

Ueber den Nachweis und die Darstellung von Phenolen und Oxysäuren aus dem Harn.

Von

E. Baumann.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 10. Januar 1882).

Nachdem meine Versuche über das Vorkommen von Phenolen und aromatischen Oxysäuren im Harn und die Entstehung dieser Substanzen im Thierkörper zu einem gewissen Abschlusse gelangt sind, erscheint es mir angezeigt, noch einige gelegentliche Beobachtungen, welche frühere Mittheilungen über diesen Gegenstand ergänzen, zu publiciren und eine kurze Zusammenstellung der früher an verschiedenen Stellen veröffentlichten Methoden zur Gewinnung und Trennung der einzelnen Stoffe aus dem Harn mit den Verbesserungen anzugeben, welche sich bei wiederholten Darstellungen bewährt haben.

1) Mit den Wasserdämpfen flüchtige Phenole, Phenol (C_6H_6O), p-Kresol, o-Kresol (C_7H_8O). Diese werden durch Destillation des mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark angesäuerten Harns gewonnen. Die geringsten Mengen derselben sind erkennbar durch die beim Erwärmen des Destillates mit einigen Tropfen von Millon's Reagens eintretende Rothfärbung (beim Harn von Hunden, Hühnern). Sind mehr als minimale Spuren von Phenolen in dem Destillate enthalten (Harn vom Menschen, Pferd, Rind, Schaf, Kaninchen), so gibt Bromwasser einen mehr oder weniger deutlichen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. In

einzelnen Fällen bleibt der Niederschlag in Folge von Beimengung unbekannter Substanzen amorph. Bei der Destillation des Harns von Hühnern, welche mit Fleisch gefüttert wurden, sind die Phenole im Destillate auch durch Bromwasser nachweisbar¹⁾; das Destillat vom Hundeharn gibt nur in seltenen Fällen mit Bromwasser eine Fällung; häufiger tritt diese ein, wenn der Harn vor der Destillation alkalisch gemacht und eingedampft wird²⁾.

Der durch Bromwasser entstandene Niederschlag ist nach dem Vorgange von Landolt, welcher die Fällbarkeit wässriger Phenollösungen durch Bromwasser zuerst zur Bestimmung des Phenols benutzte, allgemein zur Gewichtsbestimmung der mit den Wasserdämpfen flüchtigen Phenole des Harns benutzt worden³⁾, wobei das Gewicht des über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages als Tribromphenol in Rechnung gezogen wurde. Da die flüchtigen Phenole des Harns vorwiegend aus p-Kresol bestehen, haben Brieger und ich, um zu erfahren, wie genau diese Bestimmungsmethode ist, das Verhalten des Parakresols gegen Bromwasser untersucht⁴⁾. Dabei ergab sich, dass der in wässrigen Lösungen des Parakresols durch überschüssiges Bromwasser erzeugte Niederschlag, welcher stets in kurzer Zeit kristallinisch wird, die Zusammensetzung $C_7H_4Br_4O$ besitzt; die in Blättern krystallisirende Verbindung schmilzt bei 108 bis 110°, wobei ein Theil des Broms entweicht; auch beim Aufbewahren in einem trockenen Gefässe tritt allmählig eine Bromentwicklung ein; die Abspaltung von Brom erfolgt auch schon bei der Einwirkung von Wasser, verdünnten Alkalien, Alkohol und Aether. Der Körper $C_7H_4Br_4O$ ist daher wahrscheinlich analog dem von Benedikt beschriebenen Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3(OBr)$ constituirt⁵⁾. Das

¹⁾ Christiani, diese Zeitschrift, Bd. II, S. 275.

²⁾ Munk, Du Bois-Reymond's Archiv für Physiologie 1881, H. 5.

³⁾ Landolt, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 4, S. 771.

⁴⁾ Baumann und Brieger, ebendasselbst, Bd. 12, S. 804.

⁵⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 12, S. 1005.

p-Kresol wird indessen aus reinen Lösungen nicht völlig als 4fach gebromtes Kresol gefällt; wird der Niederschlag abfiltrirt sobald er krystallinisch geworden ist, so entsteht in dem anfangs klaren Filtrate nach einiger Zeit ein neuer Niederschlag; es ist daher zweckmässig, die Bromfällung zwei bis drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, bevor man filtrirt. Dabei wird der erst blättrig krystallinische Niederschlag in feine Nadeln von Tribromphenol umgewandelt, indem zugleich Kohlensäure entwickelt wird. Die Wägung des nach zwei bis drei Tagen abfiltrirten und über Schwefelsäure getrockneten Niederschlags ergibt 87—92% von der Menge Tribromphenol, welche zu erwarten wäre, in dem Falle, dass das Parakresol durch das Bromwasser völlig in Tribromphenol übergeführt und letzteres ganz unlöslich wäre. Beides ist aber nicht der Fall, denn der abfiltrirte Niederschlag enthält noch locker gebundenes Brom (Tribromphenolbrom) und das in Wasser fast unlösliche Tribromphenol ist in der gebildeten Bromwasserstoffsäure und im überschüssigen Bromwasser merkbar löslich.

Bei der Bestimmung des aus dem Harn nach Eingabe von Benzol oder Phenol gewonnenen Phenols hat Schmiedeberg¹⁾ neuerdings empfohlen, den abfiltrirten Bromniederschlag in Alkohol-Aether zu lösen und nach dem Verdunsten über Schwefelsäure den Rückstand zu wägen. Indessen zeigen die Bestimmungen von Landolt, welcher den Bromwasserniederschlag direkt trocknete und zur Wägung brachte, dass dabei fast genau stimmende Werthe (auf Tribromphenol berechnet) erhalten werden,²⁾ obwohl ein solcher Niederschlag stets noch Tribromphenolbrom enthält.

Für die Trennung von Phenol und Kresol von p-Kresol hat sich bis jetzt nur ein Verfahren bewährt, welches darauf beruht, dass das Bariumsalz der p-Kresolsulfosäure mit überschüssigem Baryt eine in Barytwasser unlösliche Verbindung gibt, während die Bariumsalze der Sulfosäuren von Phenol

¹⁾ Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Bd. 14, S. 304.

²⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 4, S. 711.

und o-Kresol durch Barytwasser nicht gefällt werden. Die Trennung lässt sich auf folgende Weise ausführen: Zur Gewinnung der flüchtigen Phenole des Harns werden entsprechende Mengen desselben mit Salzsäure destillirt, die Destillate werden mit Aether ausgeschüttelt, der Aether wird abdestillirt und der Rückstand mit überschüssiger Kalilauge gekocht, um flüchtige, stickstoffhaltige Substanzen zu entfernen; aus der alkalischen Lösung werden die Phenole nach dem Ansäuern von Neuem mit Aether aufgenommen, und der Aether verdunstet. Der Rückstand wird mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt; der weitaus grösste Theil des Phenolgemenges geht bei 196—202° über, ganz am Schlusse steigt das Thermometer auf über 230°. Das so gewonnene Gemenge von Phenolen wird mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; die alsdann in Wasser gelösten Sulfosäuren werden mit Baryt neutralisirt, vom abgeschiedenen Bariumsulfat abfiltrirt, bis nahe zur Krystallisation eingedampft, und mit überschüssigem, concentrirtem Barytwasser versetzt. Nach zwölf Stunden wird das Filtrat von dem ausgeschiedenen basischen p-kresolsulfosauren Barium durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, filtrirt und auf ein kleines Volumen verdunstet; durch erneuten Zusatz von dem gleichen Volum Barytwasser wird der Rest des noch in der Lösung enthaltenen p-kresolsulfosauren Bariums gefällt. Das Filtrat dieses Niederschlages wird auf's Neue vom überschüssigen Baryt befreit, zur Trockene verdunstet und der Rückstand gewogen; derselbe besteht aus phenolsulfosaurem und o-kresolsulfosaurem Barium. Aus diesem Gemenge kann durch Umwandlung desselben in die Kaliumsalze und Verdunsten der Lösung p-phenolsulfosaures Kalium gewonnen werden.

Die Niederschläge von basisch p-kresolsulfosaurem Barium werden in Wasser zertheilt und mit Kohlensäure zerlegt; die vom kohlen-sauren Baryt abfiltrirte Lösung wird zur Trockene gebracht und der Rückstand gewogen. Derselbe besteht aus reinem p-kresolsulfosauren Barium.

Ich habe früher öfter beobachtet, dass das Parakresol der hauptsächlichste Bestandtheil der einatomigen Phenole des Pferdeharns sei; eine quantitative Bestimmung des p-Kresols oder des Verhältnisses vom p-Kresol zu den übrigen Phenolen des Pferdeharns liegt indessen noch nicht vor. Ich habe daher eine solche Bestimmung nach der geschilderten Methode ausgeführt, die Folgendes ergab:

12,8 gr. des getrockneten Phenolgemenges aus Pferdeharn wurden mit 12,8 gr. concentrirter Schwefelsäure vermischt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt; das Gemisch löste sich klar in Wasser und lieferte nach der Neutralisation mit Baryt und Entfernung des Bariumsulfats 23,100 gr. Bariumsalze der Sulfosäuren. Diese bestanden aus 20,285 gr. p-kresolsulfosaurem Barium und 2,915 gr. Bariumsalzen von Phenol- und o-Kresolsulfosäuren; unter den letzteren war die p-Phenolsulfosäure vorherrschend; denn es gelang nach Umwandlung in die Kaliumsalze eine wenn auch kleine Quantität von p-phenolsulfosaurem Kalium zu gewinnen.

Der mitgetheilte Versuch ergibt somit, dass die aus dem Pferdeharn gewonnenen flüchtigen Phenole zu mehr als 85 Prozent aus p-Kresol bestanden. Wenn dieses Verhältniss in der Zusammensetzung der Phenole des Pferdeharns schwerlich als ein constantes sich herausstellen wird, so ist doch stets das p-Kresol der bei weitem überwiegende Bestandtheil; dafür sprechen wiederholte Erfahrungen bei der Darstellung der Kalisalze der Aetherschwefelsäuren der Phenole¹⁾ aus dem Harn von Pferden, wobei das p-kresolschwefelsaure Kalium stets in viel grösserer Menge als das phenolschwefelsaure Kalium erhalten wird.

Im Einklange damit steht auch das Ergebniss der Untersuchung der aus dem Menschenharn gewonnenen flüchtigen Phenole von Brieger²⁾, welcher als vorwiegenden Bestandtheil in denselben gleichfalls das p-Kresol fand.

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 12, S. 1389.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 4, S. 206.

Der Nachweis von o-Kresol in aus dem Harn gewonnenen Phenolen stützt sich bis jetzt nur auf die Bildung von Salicylsäure beim Schmelzen des um 200° siedenden Theils der Phenole mit Aetzkali. Die Trennung der Salicylsäure von der viel reichlicher gebildeten Paroxybenzoësäure gelingt leicht durch Behandlung der trockenen Säuren mit Chloroform, in welchem nur die erstere Säure löslich ist.¹⁾

2) Brenzcatechin und Hydrochinon ($C_6H_6O_2$). Der zu untersuchende Harn wird mit Salzsäure stark angesäuert, $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Aether extrahirt; die Aetherauszüge werden zur Entfernung von Säuren mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, so lange die mehrmals erneuerte Sodalösung noch gefärbt wird. Der nach Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand wird mit kleinen Mengen einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Natriumsulfat extrahirt, wobei Phenol, Kresol und noch andere Stoffe grösstentheils ungelöst zurückbleiben. Die fast farblosen Salzlösungen, welche die Dihydroxylbenzole enthalten, werden mit Wasser verdünnt und destillirt so lange noch flüchtige Phenole übergehen. Nach dem Erkalten wird der Destillationsrückstand wieder mit Aether extrahirt; der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Syrup erstarrt bei Gegenwart von nicht allzu kleinen Mengen von Hydrochinon zu einer Krystallmasse; er wird in Wasser gelöst und mit Bleiacetat versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wobei ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist. Der abfiltrirte Niederschlag, welcher eine Bleiverbindung des Brenzcatechins enthält, wird in Wasser zertheilt, mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten der Aetherlösung krystallisirt das Brenzcatechin, wenn es nicht in zu kleinen Mengen vorhanden ist, in kaum gefärbten Prismen²⁾.

¹⁾ Preusse, diese Zeitschrift, Bd. 2, S. 355. — Brieger, ebendasselbst, Bd. 4, S. 207.

²⁾ Brieger, Du Bois-Reymond's Archiv für Physiologie 1879, S. 67. — Nencki und Giacosa, diese Zeitschrift, Bd. 4, S. 336.

Das Filtrat des Bleiniederschlages wird angesäuert und mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelb bis braun gefärbter Rückstand, der bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder Toluol wird das in demselben enthaltene Hydrochinon rein gewonnen.

Zur Trennung eines Gemenges von Hydrochinon und wenig Brenzcatechin kann man auch das trockene Gemenge mit kaltem Benzol wiederholt extrahiren, und den Rückstand der fast nur aus Hydrochinon besteht, durch Umkrystallisiren reinigen.

Brenzcatechin ist im Harn vom Menschen stets in kleinen Mengen, etwas reichlicher im Pferdeharn enthalten; im Harn von mit Fleisch gefütterten Thieren fehlt es ganz. Reichlicher erscheint es in dem Harn nach Eingabe von Phenol oder phenolschwefelsaurem Kalium¹⁾ oder Benzol²⁾. Das Hydrochinon ist im normalen Harn bis jetzt nicht gefunden worden, sondern nur nach Eingabe von Phenol oder phenolschwefelsauren Salzen³⁾. Da der normale Pferdeharn immerhin nicht unerhebliche Mengen von phenolschwefelsauren Salzen enthält, so habe ich wiederholt versucht in demselben auch Hydrochinon aufzufinden. Es gelang indessen nicht, dasselbe in Substanz nachzuweisen, da nie eine Krystallisation in dem nach der oben beschriebenen Methode gewonnenen Produkte eintrat; dagegen gab die wässerige Lösung desselben beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine deutliche Entwicklung von Chinongeruch. Es ist danach wahrscheinlich, dass auch der normale Pferdeharn Hydrochinon, jedenfalls aber nicht mehr als in Spuren enthält.

Es war von vornherein zu erwarten, dass im Harn von Thieren, welche Benzol erhalten hatten, gleichfalls Hydro-

¹⁾ Baumann und Preusse, diese Zeitschrift, Bd. 3, S. 157. — Brieger, loc. cit.

²⁾ Nelcki und Giacosa, loc. cit. — Schmiedeberg, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Bd. 14.

³⁾ Baumann und Preusse, Du Bois-Reymond's Archiv für Physiologie 1879, S. 245.

chinon und Brenzcatechin auftreten, weil das Benzol zu einem Theile im Organismus stets zu Phenol oxydirt wird.

Nencki und Giacosa fanden indessen nach Benzolfütterung zwar reichliche Mengen von Brenzcatechin im Harn, konnten aber Hydrochinon gar nicht oder nur in Spuren nachweisen. Schmiedeberg (loc. cit.) fand nach Benzolfütterung im Harn von Hunden überhaupt kein Hydrochinon sondern nur Brenzcatechin; Schmiedeberg kommt daher zu dem Schlusse, dass die Oxydation des Benzols im Organismus in anderer Weise verlaufe als die des Phenols oder der Phenolschwefelsäure.

Bei früheren Versuchen, die nach Benzolfütterung im Harn auftretende linksdrehende Substanz zu isoliren, welche nach Schmiedeberg (loc. cit.) Phenolglycuronsäure zu sein scheint, habe ich wiederholt das Auftreten von Hydrochinon und Brenzcatechin im Harn der mit Benzol gefütterten Hunde beobachtet. Diese Versuche sind indessen nicht zur Publication gelangt, weil mir die Isolirung der linksdrehenden Substanz nicht gelang. Veranlasst durch die Wahrnehmungen von Nencki und Giacosa und von Schmiedeberg habe ich nun von Neuem zwei Fütterungsversuche mit Benzol angestellt und den Harn nach der oben beschriebenen Methode auf die Dihydroxybenzole verarbeitet. Der Harn eines kräftigen Hundes, der neben seinem gewöhnlichen Futter in acht Tagen 104 gr. Benzol erhalten hatte, lieferte bei dieser Verarbeitung 0,930 gr. eines noch braun gefärbten Gemenges von Hydrochinon und Brenzcatechin; aus diesem wurden 0,514 gr. aus Benzol krystallisirtes Hydrochinon (Schmelzpunkt 166°), das frei von Brenzcatechin war, gewonnen. Ein zweites Thier erhielt gleichfalls 104 gr. Benzol in acht Tagen; aus dem Harn des zweiten Thieres wurden 0,560 gr. reines Hydrochinon dargestellt. Ich zweifle daher nicht daran, dass das Hydrochinon bei der Oxydation des Benzols im Organismus stets neben dem Brenzcatechin gebildet wird, und dass in dieser Beziehung kein Unterschied besteht zwischen der Oxydation von Phenol, Phenolschwefelsäure und Benzol. Denn nach meinen Erfahrungen ist auch das Verhältniss in

welchem Hydrochinon und Brenzcatechin bei der Oxydation dieser Stoffe im Organismus auftreten, stets ungefähr das Gleiche; die absolute Menge derselben ist indessen nach Eingabe von Benzol stets gering.

3) Oxysäuren: a) Paroxyphenylessigsäure ($C_8H_8O_3$) und Hydroparacumarsäure ($C_9H_{10}O_3$). Circa 50 Liter frischer, normaler, menschlicher Harn werden zum dünnen Syrup verdunstet, mit Essigsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt. Die Aetherauszüge werden mit überschüssiger Sodalösung wiederholt geschüttelt; die vereinigten wässerigen alkalischen Lösungen werden von Neuem angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug wird, nachdem der Aether abdestillirt ist, auf dem Wasserbade erwärmt bis die Essigsäure zum grössten Theile verjagt ist, in wenig Wasser gelöst und mit neutralem Bleiacetat versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrat dieses Niederschlages werden durch basisches Bleiacetat die Oxysäuren gefällt; der ausgewaschene und abgepresste Niederschlag wird in Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung von Neuem mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers dieser Auszüge hinterbleibt ein stark saurer, gelber Syrup, der meist nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Tritt auch nach längerem Stehen keine Krystallisation ein, so ist es zweckmässig, den Syrup in Wasser zu lösen, mit kohlensaurem Baryt zu kochen und aus der Lösung der Barytsalze die Säuren von Neuem abzuscheiden. Die aus dem Menschenharn auf diese Weise dargestellten Oxysäuren erstarren stets nach einigen Tagen krystallinisch; viel langsamer und schwieriger erfolgt die Krystallisation der Oxysäuren aus dem Hunde- und Pferdeharn. Die zum Krystallbrei erstarrte Masse wird zwischen Papier möglichst abgepresst und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die Paroxyphenylessigsäure krystallisirt dabei in langen durchsichtigen Prismen und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel Benzol völlig rein erhalten (Schmelzpunkt 148°). Aus der eingedampften Mutterlauge wird durch Kochen mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Benzol die

Hydroparacumarsäure aufgenommen, welche beim Erkalten noch gemengt mit Paroxyphenylessigsäure krystallisirt. Eine Methode der Trennung beider Säuren ist bis jetzt nicht bekannt.

In Wasser ist die Hydroparacumarsäure etwas leichter löslich als die Paroxyphenylessigsäure; auch siedendes Benzol nimmt die erstere etwas leichter auf als die letztere.

b) Oxymandelsäure ($C_8H_8O_4$) und verwandte Säuren. — Schultzen und Ries¹⁾ fanden in mehreren Fällen von acuter Leberatrophie im Harn neben Tyrosin eine Oxymandelsäure, deren Beziehungen zum Tyrosin und zur Paroxyphenylessigsäure aus ihrem Verhalten, ihrer Zusammensetzung und dem gleichzeitigen Vorkommen mit dem Tyrosin erhellen. Dieselbe wird aus dem angesäuerten Harn gleichfalls durch Aether aufgenommen und aus der wässerigen Lösung durch Bleiacetat nicht, wohl aber durch basisches Bleiacetat gefällt; in Wasser ist sie viel schwerer löslich als die Hydroparacumarsäure und die Paroxyphenylessigsäure und schmilzt bei 162° . Bei der Untersuchung des menschlichen Harns bei Phosphorvergiftung habe ich im Laufe der letzten Jahre zweimal neben Tyrosin eine aromatische Oxysäure gefunden, deren Lösung mit Millon's Reagens sich intensiv roth färbte und leicht von der Oxyphenylessigsäure und Hydroparacumarsäure getrennt werden kann. In einem Falle wurden aus 580 Cc. Harn von einer tödtlichen Phosphorvergiftung nach der oben beschriebenen Darstellungsmethode 0,2475 gr. des Gemenges von Oxysäuren, das nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte, erhalten. Dasselbe war indessen in sehr viel heissem Benzol nur zum Theil löslich. Der in Benzol unlösliche Rückstand gab beim Umkrystallisiren aus Wasser eine kleine Menge von nadelförmigen Krystallen, die bei $167-168^\circ$ schmolzen; die Lösung der Krystalle in Wasser gibt mit Millon's Reagens dieselbe Reaktion, welche alle Derivate des Phenols, welche die Phenolhydroxylgruppe noch enthalten, zeigen; beim raschen Erhitzen in einer trockenen Röhre wird Phenol abgespalten,

¹⁾ Ueber acute Phosphorvergiftung und Leberatrophie, Berlin 1869.

das bei der Destillation mit Wasser übergang, während die Säure selbst mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Es scheint mir nicht zweifelhaft, dass in dieser Substanz, von welcher zur Untersuchung ausreichende Mengen nicht erhalten werden konnten, die von Schultzen und Riess im Harn bei acuter Leberatrophie gefundene oder eine derselben sehr ähnliche Säure vorliegt¹⁾.

c) Gallussäure ($C_7H_6O_5$). Diese Säure findet sich zuweilen im Pferdeharn in deutlich nachweisbarer Menge; sie wird aus dem mit Essigsäure angesäuerten Harn wie die anderen Oxysäuren durch Aether extrahirt; aber aus der sauren wässerigen Lösung des Aetherausuges schon durch Bleiacetat gefällt. Aus dem Bleiniederschlag wird die Säure nach dem Ansäuern, durch Aether wieder aufgenommen und nach Verdunsten des Aethers aus dem Rückstande durch Wasser gelöst; beim Verdunsten dieser wässerigen Lösung erhielt ich in einem Falle eine kleine Quantität von Krystallen einer Säure, welche in Wasser etwas schwer löslich war, mit Alkalien sich bräunte, alkalische Silberlösung in der Kälte reducirte und mit Eisenoxydsalzen eine schwarzblaue Färbung gab. Das Auftreten der Gallussäure im Pferdeharn ist ohne Zweifel durch die in der Nahrung aufgenommenen Gerbstoffe bedingt.

¹⁾ Eine Säure von ganz ähnlichen Eigenschaften hat C. Blendermann vor Kurzem im hiesigen Laboratorium aus dem Harn von Kaninchen gewonnen, welche sehr grosse Quantitäten von Tyrosin erhalten hatten; über dieselbe wird Herr Blendermann demnächst berichten.