



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ÜBER DIE STICKSTOFFBESTANDTEILE VON PARALITHODES CAMTSCHATICA UND POLYPUS PUNCTATUS
Author(s)	TAKAHASHI, Eiji
Citation	The journal of the College of Agriculture, Tohoku Imperial University, Sapporo, Japan, 6(10), 289-302
Issue Date	1915-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12535
Type	departmental bulletin paper
File Information	6(10)_p289-302.pdf



ÜBER DIE STICKSTOFFBESTANDTEILE VON PARALITHODES CAMTSCHATICA UND POLYPUS PUNCTATUS

VON

Eiji Takahashi, *Nōgakushi*

Die Krabben, welche neuerdings in beträchtlichen Mengen in Blechdosen verlötet aus Japan ausgeführt werden, gehören zur Art *Paralithodes camtschatica*, gemeiniglich in Japan Tarabagani genannt. Sie sind Bewohner der nördlichen Meere, weshalb bis jetzt keine Forschungen mit diesen Spezies im frischen Zustand ausgeführt worden sind.

Über die chemische Beschaffenheit des Krabbenfleisches liegen schon verschiedene Forschungen vor. So berichtet E. Röhrig¹⁾ vom Krabbenextrakt, dass 100 Teile desselben aus 23.98 Teilen Asche; 15.53 Teilen Kochsalz; 0.513 Teilen Stickstoff; 31.75 Teilen Rohprotein und 0.13 Teilen Phosphorsäure bestehen. D. Ackermann und F. Kutscher²⁾ und später H. Barchall³⁾ stellten darüber auch Untersuchungen an. Die ersteren stellten die Anwesenheit von Tyrosin, Leucin, Arginin, Lysin, Hypoxanthin, Betain, Neosin, Pyrimidinmethylchlorat, Phosphorsäure und zwei neulich gefundene Basen: Crangitin sowie Crängonin fest; der letztere bestimmte den Gesamtstickstoff auf 7.7; durch Phosphor-Wolframsäure fällbaren Stickstoff auf 2.7; Aminosäure-Stickstoff auf 0.90 und Ammoniak-Stickstoff auf 0.15 für 100 Teile des Extrakts. U. Suzuki im Verein mit Inouye und Bharatkar⁴⁾ stellten ebenfalls Arginin, Histidin, Leucin, Tyrosin und Alanin fest

1) Zs. Unters. Nahrungsmittel, 12 (1906) p. 559.

2) Ibid. 13 (1907) I pp. 180-184, 610-614, II pp. 687-991.

3) Jahresb. f. Tierchemie 1910. p. 482.

4) Jour. Tokyo Chem. Soc. 31 (1909) p. 584.

und fanden überdies eine neue Base-Kanirin; die aus einer grossen Krabbenart gewonnen wurde, welche in der Provinz Echizen zuhause ist. Vor kurzem stellten auch Y. Okuda und H. Matsui¹⁾ über die Beschaffenheit von konserviertem Tarabaganiflesh Forschungen an und kamen zu dem Ergebnis, dass das Krabbenfleisch im Vergleich mit andern Fleischarten, mehr Nicht-eiweiss-Stickstoff und Schwefel enthält; und dass es durch Selbstverdauung, sowie bakterielle Wirkungen sich leicht basisch verändert und zu gleicher Zeit flüchtige Schwefelverbindungen auftreten lässt, wodurch während des Aufbewahrens Schwarzfärbung verursacht wird. H. Matsui sowie K. Nakazawa²⁾ berichten auch über die Bestandteile von Hanasakigani (*Paralithodes brevipes* Brandt) und die chemischen Eigenschaften von Tarabagani in Beziehung zu ihrem Geschlecht. Die obigen Untersuchungen sind meistens mit Extrakt oder konservierten Präparaten durchgeführt worden; ich schätze mich deshalb glücklich, dass es möglich war, hier in Hokkaido die Versuche mit frischem Fleisch von Tarabagani auszuführen.

Die Stickstoffbestandteile der Mollusken sind schon durch U. Suzuki³⁾ und seine Mitarbeiter für einige Arten d. h. Hamaguri, Ika und Austern untersucht und aus diesen die Basen Betain, Taurin, Leucin, Arginin etc. ausgefällt worden. In der vorliegenden Arbeit will ich über die Resultate meiner eigenen Forschungen, welche ich mit einer Tintenschneckenart (*Polypus punctatus* Gabb) angestellt habe, berichten.

1) Jour. Scien. Agric. Soc., Tokyo 122 (1912) pp. 1-32.

2) Report of Fishery Inst. (Depart. agr. & commerce) Tokyo, Vol. 9, No. 5 (1914).

3) Jour. Tokyo Chem. Soc., 30 (1908) pp. 917-967.

I. *Paralithodes camtschatica* (Tarabagani).

Verteilung des Stickstoffes.

2200 gr des frischen Fleisches wurden mit Wasser bei 60° wiederholt extrahiert. Der gereinigte Auszug betrug 6.5 Liter und ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

	In 100 Teilen frischen Fleisches
Gesamt-Stickstoff	2.710
In Wasser löslicher Stickstoff	1.26
Davon entfielen auf	
Eiweiss-Stickstoff	0.308
Ammoniak-Stickstoff	0.021
Durch Phosphor-Wolframsäure fällbaren Stickstoff	0.342
Stickstoff in anderer Form	0.589
In durch Phosphor-Wolframsäure fällbarem Stickstoff:	
Durch Silbernitrat fällbarer Stickstoff	0.013
Durch Silbernitrat und Baryt fällbarer Stickstoff	0.109
Sonstiger Stickstoff	0.218
In Wasser löslicher Stickstoff 100	
Eiweiss-Stickstoff	24.44
Ammoniak-Stickstoff	1.67
Durch Phosphor-Wolframsäure fällbarer Stickstoff	27.14
Sonstiger Stickstoff	46.75
Durch Phosphor-Wolframsäure fällbarer Stickstoff 100	
Durch Silbernitrat fällbarer Stickstoff	3.81
Durch Silbernitrat und Baryt fällbarer Stickstoff	31.91
Sonstiger Stickstoff	64.28

Isolierung von organischen Basen.

6 Liter der in der oben angegebenen Weise dargestellten Auszüge wurden, nachdem sie mit Essigsäure schwach angesäuert waren, mit nicht zu viel 10% iger Tanninlösung versetzt und der entstandene Niederschlag nach 24 Stunden

abfiltriert. Das Filtrat wurde dann mit Bleiessig in schwachem Überschuss versetzt und der entstandene Niederschlag wieder abgesaugt. Das Filtrat vom Bleiessig-Niederschlag wurde mittels Schwefelsäure vom Blei befreit, mit derselben Säure zu ungefähr 5 % angesäuert und dann mit konzentrierter Lösung von Phosphor-Wolframsäure vollständig gefällt. Der dabei erhaltene Phosphor-Wolframsäureniederschlag wurde nach 24 stündigem Stehen mit Hilfe einer Nutsche von der Flüssigkeit getrennt und mit 5 % iger Schwefelsäure gewaschen. Der Niederschlag wurde nun mit überschüssigem Baryt verrieben. Das Gemisch wurde öfters umgerührt und 24 Stunden lang stehen gelassen und dann abgesaugt. Der Rückstand wurde nochmals in Wasser verteilt und mit Baryt verrieben. Diese Operation wurde also zweimal wiederholt. Die vereinigten Filtrate wurden durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und abfiltriert. Die dabei in Freiheit gesetzte Basenlösung wurde mit Salpetersäure neutralisiert und mit Silbernitrat in mässigem Überschuss versetzt, wobei ein gelbbrauner Niederschlag auftrat.

A. Die durch Silbernitrat fällbaren Basen.

Der Silbernitratniederschlag wurde zur Entfernung der Salpetersäure mit kaltem Wasser ausgewaschen, in einen Becher gespült und mit Überschuss von Ammoniak 24 Stunden lang digeriert, um die Silbernitratsalze der Basen in ihre Silbersalze überzuführen. Dann fügte ich dieser Ammoniaklösung etwas Silbernitrat hinzu, filtrierte nach dem Erkalten und wusch so lang mit kaltem Wasser aus, bis im Filtrat keine Trübung durch Chlorsilber mehr zu bemerken war. Nun wurden die reinen Silbersalze in Wasser suspendiert und mit warmer verdünnter Salzsäure versetzt. Die vom Chlorsilber abfiltrierte klare Flüssigkeit wurde stark eingeengt, mit einem Überschuss von Ammoniak versetzt und 24 Stunden lang stehen gelassen, wobei ein schwach gelblicher Niederschlag ausgeschieden wurde, dessen Gesamtausbeute nach dem Eintrocknen jedoch weniger als 0,001 gr betrug. Aus diesem Grunde konnte ich weitere Versuche über die Beschaffenheit dieser Substanz leider nicht vornehmen; doch glaube ich, gestützt auf diesen Versuch, die Anwesen-

heit von Guanin annehmen zu dürfen.

Das ammoniakalische Filtrat wurde zur Vertreibung des Ammoniaks auf dem Wasserbade eingengt, mit Salzsäure angesäuert, wiederholt zur Trockne verdampft und zuletzt mit Alkohol verrieben. Der dabei ungelöst gebliebene Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wurde zur Isolierung sonstiger Purinbasen weiter behandelt, aber es wurden keine sicheren Ergebnisse erzielt.

B. Durch Silbernitrat und Baryt fällbare Basen.

Der Mutterlauge vom Silbernitratniederschlag wurden noch Silbernitrat und Baryt im mässigem Überschuss zugesetzt, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag in reichlicher Menge abgeschieden wurde. Dieser wurde nach dem Auswaschen mit sehr verdünntem Barytwasser in einer mit Schwefelsäure angesäuerten geringen Menge Wasser verteilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat von Schwefelsilber wurde nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs auf dem Wasserbade mittels Baryt von der Schwefelsäure und hernach mittels Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, worauf die Flüssigkeit mit soviel Schwefelsäure versetzt wurde, bis der Gehalt an Säure auf ungefähr 5 % stieg. Zum Schluss wurde die Mischung mit Phosphor-Wolframsäure wiederum gefällt. Der Phosphor-Wolframsäureniederschlag wurde in der oben beschriebenen Weise mit Baryt zersetzt und das überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Im weitem wurde die vom Ammoniak befreite Lösung von isolierten Basen nach Sättigung mit Kohlensäure mit einer genügenden Menge von Quecksilberchlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Hierauf wurde derselbe in wenig Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Der dabei entstandene Schwefelquecksilberniederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und im Vakuumexsikkator stehen gelassen, wobei sich prismatische Krystalle in geringer Menge ausschieden. Die Krystalle gaben mit Kupfersulphat und Natronlauge die Biuret-Reaktion und zeigten mit Diazobenzol-

sulfonsäure und Alkali tief kirschrote Färbung. Die Ausbeute betrug 0.09 gr.

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

0.088 gr Substanz gaben 0.01592 gr N

N

Berechnet für $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HCl$: 18.42

Gefunden: 18.08

Gestützt auf die angegebenen Daten wurden die Krystalle als mit Histidinhydrochlorat identisch erkannt.

Das Filtrat vom oben erwähnten Quecksilberchloridniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, unter vermindertem Druck etwas eingedampft, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen, und dann mit Silbernitrat von der Salzsäure befreit. Dem Filtrat wurde ein Überschuss von Silbernitrat und Baryt zugesetzt, wobei ein reichlicher Niederschlag entstand, welcher mit Hilfe der Saugpumpe abgesaugt wurde. Der Niederschlag wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser verteilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, darauf abfiltriert. Die Flüssigkeit wurde nach Neutralisierung mit Salpetersäure im Vakuum eingeeengt und mehrere Stunden lang stehen gelassen. Es schieden sich dabei feine Krystallnadeln ab, die von der Mutterlauge abfiltriert wurden. Nach dem Eintrocknen über Schwefelsäure im Vakuum, wurden sie gewogen und darnach analysiert. Die Ausbeute betrug 2 gr.

0.1 gr Substanz gab 0.8910 gr CO_2 0.0482 gr H_2O

C

H

Berechnet für $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot 2HNO_3$: 23.98 4.70

Gefunden: 24.30 5.35

Aus dem obigen Analysenwert war es deutlich, dass die Krystalle Argininnitrat waren.

Das salpetersaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Natriumpikrat versetzt, wobei sich gelbe Nadeln ausschieden, die aus einer kleinen Menge Wasser nochmals krystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt dieses Pikrats lag bei etwa 210°C (unkorr.). Für die

Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.3 gr Substanz gaben	0.1684 Pikrinsäure	
		Pikrinsäure
Berechnet für $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$:		56.82
Gefunden :		56.13

C. Durch Silbernitrat und Baryt nicht fällbare Basen.

Nachdem die Mutterlauge des Silbernitrat- und Barytniederschlags durch Salzsäure vom Silber und durch Schwefelsäure vom Baryt befreit worden war, wurde sie mit dieser letztern Säure stark angesäuert und mit Phosphorwolframsäure versetzt, wobei ein weisser Niederschlag in reichlicher Menge auftrat. Der Niederschlag wurde mit 5% iger Schwefelsäure gewaschen und mit Baryt zerlegt. Die erhaltene klare Basenlösung wurde im Vakuum zu Sirup verdunstet und im Vakuumexsikkator mehrere Stunden lang stehen gelassen, wobei sich grosse platte Krystalle ausschieden, welche nach Waschen mit absolutem Alkohol und Aether über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Ausbeute davon betrug 5.0 gr.

Die Krystalle waren sehr zerfliessbar, farblos und durchsichtig, sehr löslich in Wasser sowie heissem Alkohol, mit Pikrinsäure und Alkali zeigten sie keine Rotfärbung, ferner besitzen die Krystalle einen angenehmen süssen Geschmack.

Ein Teil der Krystalle wurde in heissem Aethylalkohol gelöst, mit Aether versetzt, und die Mischung eine kurze Weile stehen gelassen, wobei glänzende kleine tafelförmige Krystalle in reichlicher Menge ausgeschieden wurden, die auf einem Filtrierpapier gesammelt und mit Alkohol und Aether gewaschen wurden. Für die Analyse wurden sie aus Alkohol wiederum krystallisiert und im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1306 gr Substanz gaben	0.2440 gr CO_2	0.1076 gr H_2O	
0.3 gr Substanz gaben	0.03110 gr N		
	C	H	N
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$	51.28	9.40	11.97
Gefunden :	50.96	9.15	12.03

Um das Pikrat darzustellen, löste ich die erhaltenen Krystalle in einer kleinen Menge Wasser auf, fügte die gesättigte Pikrinsäurelösung hinzu, wobei sich nach einiger Zeit schöne prismenförmige Krystalle bildeten. Die Krystalle wurden gesammelt, mit Wasser gewaschen und durch nochmaliges Krystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Für die Analyse wurden sie im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.3 gr Substanz gaben	0.04749 gr N	
0.4121 gr Substanz gaben	0.2701 gr Pikrinsäure	
		N Pikrinsäure
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2C_6H_3N_3O_7$:	16.19	66.19
Gefunden:	15.83	66,56

Im Kapillarrohr erhitzt, fangen die Krystalle gegen 170° an, zusammenzuschumpfen, worauf sie gegen 182° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen.

Um auch das Chlorplatin doppelsalz zu gewinnen, wurde die Substanz in wenig mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser gelöst und im Vakuum über Schwefelsäure langsam eingeengt, wobei sich gelbe prismatische Krystalle ausschieden. Diese wurden mit Wasser gewaschen und aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser wiederum in gelbe rhombische Tafeln umkrystallisiert, die bei Erhitzung im Kapillarrohr bei 246–247° (unkorr.) sich zersetzten. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1247 gr Substanz gaben	0.0375 gr Pt.	
		Pt.
Berechnet für $(C_5H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$:		30.29
Gefunden:		30.09

Gestützt auf alle diese Eigenschaften und die Analysenwerte wurden die Krystalle als mit Betain vollständig identisch erkannt. Die von U. Suzuki bei grössern Krabben gefundene Base Kanirin konnte ich aus dieser Spezies nicht gewinnen.

D. Basen im Filtrat vom Phosphor-Wolframsäureniederschlag.

Aus dem Filtrat vom Phosphor-Wolframsäureniederschlag wurde mit Baryt die Schwefelsäure, sowie die Phosphor-Wolframsäure beseitigt; sodann wurde mit Schwefelsäure die Lösung sorgfältig vom überschüssigen Baryt befreit und unter sehr geringem Druck zu geringem Volumen verdunstet. Aus dieser Lösung schieden sich die Krystallmassen ab. Dieselben wurden nach 48 Stunden scharf abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Sie stellten, nach ihrer Gestalt zu schliesen, ein Gemenge von Tyrosin und Leucin dar, das deshalb durch mit Alkohol vermischtem Eisessig in seine Teil getrennt wurde. Die beiden Körper wurden durch ihre Reaktionen und die Analyse identifiziert.

0.12 gr Tyrosin gaben	0.261 gr CO ₂ .	0.0667 gr H ₂ O
	C	H
Berechnet für C ₉ H ₁₁ NO ₃ :	59.66	6.07
Gefunden :	59.30	6.16
0.1008 gr Leucin gaben	0.2017 gr CO ₂ ,	0.088 gr H ₂ O
	C	H
Berechnet für C ₆ H ₁₃ NO ₂	54.96	9.92
Gefunden :	54.57	9.70

Die ganze Ausbeute an Tyrosin betrug 0.28 gr, die an Leucin etwa 1 gr.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Aus 2 kg frischem Krabbenfleische wurden an Basen folgende Mengen gewonnen :

Histidin (Chlorhydrat)	0.082
Arginin (Nitrat)	1.81
Betain	4.00
Tyrosin	0.25
Leucin	0.92
Purin Basen	Vorhanden

Wir ersehen daran, dass die erhaltenen Resultate einigermaßen mit denen früherer Versuche nicht übereinstimmen. Die Bestandteile weisen, vielleicht den Arten entsprechend, bedeutende Abweichungen auf.

II. *Polypus punctatus* Gabb (Tintenschnecke).

2 Kilo frisches, von Haut und Saugnäpfen befreites Fleisch von Tintenschnecken wurde erst möglichst stark zerkleinert und dreimal mit Wasser (50–60°) extrahiert. Die Auszüge massen im ganzen 4.5 Liter. Die quantitative Bestimmung des Extraktes ergab folgendes Resultat:

	In 100 cc Extrakt	In 100 Teilen Trockensubstanz des Extraktes
Trockensubstanz	3.530	100.00
Gesamtstickstoff	0.350	9.91
Eiweisstickstoff	0.063	1.78
Basenstickstoff	0.140	1.97
Ammoniakstickstoff	Spur	—

	In 100 Teilen frischem Fleisch
Lösliche Substanz	7.942
Löslicher Stickstoff	0.787
Löslicher Eiweisstoff	0.142
Basenstickstoff	0.315

A. Isolierung von Taurin.

1.5 Liter der wässerigen Auszüge wurden mit 10% iger Tanninlösung versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde nach dem Entfernen des Tannins durch Bleiessiglösung und des überschüssigen Bleis durch Schwefelsäure im Vakuum stark eingeeengt und dann einige Wochen lang im Exsikkator sich selbst überlassen, wobei sich grosse glänzende monokline Prismen ausschieden, die ungefähr 2.5 gr betrugten. Die resultierenden Krystalle waren in Wasser leicht, in absolutem Alkohol gar nicht löslich. Der qualitative Nachweis ergab das Vorhandensein von

Schwefel. Für die Analyse wurden die Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

0.3115 gr Substanz gaben	0.03548 gr N	
0.1806 gr Substanz gaben	0.3487 gr BaSO ₄	
	N	S
Berechnet für C ₂ H ₇ NSO ₃ :	11.20	25.60
Gefunden:	11.39	25.41

Die Resultate stimmen mit den Eigenschaften von Taurin ziemlich gut überein.

B. Isolierung von organischen Basen.

Ferner wurden 2.5 Liter des Originalauszuges nach der Behandlung mit Tannin und Bleiessiglösung in oben beschriebener Weise mit Schwefelsäure versetzt, bis der Gehalt davon 5 % betrug und dann durch Phosphor-Wolframsäure ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde in bekannter Weise mit Baryt zerlegt und das überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Die alkalische Lösung, welche freie Basen enthielt, wurde hierauf mit Kohlensäure gesättigt und mit Quecksilberchlorid gefällt.

a) Der Quecksilberchloridniederschlag wurde gut gewaschen, in wenig Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wurde darauf im Vakuum zu einer kleinen Menge eingeengt. Dem so gewonnenen Sirup wurde eine genügende Menge von absolutem Methylalkohol zugefügt und trockenes Salzsäuregas zunächst bis zur Sättigung eingeleitet, wodurch die Base in Methylesterhydrochlorat umgewandelt wurde. Durch Verdampfen des Alkohols schieden sich farblose prismatische Krystalle aus, welche aus heissem Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisiert, im Vakuum bei 100° getrocknet und hierauf analysiert wurden. Gesamt-Gewicht der Krystalle betrug 0.6 gr.

0.2476 gr Substanz gaben	0.3176 gr CO ₂ ,	0.1275 gr H ₂ O
0.2000 g. Substanz gaben	0.2362 gr AgCl	

	C	H	Cl
Berechnet für $C_6H_8N_3O_2 (CH_3)_2HCl$:	34.67	5.45	29.30
Gefunden:	34.99	5.72	29.08

Aus dem Analysenwert ergab es sich, dass die erhaltenen Krystalle aus Histidinmethylesterhydrochlorat bestanden.

Die Krystalle waren sowohl in Wasser, als auch in Methylalkohol leicht-, dagegen in Aether unlöslich.

Sie zeigten als wässrige Lösung zusammen mit alkalischer Diazobenzol-sulfonsäure rote Färbung, mit Millon'scher Reagenz trat die Ausscheidung eines weissen Niederschlags auf. Der Schmelzpunkt lag bei 198° (unkorr.). Diese Eigenschaften stehen mit denen von Histidinmethylesterhydrochlorat ganz in Übereinstimmung.

b) Das Filtrat vom Quecksilberniederschlag des Histidins wurde mittels Schwefelwasserstoff vom Quecksilber und, nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff im Vakuum entfernt war, mit Silbernitrat auch von der Salzsäure befreit, alsdann wurde die Lösung mit einem Überschuss von Silbernitrat und Baryt gefällt. Der Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und abfiltriert. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum bedeutend eingedampft und mit gesättigter Lösung von Pikrinsäure versetzt, wodurch eine ziemlich beträchtliche Ausscheidung von feinen seidenglänzenden Krystallen erfolgte. Die Krystalle wurden dann über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug 2.69 gr. Für die Analyse wurden die Krystalle aus wenig Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.2561 gr Substanz gaben 0.05457 gr N

0.2279 gr Substanz gaben 0.1137 gr Pikrinsäure

	N	Pikrinsäure
Berechnet für $C_9H_{14}N_4O_3$ $C_6H_3N_3O_7$	21.54	50.33
Gefunden:	21.23	49.89

Im Kapillarrohr erhitzt, färbten sie sich gegen $200^\circ C$ braun und schmolzen gegen 218° (unkorr.) unter Zersetzung.

Aus dem beobachteten Schmelzpunkt und dem Analysenwert geht mit

Bestimmtheit hervor, dass das isolierte Pikrat nichts anderes ist als das Carnosinpikrat.

Um das Nitrat zu gewinnen, wurde ein Teil des Pikrats in einer geringen Menge Wasser gelöst und mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei die ausgeschiedene Pikrinsäure entfernt wurde. Nachdem noch die gebliebene Pikrinsäure durch Aether entfernt worden war, wurde die Mutterlauge durch Phosphor-Wolframsäure gefällt. Der Niederschlag wurde durch Baryt zersetzt und die Lösung daraufhin mit Salpetersäure genau neutralisiert, im Vakuum eingengt und im Exsikkator stehen gelassen, wobei sich farblose prismatische Krystalle ausschieden. Diese wurden mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Für die Analyse wurden sie im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.2678 gr Substanz gaben 0.3440 gr Nitronnitrat

	HNO ₃
Berechnet für B ₉ H ₁₄ N ₄ O ₃ · HNO ₃ :	21.80
Gefunden :	21.58

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 210° (unkorr.).

c) Das Filtrat vom Silbernitrat- und Barytniederschlag wurde nach dem Entfernen des Silbers durch Salzsäure und des Überschusses von Baryt durch Schwefelsäure etwas eingengt und wieder mit Phosphor-Wolframsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde in bekannter Weise mit Baryt zerlegt. Das Filtrat vom Bariumsalz wurde nach dem Entfernen des Überschusses von Baryt durch Kohlensäure zu Sirup eingedampft und mehrere Tage im Exsikkator stehen gelassen, wodurch farblose tafelförmige Krystalle entstanden, die 3.65 gr wogen. Sie besitzen sehr süßen Geschmack, sind in Wasser sowie Alkohol sehr leicht, in Aether jedoch nicht löslich. Die Krystalle wurden sodann in heissem Alkohol aufgelöst und unter Zusatz von Aether umkrystallisiert. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei ca 80° getrocknet.

0.2500 gr Substanz gaben 0.4673 gr CO₂, 0.2083 gr H₂O

	C	H
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$:	51.28	9.40
Gefunden :	50.98	9.26

Alle diese Eigenschaften und der Analysenwert stimmen mit denen des Betains überein.

Zur Bereitung der Pikrats wurde ein Teil der Krystalle in geringer Menge Wasser gelöst und mit gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt, dabei schieden sich schöne Krystalle ab.

Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert, im Vakuum bei 100° getrocknet und darauf analysiert.

0.3008 gr Substanz gaben	0.1998 Pikrinsäure	
		Pikrinsäure
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$:		66.19
Gefunden		66.42

Das Pikrat schmolz bei Erhitzung im Schmelzröhrchen bei genau 182° (unkorr.).

Zusammenfassung der Resultate.

Aus 2 kg frischem Fleisch wurden folgende Mengen Stickstoffverbindungen gewonnen :

Taurin	7.46 gr
Carnosin (Pikrat)	4.79 gr
Betain	6.57 gr
Histidin (Methylesterhydrochlorat)	1.08 gr

