂ und 0,0910 g H ₂ O.	
„ II.	0,1470 „	„	10,2 ccm N; t = 14°; B = 745.	
„ III.	0,1402 „	„	0,0344 g CuO	
	0,1345 „	„	10,1 ccm N; t = 15°; B = 753	
„ IV.	0,1312 „	„	0,0194 g CuO	Das zur Kupferbestimmung verwendete Material wurde vor der Analyse zwischen 110 bis 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet
	0,1406 „	„	0,0209 „	
	0,1372 „	„	0,0208 „	
„ V.	0,4178 „	lufttrockene Substanz verlor bei 110—120° C	0,0380 g H ₂ O	
„ VI.	0,1431 „	Substanz gaben	23,4 ccm N; t = 15°; B = 741.	

¹⁾ Siehe allerdings hierzu E. Zunz (Annal. Soc. roy. des Scienc. méd. de Bruxelles 13, fasc. 3).

Dem einen von uns sind Mittel aus der Marburger Stiftung der Gräfin Bose zu Untersuchungen über die Extraktstoffe des Fleisches gewährt worden. Wir haben dieselben auch bei der vorstehenden Arbeit benutzt.

Marburg, den 30. Dezember 1906.

Zum Nachweis von Kokosfett in Butter.

Von

F. v. Morgenstern und W. Wolbring.

Mitteilung aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Rostock.

Wijsman und Reijst haben in dieser Zeitschrift¹⁾ ein Verfahren zum Nachweise von Kokosfett in Butter veröffentlicht, das darauf beruhen soll, daß in reinem Butterfett die Menge der durch Silbernitrat fällbaren flüchtigen Fettsäuren, besonders der Kapryl- und Kapronsäure, in 300 cem eines nach Reichert-Meißl hergestellten Destillates nicht größer ist, wie in 110 cem. Da Wijsman und Reijst ihr Verfahren als durch die Praxis noch nicht erprobt dargestellt und der Nachprüfung empfohlen hatten, so wollen wir in folgendem unsere Ergebnisse bei der Prüfung dieses Verfahrens mitteilen. Bei Ausführung der Untersuchungen wurden die von Wijsman und Reijst gegebenen Vorschriften genau innegehalten.

Untersucht wurde Butter, die aus der Milch von zwei Kühen der Versuchsstation Rostock gewonnen wurde, sowie Butter von hiesigen Molkereien. Zugleich sollte beobachtet werden, inwiefern die Fütterung von Kokoskuchen einen Einfluß auf die nach der fraglichen Methode erhaltenen Ergebnisse ausübt. Zu diesem Zweck erhielt im April 1906 die Kuh I täglich 1500 g Erdnußkuchen, die Kuh II täglich 2000 g Kokoskuchen; als Beifutter wurden beiden Kühen gleiche Mengen Haferstroh, Heu und Kartoffeln gegeben. Juli und August wurde ein Teil des Beifutters durch Grünfütterung (Seradella) ersetzt. Im September 1906 wurde mit der Fütterung gewechselt, es erhielt Kuh I 2000 g Kokoskuchen und Kuh II 1500 g Erdnußkuchen. Im Oktober erhielten beide Kühe halb Kokos- halb Erdnußkuchen, je 1000 g. Die zu untersuchende Milch wurde jedesmal erst am 10. Tage nach Beginn der betreffenden Fütterung entnommen.

Die in einem Zeitraum von 24 Stunden erhaltene Milch wurde nach dem Sauerwerden entrahmt und der Rahm verbuttert. Die Butter wurde teils im reinen Zustande untersucht, teils wurden Mischungen mit Kokosfett hergestellt, die dann in gleicher Weise wie auch das reine Kokosfett nach dem Verfahren von Wijsman und Reijst untersucht wurden.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1906, 11, 267.