

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 265—272

Aufsatzteil

8. Juni 1915

Von den Aufgaben der Biochemie im nächsten Vierteljahrhundert.

Von Dr. F. QUADE, Berlin-Halensee.

(Eingeg. 8./3. 1915.)

Bei den Geisteswissenschaften können wir es häufig beobachten, daß an die Lösung eines viel umstrittenen, doch in seiner tatsächlichen Bedeutung für die Gegenwart untergeordneten Problems eine gewaltige Arbeit gesetzt wird, deren Resultat keinen der aufgewandten Mühe entsprechen den Lohn bringen kann. Auch nicht wenige Vertreter der beschreibenden Naturwissenschaften, Zoologen, Botaniker und Mineralogen vergessen in ihrem auf Ausbau der Systematik gerichteten Bestreben das große Ziel und verwenden Zeit und Können auf Kleinarbeit, die die viel bespottete mancher Philologen und Literaturhistoriker im Werte nicht wesentlich übertrifft.

Biologie, Physik und Chemie boten in der Zeit ihres mächtigen Aufblühens im vorigen Jahrhundert eine solche Fülle fruchtbarster Aufgaben, daß auch weniger originelle Geister dankbare Gegenstände der Bearbeitung fanden. Neuerdings aber treffen wir bei Durchsicht besonders medizinischer und chemischer Zeitschriften auf eine große Menge von Arbeiten, die eine gewisse Unüberlegtheit und Ideenarmut des sonst geschickten, fleißigen und sorgfältig experimentierenden Verfassers verraten.

So liest man in medizinischen Blättern zahlreiche Arbeiten, bei denen Funktionsprüfungen von Organen unternommen sind, die mangels Kenntnis verschiedener mitbestimmender biologischer Faktoren veränderlicher Art kein zuverlässiges Resultat ergeben können, andere, in denen Drogen, Organauszüge, Bakterienemulsionen und Antisera auf ihre therapeutische Wirkung untersucht werden, wobei das Versuchsmaterial aber so unbestimmter Zusammensetzung ist, daß kein einwandfreies Ergebnis erhalten werden kann, andere wieder, in denen reichlich kasuistisches Material zusammengetragen ist, das aber totes Kapital darstellt, so lange eine leitende Idee fehlt.

Die chemischen Arbeiten, bei denen das Mißverhältnis zwischen Mühewaltung und Ergebnis auffällt, bringen wohl an sich ganz exakte Resultate auf gesicherter Grundlage. Aber der Fortschritt, den unsere Erkenntnis dadurch macht, ist fast belanglos. Daß irgend ein künstlicher organischer Körper mit zwei Stickstoffatomen in seinem Ring die manigfachsten, schön krystallisierenden Derivate gibt, oder Vanadin sich mit Schwefel und Phosphor in höchst verschiedenen Gewichtsverhältnissen vereinigen läßt, bringt uns in dem, was für das Wissen von der Natur und für ihre Beherrschung wichtig ist, nur wenig weiter, es sei denn, daß die betreffenden Körper ganz zufällig durch besondere, unerwartete Eigenschaften ausgezeichnet sind. —

Es wäre höchst erfreulich, wenn sich die Kräfte, besonders der wissenschaftlich arbeitenden Physiologen und Chemiker, die ihre Geschicklichkeit an unfruchtbare Themen verschwenden, in Bahnen leiten ließen, die schneller und sicherer zu für den menschlichen Fortschritt wichtigen Ergebnissen führen.

Das weite Gebiet der Biochemie bietet dergleichen dankbare Aufgaben in Fülle. Die möglichst genaue Erforschung der im Organismus vorkommenden chemischen End- und Zwischenprodukte wird speziell den Chemiker, die Untersuchung der biologischen Verhältnisse, ihrer Bildung, Umsetzung und Wirkung auf die Zellen und Organe den Physiologen und Arzt beschäftigen. Letztere müssen, im Bewußtsein, daß nur bei genauer Beschreibung des chemischen Substrates für die Zukunft wertvolles Material gewonnen werden kann, mehr auf Bearbeitung solcher Themen ver-

zichten, wo dieser Grundvoraussetzung biochemischer Forschung nicht zu entsprechen ist.

Im Mittelpunkte aller biologischen Forschung steht das *Eiweißproblem*. Die meisten Aminosäuren, aus denen sich Eiweiß aufbaut, kennen wir. Das Studium ihrer biologischen Umwandlungen hat schon zu wertvollen Resultaten geführt.

Es zeigte sich, daß in Bakterien wie Pilzen (Mutterkorn), aber auch in den Drüsen warmblütiger Tiere Aminosäuren unter Kohlensäureabspaltung in Amine übergeführt werden. Cadaverin und Putrescin aus Lysin und Arginin, die im Mutterkorn wie der Hypophyse gefundenen Basen Imidazolyläthylamin aus Histidin und Oxyphenyläthylamin aus Tyrosin, sowie weitere physiologisch weniger differente Amine aus einbasischer Monoaminosäure gehören zu dieser Gruppe, der noch das sich zweifellos auch von einer Aminosäure mit aromatischem Kern ableitende Adrenalin der Nebenniere anzureihen ist.

Wie das Beispiel des Hordenins lehrt, bilden sich solche Amine auch im keimenden Samen, und es ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß sie bei der Umwandlung von Aminosäuren in Alkalioide Zwischenprodukte sein könnten. Überhaupt verspricht das Studium dieser Amine noch manche Erfolge. Die spezifische Wirkung, die sie auf nervöse Zentren ausüben, könnte z. B. einen Hinweis dafür bilden, daß sich unter den tierischen sowie den Pilz- und Bakterien-giften, deren eingehender Erforschung die Biochemie der Zukunft alle Aufmerksamkeit zuwenden wird, höhermolekulare aminartige Körper befinden. Schon oft ist — darauf sei in diesem Zusammenhang hingewiesen — die Ansicht ausgesprochen worden, daß das Vorhandensein größerer Mengen von Diaminosäuren die Bildung toxischer Produkte aus Eiweiß besonders begünstigt.

Eine zweite biologische Umwandlung der Aminosäuren, ihr von Felix Ehrlisch entdeckter Abbau zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholen durch Hefe, der besonders auf die Aromabildung bei der alkoholischen Gärung ein neues Licht geworfen hat, scheint sich nicht nur auf die den Hefen verwandten Pilze zu beschränken. Wie man in der Rose Phenyläthylalkohol, der jedenfalls aus Phenylalanin stammt, entdeckte, wird man auch in anderen Pflanzen erfolgreich auf entsprechende Alkohole hafnden dürfen.

Dieser, jedenfalls über die Zwischenstufe der Aldehyde erfolgende Abbau führt gelegentlich auch zur Bildung von Säuren, wie z. B. der Bernsteinsäure aus Glutaminsäure bei der Biergärung.

Unter den tierischen Geruchstoffen spielen neben gewissen aus dem Körperfett stammenden niederen und ungesättigten höheren Fettsäuren bzw. den Oxydationsprodukten letzterer die Umwandlungsprodukte, der Aminosäuren eine besondere Rolle. Eine von den bisher angeführten verschiedene Art des Abbaues führt vom Tryptophan zum Skatol und Indol, vom Tyrosin zum Kresol und Phenol. Mercaptan und Schwefelwasserstoff bilden sich aus Cystin, Isocapron- und Isovaleriansäure aus Leucin und Valin. Den Fleischextraktgeruch weist die bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern gewonnene Oxyaminosäurefraktion auf. Berücksichtigt man, daß Hunde nicht nur verschiedene Wildarten, sondern verschiedene Individuen der gleichen Art (z. B. Menschen) nach dem Geruch zu unterscheiden vermögen, muß man annehmen, daß die Zahl der Riechstoffe tierischen Ursprungs, welche, wie riechende Stoffe überhaupt, nur ein relativ niedriges Molekulargewicht haben können, noch recht beträchtlich sein muß.

Gewisse unter ihnen, so das charakteristische Aroma des Eigelbs, der Butter, des Krebsfleisches, haben große technische Bedeutung. Gelänge die Aufklärung ihrer Kon-

stitution und ihre Synthese, könnte man aus geschmacklich minderwertigen Fetten und Eiweißkörpern durch Mischung mit diesen Geschmackstoffen leicht Absatz findende Nahrungsmittel machen. Auch in einer Reihe anderer Delikatessen, in Kaviar und Austern, Trüffeln und Champignons, Gänseleber und Käsen, dürfen wir Eiweißabbauprodukte als Geruchsträger vermuten. Unter den Histidin- und Prolinabkömmlingen wäre noch besonders nach tierischen Geruchstoffen zu suchen.

Das Tyrosin, dessen Zusammenhang mit der bei der Alkaptonurie gebildeten Homogentisinsäure sicher gestellt ist, das Tryptophan, die Stammsubstanz des Indigos in den Pflanzen und des Dibromindigos in der Purpurschnecke, das Prolin, das in naher Beziehung zum Hämatin und Chlorophyll stehen dürfte, sind, wie diese wenigen Beispiele beweisen, imstande, *farbig* Abkömmlinge zu liefern. Man wird dem Studium der tierischen Pigmente, die wohl meist zu einer oder mehreren der genannten Aminosäuren in Beziehung stehen, künftig erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken haben; denn kennt man erst den chemischen Bau der verschiedenen gefärbten Pigmente von Augen, Haaren, Federn usw., wird man die verschiedenen bei Rassenkreuzungen beobachteten Tatsachen besser erklären können.

Die Umwandlung des Tryptophans zur Kynurensäure im Hundeorganismus läßt vermuten, daß auch in Pflanzen chinolinkernhaltige Stoffe, z. B. manche Alkaloide aus Tryptophan entstanden sein können; ein ähnlicher Weg führt vielleicht vom Prolin zu Pyridinderivaten.

Für den Biochemiker gibt es hier allenthalben noch interessante Einzelfragen zu lösen. Ein genereller Fortschritt, der uns dem Ziele, die Konstitution des Eiweißes aufzuklären, näher bringt, könnte aber nur dadurch erreicht werden, daß höhere Abbauprodukte aus Eiweiß rein dargestellt und nach analytischer Durchforschung synthetisiert werden.

Die bisher angewandten chemischen Methoden sind so umständlich, daß die Reindarstellung, Konstitutionsermittlung und spätere Synthese eines einzigen Tetrapeptids einen Forscher schon jahrelang beschäftigen müßte. Nachdem Bourquelot und Hérissey in der synthetischen Darstellung von Glucosiden mit Hilfe von Fermenten so schöne Erfolge erzielt haben, müßte die Arbeit der Biochemiker sich besonders darauf richten, aus aktiven Aminosäuren fermentativ Peptide aufzubauen. Es scheinen solche künstlichen Synthesen nur bei möglichstem Ausschluß von Wasser zu gelingen. Vielleicht erweisen sich Formamid oder verwandte Stoffe als Medien, in denen sich Umsetzungen zwischen Aminosäuren und Peptidasen usw. vollziehen würden. Das Ideal wäre natürlich, wenn es gelänge, die Bedingungen nachzumachen, unter denen der lebende Organismus seine Eiweißsynthesen vollzieht. Sie müssen mit der besonderen Gleichgewichtslage, in der sich Bildung und Verbrauch bei Lebzeiten befinden, in Zusammenhang stehen. Nach dem Tode setzen bekanntlich bald autolytische, also abbauende Vorgänge ein.

Rein chemisch dürften vielleicht Erfolge zu erzielen sein, wenn man einmal die Eiweißkörper oder ihre Abbauprodukte eingehender darauf untersucht, ob in ihnen gewisse sonst mit geeigneten Reagenzien in Reaktion tretende Gruppen noch nachzuweisen sind. Ist dies nicht der Fall, wäre die Frage, ob sie gebunden oder maskiert sind.

Zu den hierfür in Betracht kommenden Gruppierungen gehört die SH-Gruppe des Cystins, die, wie die Schwefelbleiprobe beweist, bei vielen Eiweißkörpern, zum Teil wenigstens, nicht festgelegt zu sein scheint, die NH₂-Gruppe des Lysins, der Stickstoff im Ringe von Histidin, Prolin und Tryptophan, die OH-Gruppe im Oxyprolin, Serin und Tyrosin, die zweite Carboxylgruppe in der Asparagin- und Glutaminsäure. Kontrollierende Untersuchungen an synthetischen Peptiden, die Aminosäuren dieser Art enthalten und Versuche, ob Fermente Bindungen, die man künstlich, etwa zwischen der OH-Gruppe des Tyrosins oder der NH₂-Gruppe des Lysins einerseits und der nicht in α -Stellung zur Aminogruppe befindlichen Carboxylgruppe der Asparagin- oder Glutaminsäure andererseits geschaffen hat, aufzuspalten vermögen, müssen darüber aufklären, wie weit in eiweißartigen Komplexen die Reaktionen solcher Gruppen, selbst wenn sie frei sind, verdeckt sein können, und welche

Gruppen man auf Grund positiver Fermentspaltungen im Eiweiß vermuten darf. Vielleicht spaltet Pepsin vorzugsweise solche nicht peptidartigen Bindungen.

So schwierig dergleichen Untersuchungen sein mögen, jedes Resultat gibt eine Basis, auf der sich neue Fortschritte aufbauen können. Ist doch der stufenweise Abbau nativen Eiweißes ein Vorgang, der auch pathologisch von allergrößter Bedeutung ist.

Abderhalden hat seine berühmten und resultatreichen Untersuchungen von den Abwehrfermenten nur auf den durch Emil Fischer gegebenen Grundlagen über die allgemeinen Konstitutionsverhältnisse der Eiweißkörper aufbauen können.

Die Lehre von malignen Geschwülsten kann man vielleicht auf eine exaktere Basis stellen, wenn eine bessere Kenntnis der Proteine die atypischen Fermentvorgänge bei Geschwulstwachstum verstehen läßt. Das gleiche gilt für die Erklärung der mannigfaltigen anaphylaktischen Erscheinungen, die sämtlich mit dem Eiweißabbau in Zusammenhang stehen.

In einem Aufsatz über „Biologische Patente“ (Prometheus 24, 249 [1913]) hat Verfasser bereits die Vermutung ausgesprochen, daß die chemisch so unklaren Vorgänge der Antitoxinbildung eher ein fermentativer Vorgang als eine Lösung von im Organismus schon in geringeren Mengen vorhandenen Seitenketten sein dürfe.

Man nimmt im allgemeinen an, daß sich nur gegen stickstoffhaltige, eiweißverwandte Stoffe Antikörper im Organismus bilden. In gewissem Widerspruch dazu steht eine Beobachtung Fausts, daß eine von ihm Ophiotoxin genannte, speziell auf das Zentralnervensystem wirkende Komponente des Giftes der Brillenschlange, gegen das bekanntlich Calmette in Lille ein Antiserum herstellen konnte, stickstofffrei ist. Da dieses Ophiotoxin aber erst in Kombination mit einer Albumose volle Wirksamkeit entfalten soll, wird vielleicht das Antiserum die haptophore Gruppe der Albumose absättigen, womit dem Prinzip, daß das Antigen ein stickstoffhaltiger Stoff sein muß, entsprochen würde.

In der Aufklärung dieser Verhältnisse werden wir von der Biochemie der nächsten Jahrzehnte die besten Resultate zu erwarten haben, wenn sie es sich zum Grundsatz macht, als Antigene möglichst gut definierte Stoffe zu wählen. Inwieweit Fermente als Antigene wirken, wird um so einwandfreier festgestellt werden können, je reinere Fermentlösungen Verwendung finden.

Die bisher mit so geringem Erfolg durchgeföhrten Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Fermente werden vermutlich mit neuen Methoden angepackt werden müssen. Vielleicht gelingt die Befreiung der Fermentlösungen von Begleitstoffen wie Eiweißkörpern, Pflanzengummi usw. auf die Weise, daß man sie mit großen Mengen der niedrig molekularen Stoffe versetzt, die bei ihrer Spaltung entstehen und bekanntlich Ferment binden, also Trypsinlösungen etwa mit Leucin, Invertin und Emulsinlösungen mit Glucose, und darauf die Begleitstoffe ausfällt, wobei nur Spuren des Fermentes mit niedrigeren werden dürften. Durch Dialyse wäre sodann eine reine Lösung des Fermentes zu gewinnen. Ob es durch intramolekulare Umlagerungen mangels eines Schutzkolloids bei der Dialyse unwirksam wird, ist bei Verfolgung des Ziels, zunächst einmal eine Zusammensetzung im allgemeinen kennen zu lernen, belanglos.

Ein weiterer, gelegentlich schon beschrittener Weg, hinter die Geheimnisse des chemischen Aufbaues der einzelnen Fermentklassen zu kommen, ist der, zu prüfen, ob sie selbst durch proteolytische oder diastatische Fermente verändert werden. Dabei ist aber peinlich auf die Wasserstoffionenkonzentration zu achten. Die meisten bisherigen Arbeiten berücksichtigen diese von Michaelis und Ronan als grundlegend erkannten Verhältnisse zu wenig.

Bei allen bisher gestreiften Problemen bestand ein Zusammenhang mit der Eiweißchemie. Wir dürfen uns nicht verhehlen, daß das kommende Vierteljahrhundert noch im wesentlichen Pionierarbeiten leisten muß, und daß viele Menschenalter vergehen werden, bis in die chemischen Funktionen des Protoplasmas der letzte, Menschen überhaupt mögliche Einblick gewonnen ist.

Auf den nun zu berührenden Gebieten winken baldige abschließende Erfolge.

Chlorophyll und Hämatin sind Körper, deren Reindarstellung in größerer Menge, und deren stufenweiser Abbau genau beschrieben ist, und deren Synthese bei den rapiden Fortschritten der Chemie der Pyrrolide in absehbarer Zeit gelingen wird. Dann werden auch Bilirubin und verwandte Gallen- und Harnfarbstoffe aufgeklärt werden.

Ziemlich hilflos stehen wir noch der Aufgabe gegenüber, die Konstitution hochmolekularer Körper mit verzweigten Ketten oder hydroaromatischen Ringsystemen abzuleiten oder gar solche Körper synthetisch aufzubauen. Dieser Mangel unserer Methoden läßt uns über die Konstitution des Phytols aus Chlorophyll, des Carotins und Xanthophylls, des Cholesterins und der zahlreichen pflanzlichen Sterine, der Gallensäuren und der hydroaromatischen Systeme in Alkaloiden, z. B. Morphium, nur unsichere Vermutungen hegen.

Auch die Harzsäuren, wie Abietin- und Pimarsäure, bereiten aus besagtem Grunde dem Konstitutionsbeweis Schwierigkeiten. Neue Wege des Abbaus und der Synthese werden aber wohl baldigst gefunden werden — man denke an die durch die Hydrogenisation nach Paal und Willstätter angebahnten synthetischen Fortschritte — die Licht in dieses dunkle Gebiet tragen können.

Die nahverwandte Terpenchemie kommt stetig vorwärts. Bald werden die Sesquiterpene und Polyterpene wie der Kautschuk klar in ihrem Aufbau erkannt sein, desgleichen auch seltener Naturstoffe, wie die offenbar hydroaromatischen Ketone aus Moschus und Zibeth.

Das weite Gebiet der Gerb- und Flechtenstoffe haben Emil Fischer grundlegende Depsidsynthesen und Tanninforschungen erschlossen.

Die Bitterstoffe, unter denen sich in älteren Lehrbüchern noch die heterogensten Organismenprodukte vereint fanden, sind jetzt besser gesichtet. Die Bitterstoffe der Galle gehören zu den dem Cholesterin verwandten Körpern, die des Hopfens zu den Terpenen und Harzen, die mancher Samen, wie der Lupine, zu den Alkaloiden. Andere Bitterstoffe, wie das Bitter des Kakaosamens, stehen offenbar den Gerbstoffen nahe, die meisten aber gehören der Klasse der Glucoside an.

Verbindungen von Zuckern mit anderen Stoffen sind im Organismenreich außerordentlich weit verbreitet. In den Tanninen, der Nucleinsäure, auch wohl einigen Lipoiden haben Säuregruppen eine oder mehrere Hydroxylgruppen des Zuckers verestert, in den Glucosiden dagegen sind alkoholische oder Phenolhydroxylgruppen mit dem Zucker äther- bzw. acetalartig verbunden.

Die Aufklärung der Konstitution der meist der aromatischen Reihe angehörigen, nicht zuckerartigen Glucosidkomponente gelingt heute bei dem hohen Stande der Chemie der aromatischen Reihe fast stets einem geschickten und ausdauernden Forscher. Da zudem die Methode der fermentativen Synthese hier wohl ausgearbeitet ist, dürfen wir von der Zukunft die künstliche Darstellung zahlreicher Bitterstoffe des Pflanzenreiches, sowie anderer Glucoside erwarten.

Gesichert ist ferner nach Kostaneckis Arbeiten über die Chromone und Flavone und Willstätters über die gleichfalls zu den Glucosiden gehörenden Anthocyane die definitive Synthese aller der mannigfaltigen pflanzlichen Farbstoffe mit sauerstoffhaltigen Ringsystemen. Auch Lücken, welche noch in der Aufklärung anderer Farbstoffe des Pflanzenreiches bestehen — es sind nur wenige —, wird die biochemische Forschung bald schließen und dann daran gehen können, die Bildung und Veränderung dieser interessanten Produkte im Laufe der pflanzlichen Entwicklung, sowie bei Kreuzungen zu verfolgen.

Die von Kober besondere bearbeitete, gleichfalls den Glucosiden angehörige Gruppe der Saponine verdiente genauere Durchforschung. Ihre auffallende Giftigkeit für Fische, ihre hämolytische Wirksamkeit, ihre von Faust vermutete Beziehung zu dem Ophiotoxin der Cobra, verleiht ihnen besonderes biologisches Interesse.

Glucoside sind in gewissem Sinne auch die Biosen, Triosen und hochmolekularen Kohlenhydrate, wie Stärke und Cellulose. Hoffentlich gelingt die Synthese von Rohr- und Milchzucker in nächster Zeit. Die Darstellung krystallisierter

Dextre durch Pringsheim verspricht, Licht in die Bindungsart der Glucosemoleküle auch in der Stärke zu bringen. In der Cellulose und mutmaßlich auch in den fermentativen Angriffen nur schwer zugängigen Pentosanen und Hexosanen der pflanzlichen Zellwand gibt es offenbar noch andere Verkettungen der Biosenmoleküle als die von den Glucosiden her bekannte.

Aus Material, das reich an sog. Ligninstoffen ist, gewinnt man Methylalkohol (Holzgeist), woraus man den Schluß gezogen hat, daß Lignin Methoxylgruppen enthält. Ob Lignine und die gleichfalls noch höchst problematischen Phlobaphene Benzolderivate bzw. Verbindungen mehrwertiger Phenole mit Kohlenhydraten sind, oder vielleicht auch Körper enthalten, wie sie sich bei dem von vielen vermuteten, aber noch nicht experimentell geglückten Ringschluß von Hexosen zu Sechsringen zunächst bilden, müßte eingehend bearbeitet werden.

Die Tatsache, daß Glucose bzw. Stärke das erste Assimilationsprodukt der Pflanze ist, legt die Vermutung nahe, daß man von ihr aus zu den mannigfachsten anderen Stoffen, so zu Glycerin, mehrbasischen Pflanzensäuren, auch wohl Fett- und Aminosäuren gelangen kann. Analytische ev. mikrochemische pflanzenphysiologische Forschungen der Folgezeit müssen Klarheit darüber schaffen, ob tatsächlich alle diese Körper erst aus Zucker oder, was von vielen Autoren für wahrscheinlicher gehalten wird, aus dem ersten Reduktionsprodukt der Kohlensäure, etwa dem Glykolaldehyd, gebildet werden.

Unter allen Umständen dürften noch viele wertvolle Resultate erhalten werden, wenn man die Kohlenhydrate den mannigfachsten Reaktionsbedingungen unterwirft und mit anderen in der Natur angetroffenen Stoffen zu kondensieren versucht.

Bei der Caramelisierung von Malzzucker gewann Felix Ehrlisch einen tiefschwarzen, sauerstoffhaltigen Ring, das Maltol, über dessen Konstitution bisher nichts genaueres verlautete. Bei der Humusbildung, Vertorfung und Verkohlung dürften gerade die Kohlenhydrate in erster Linie chemische Umwandlungen erleiden, die noch klarzustellen wären.

Mit einigen Aminosäuren geben Kohlenhydrate bei gemeinsamem Erhitzen Kondensationsprodukte von dunkler Färbung und dem bekannten Geschmack des Malzes, das entsprechend seiner Herstellung durch Röstung gekeimter, Aminosäuren wie Maltose enthaltender Gerste, mithin derartigen Stoffen seinen Geschmack verdankt.

Gewisse Pentosen und Hexosen geben mit Säuren erhitzt bekanntlich Furfurol bzw. Methylfurfurol, Stoffe, die sich durch Erhitzen in Gegenwart von Ammoniumverbindungen in Pyrrol und vielleicht auch Pyridinderivate überführen lassen. Auf pyrogenem Wege entsteht, wahrscheinlich aus Furfurol oder einem Homologen des Maltols durch Kondensation mit Aminosäuren ein als Pyridinderivat festgestellter wichtiger Aromastoff des gebrannten Kaffees.

Was der Chemiker oft nur durch heftige Eingriffe erreicht, vollbringt die Pflanze bei gewöhnlicher Temperatur durch Fermentreaktionen. In ähnlicher Weise, wie eben angedeutet, könnte also die Pflanze von den Zuckern zu den Pyrrol- und Indol- und von diesen aus direkt oder zu Pyridin bzw. Chinolinderivaten gelangen, was für die Eiweißsynthesen, wie die des Chlorophylls und zahlreicher Alkalioide von Interesse wäre.

Daß die Erforschung der Alkalioide stete Fortschritte machen wird, ist sicher; vielleicht könnte man Aufschlüsse über ihre Struktur erhalten, wenn man ihrer Genese in der Pflanze noch größere Aufmerksamkeit zuwenden würde. Mit gleicher Sicherheit dürfen wir den fortschreitenden Ausbau der Purinkörperchemie erwarten. Nachdem die Konstitution der Nucleinsäuren im wesentlichen analytisch klar gestellt ist, ist ihre synthetische Gewinnung in greifbare Nähe gerückt, um so mehr, als bereits Emil Fischer eine Theophyllin, Glucose und Phosphorsäure enthaltende Verbindung aufbauen konnte. Die stickstoffhaltigen, phosphorfreien Vitamine, deren Fehlen in der Nahrung zu Skorbut, Polyneuritis, vielleicht auch Beriberi und Rachitis führt, dürften den Purinen nahe stehen und, da es sich nur um kleine Moleküle handelt, wohl bald eingehend bekannt werden.

Auch die Konstitutionsaufklärung und Synthese von Kephalin, Cuorin und anderen Phosphatiden, sowie von den phosphorfreien Lipoiden, z. B. Cerebron, ist in naher Zukunft zu erwarten.

Des Physiologen harrt die interessante Aufgabe, zu untersuchen, wie weit die quantitative und qualitative Verschiedenheit der Lipoide in einer Zelle, einem Gewebe oder Organ seinen physikalischen Charakter, seine Empfindlichkeit gegen lipoidlösliche Stoffe, wie Anästhetica und freie Alkaloide, gegen Hämolysegifte u. a. beeinflußt. Vergleichende physiologische Untersuchungen bei verschiedenen Tierarten — welche Fülle interessanter Probleme bietet überhaupt noch die vergleichende Physiologie! — könnten beispielsweise die verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Tierarten gegen Nerven- und Blutgifte erklären. Es würde zu weit führen, die zahllosen Einzelprobleme zu erörtern, deren Lösung wir von dem nächsten Vierteljahrhundert biochemischer Forschung noch erwarten dürfen.

Je kleiner das Molekül des unbekannten Stoffes, je größer die für Untersuchungen zur Verfügung stehenden Mengen, desto bestimmter die Hoffnung auf baldige Aufklärung seiner Konstitution.

Da sich die Drüsensekretionsprodukte als ziemlich einfach erwiesen haben, ist nicht unwahrscheinlich, daß auch aus Schilddrüse, Ovarien und Hoden die Isolierung der spezifischen, bald Herzschlag und Hirnfunktion beeinflussenden, bald Verbrennungsintensität und Fettansatz regulierenden, bald das Wachstum bestimmter Organe spezifisch anregenden Stoffe und ihre Konstitutionsaufklärung gelingen wird.

Werden die Moleküle größer, lassen uns unsere Methoden noch vielfach im Stich. Ausbildung neuer Methoden muß hier den Fortschritt bringen. Als solche könnten Synthesen durch Fermente unter möglichstem Wasserausschluß, Modifikation des fermentativen Abbaues durch Festlegung von Gruppen, die sonst dem Fermente Angriffspunkte bieten, Bildung gesättigter Ringsysteme aus aliphatischen Verbindungen u. dgl. in Betracht kommen.

Als Lohn solcher Vorarbeiten locken tiefere Einblicke in den Aufbau des Eiweißes, in den Gang seiner Synthese bei Pflanzen und Tieren, in den stofflichen Charakter von Fermenten und Toxinen, in den Mechanismus der Antitoxinbildung, des Wachstums der Geschwülste, der Zuckerbrennung und Harnsäurebildung und damit in die Ursachen von Immunität und Anaphylaxieerkrankungen, von Krebs, Diabetes und Gicht.

Gewiß wird das nächste Vierteljahrhundert nur einen Teil dieser allerschwierigsten und allerwichtigsten biologischen Probleme lösen. An diesen Gegenständen, besonders durch Schaffung exakter chemischer Grundlagen mitzuarbeiten, muß als eine der wüdigsten Aufgaben der Chemiker und Physiologen, die sich der Forschertätigkeit widmen können, gelten.

[A. 32.]

Die Gerbereichemie 1914.

Von Dr. W. FARRION.

(Forts. von S. 259.)

Für die Farbbewertung der Gerbstoffe empfiehlt H. C. Reed³⁶), die erwärmte Lösung mit Hautpulver zu schütteln und rasch abzukühlen; der Farbstoff wird quantitativ aufgenommen, und der Farbton des getrockneten Hautpulvers kann zur Beurteilung dienen.

Der Gerbstoff der Weidenrinde ist nach der Untersuchung von Votoczek und Köhler³⁷) ein Brenzcatechingerbstoff und ein Glucosid. W. Eitner³⁸) bespricht den Gerbstoff „Gaura“, der als braunes Mehl in den Handel kommt. Er ähnelt dem Dividivi und stammt von den Früchten eines Baumes oder Strauches, Paullinia sorbilis, der in Brasilien und Columbien vorkommt. Ferner beschreibt C. Oettinger³⁹) ein in Sibirien schon lange verwendetes und neuerdings auch ausgeführtes Gerbmittel.

³⁶) Collegium 1914, 467; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

³⁷) Collegium 1914, 549; nach: Chem. Listy.

³⁸) Collegium 1914, 459; nach: Der Gerber.

³⁹) Neuere Gerbmaterialeien, Verlag von Franz Deuticke, Berlin und Wien.

rial, die Bodanwurzel, bestehend aus den Wurzelstücken einer ausdauernden Pflanze. Schließlich berichtete R. Lauffmann⁴⁰) über eine ganze Anzahl wenig untersuchter bzw. neuer Gerbmittel.

Bei der quantitative Gerbstoffbestimmung macht die verschiedene Qualität des Hautpulvers immer wieder Schwierigkeiten, so fand Turnbull⁴¹) für einen und denselben Extrakt verschiedene Gerbstoffgehalte, je nachdem er Freibergér oder amerikanisches Hautpulver benutzte. Nach Stiasny⁴²) soll von zwei verschiedenen Hautpulvern, welche beide an Wasser nichts abgeben und eine völlig gerbstofffreie Nichtgerbstofflösung liefern, dasjenige als das bessere betrachtet werden, welches den höheren Gehalt an Nichtgerbstoff ergibt. Empfindlicher als die übliche Gerbstoffreaktion ist die folgende: 3 ccm der Gerbstofflösung, 1 ccm gesättigte Kochsalzlösung, 2 Tropfen 1%ige Metaphosphorsäurelösung, 2 Tropfen einer Lösung von 5% Kochsalz und 5% Gelatine. Auf Grund des Vorstehenden beschloß die englische Sektion⁴³), daß alle ihre Mitglieder dasselbe, und zwar bis auf weiteres das Freiberger Hautpulver verwenden sollen, eine besondere Kommission soll jede neue Sendung prüfen.

Oberrfell und Richeson⁴⁴) extrahierten vegetabilische Gerbstoffe einmal in kupfernen, ein andermal in gläsernen Apparaten und fanden keinerlei Unterschied. F. H. Small⁴⁵) empfiehlt für denselben Zweck einen Apparat aus Alundum. E. Giusiana⁴⁶) vermißt die Bewegung des Extraktionsgutes und schlägt einen walkfaßähnlichen Apparat vor. Carte⁴⁷) fand in Extrakten 4,6—8,2% Unlösliches je nach der Temperatur beim Filtern. Dazu bemerkt Turnbull⁴⁸), daß 17,5° vorgeschrieben sind, und daß ein auf der Filterkerze sich bildender Belag auch Lösliches zurückhalten kann. Payne⁴⁹) weist auf die gerbenden Eigenschaften des Unlöslichen hin (vgl. Moeller 1913).

E. Kohn-Abrust⁵⁰) will aktiviertes Aluminium zur quantitativen Gerbstoffbestimmung verwenden, d. h. Aluminiumblech, welches in eine Sublimatlösung getaucht und dadurch mit einem dünnen Quecksilberüberzug versehen wurde. 100 ccm einer 0,5—1%igen Gerbstofflösung werden durch 1 g aktiviertes Aluminium in 4—5 Stunden ausgefällt, wenn geschüttelt wird, schon in 1 Stunde. R. Kobert⁵¹) hat gezeigt, daß die Gerbstoffe sich auch auf biologischem Wege bestimmen lassen. Sowohl dem Serum, als auch einer Aufschwemmung von Blutkörperchen kommt die Fähigkeit zu, Gerbstoffe aus physiologischer Kochsalzlösung quantitativ zu fällen. Der Prozeß ist eine richtige Agglutination, die Grenze liegt für Tannin bei einer Konzentration von 1 : 25 000. Da Gallussäure usw. nicht agglutinierend wirken, so läßt sich z. B. in Galläpfeln das Tannin bestimmen, indem man sie mit physiologischer Kochsalzlösung auszicht und in diesem Auszug die Grenze der Fällbarkeit bestimmt, ist sie z. B. 1 : 11 000, so beträgt der Tanningehalt 44%. Für die Eichenrindegerbsäure, mit Alkohol ausgezogen, wurde die Verdünnungsgrenze 1 : 20 000 gefunden, Kobert glaubt, daß sich dieses Verhältnis bei der reinen, farblosen Gerbsäure auf 1 : 25 000 erniedrigen würde, und hofft, daß das Agglutinationsverfahren sich bei sämtlichen gerbsäurehaltigen Drogen, Tinkturen und Extrakten zum qualitativen Nachweis und, sobald reine Gerbsäuren vorliegen, auch zur quantitativen Bestimmung eignen werde. W. Appelius⁵²) hat die v. Schrödersche Spindelmethode auf die Bewertung der Birkenrinde übertragen.

⁴⁰) Ledertechn. Rundschau 6, 321 [1914].

⁴¹) Collegium 1914, 2.

⁴²) Collegium 1914, 559.

⁴³) J. Am. Leath. Chem. Assoc. 9, 28 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 327 [1914].

⁴⁴) Collegium 1914, 175; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

⁴⁵) Collegium 1914, 186; nach: Le Cuir.

⁴⁶) Collegium 1914, 2.

⁴⁷) J. Am. Chem. Leath. Chem. Assoc. 9, 260 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 333 [1914].

⁴⁸) Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24, 470 [1914].

⁴⁹) Ledertechn. Rundschau 6, 113 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 559 [1914].