

**Ueber die Beziehung einiger, in dem Harne bereits vorgebildeten,
oder daraus durch einfache Prozeduren darstellbaren Farbstoffe
zu den Huminsubstanzen.**

Von

Dr. Ladislaus v. Udránszky.

(Aus dem physiologisch-chemischen Laboratorium in Strassburg i. E.)
(Der Redaction zugegangen am 18. Juli 1887.)

I.

Die Farbe des Urins, und die Veränderungen, welche dieselbe bei gewissen Krankheiten, nach Einführung von einigen Nahrungs- und Arzneimitteln in den Organismus, sowie auch bei manchen mit dem Harne vorgenommenen chemischen Manipulationen erleidet, bildeten bereits seit geraumer Zeit den Gegenstand vielfältiger Untersuchungen. Bis zu Anfang dieses Jahrhunderts nahm man allgemein an, dass die Intensität der Harnfärbung von dem Gehalte an Harnstoff herrühre.

Proust¹⁾ war der Erste, der aus dem Menschenharn einen speciellen Farbstoff zu isoliren versuchte und durch Behandlung des bis zur Syrupdicke eingedampften Harnes mit Schwefelsäure einen braunen, übelriechenden, harzartigen Körper darstellte. Er glaubte auf diesen Körper auch den Geruch, sowie den bitteren Geschmack des Urins zurückführen zu können. Proust sprach aber zugleich die Ansicht aus, dass dieses Harz ein durch die Einwirkung der Säure erzeugtes Product sei, und dass es aus einem unbe-

¹⁾ Annales de Chimie. Alte Folge. XXXVI. Band.

kannten Farbstoff des normalen Harnes entstehe, welcher für sich allein nicht darstellbar sei.

Auch Duvernoy¹⁾ äussert sich dahin, dass die Farbenveränderungen des Harnes von Umsetzungen des vermutheten normalen Harnfarbstoffes und namentlich von wechselnder Acidität des Urins abhängig seien, was auch daraus hervorginge, dass der Harn durch Säuren, besonders durch Mineralsäuren dunkel gefärbt wird.

Scharling²⁾ liess den Harn gefrieren und liess dann auf dem gefärbten Eise 24 Stunden hindurch Aether stehen; der Aether wurde nachher abgegossen und verdunstet. Den Rückstand wusch er zur Entfernung des Harnstoffs und anderer Harnbestandtheile fleissig mit Wasser, bis schliesslich nur noch eine braune ölige Masse zurückblieb, die in Kalilauge gelöst, aus derselben mit Schwefelsäure gefällt und dann wieder in Aether aufgenommen wurde. Die nach dem Abdestilliren des Aethers gewonnene Substanz nannte Scharling Omichmyloxyd und hielt sie für das färbende Agens des Urins. Doch war dieses Omichmyloxyd kein chemisch reiner Körper; er enthielt unter Anderem auch noch beträchtliche Mengen von Hippursäure, wie dies später von mehreren Autoren nachgewiesen worden ist.

Heller³⁾ stellte aus dem Harn einen in Wasser und Alkohol löslichen gelben Körper dar, dem er den Namen Uroxanthin gab. Er meinte, dass das Uroxanthin der unveränderte Farbstoff des normalen Menschenharnes und zugleich ein Chromogen sei, aus welchem unter der Einwirkung von Säuren zwei verschiedene Farbstoffe sich bilden können: ein blauer, den er Uroglaucin, und ein rother, den er Urrhodin genannt hat. Er hielt es auch für möglich, dass man unter Umständen nur einen dieser Körper vorfinden könne, indem

1) Chemisch-medicinische Untersuchungen über den menschlichen Urin. Von Dr. Duvernoy. Stuttgart 1835.

2) Ann. d. Chem., Bd. XIII.

3) Joh. Flor. Heller, Vom Urophaein. Heller's Archiv. Neue Folge. Bd. I, S. 3. 1852.

das Urrhodin sich auch in Uroglaucin umzuwandeln vermöge. Ausserdem beschrieb Heller noch einen Harnfarbstoff, das Urophaein, für dessen Erkennung im Urin er die tropfenweise Einführung des Harnes in Schwefelsäure empfahl. Die Intensität der sich hierbei einstellenden Schwarzfärbung soll von der Menge des im Menschenharn enthaltenen Urophaeins abhängig sein. Heller glaubte, dass diese Reaction auch für pathologische Zwecke anwendbar sei.

Schunck¹⁾ behandelte den Harn mit Bleiacetat, zerlegte den Niederschlag mit Schwefelsäure und stellte auf diese Weise einen gelben Körper dar, den er mit dem pflanzlichen Indican für identisch erklärte. Er meinte auch, dass das Heller'sche Uroxanthin ebenfalls ein ähnlicher Körper wäre, und hielt alle Zersetzungsproducte, die er aus diesem gelben Körper durch Oxydation oder durch Behandlung mit Säuren gewann, für Indicanabkömmlinge, für Indigosubstanzen.

Hoppe-Seyler²⁾ und Jaffé³⁾ haben dann bewiesen, dass das Heller'sche Uroglaucin und die blaue Substanz, welche Schunck durch Oxydation des angeblich mit dem pflanzlichen Indican identischen gelben Farbstoffes erhielt, thatsächlich mit dem vegetabilischen Indigoblau übereinstimmende Eigenschaften besitzen.

Scherer stellte aus dem Harn durch Behandlung mit Salzsäure und Extraction mit Alkohol einen braunschwarzen Körper dar, den er für die färbende Substanz des normalen Harnes erklärte.

Harley⁴⁾ hat den Harn mit Alkohol versetzt, den Alkoholextract mit Kalkmilch behandelt, zum Kalkniederschlage dann Salzsäure zugesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die weinrothe ätherische Lösung wurde mit viel Wasser gewaschen und nachher verdunstet, wobei eine dunkelrothe

1) Philos. Magaz. (4), Vol. XIV, S. 288.

2) Arch. f. path. Anat., Bd. XXVII.

3) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie, Bd. III S. 448.

4) Dr. G. Harley, Ueber Urohämatin und seine Verbindungen mit animalischem Harze. Verhdlgen. der phys.-med. Gesellschaft. Würzburg. Ref. Schmidt's Jahrb., Bd. LXXXV.

Substanz zurückblieb, die beim Verbrennen eine beinahe nur aus Eisen bestehende Asche lieferte. Harley meinte deshalb, dass dieser rothe Farbstoff aus dem Hämoglobin abstamme, und nannte denselben Urohämatin.

Lawson¹⁾ veröffentlichte bald nachher seine Untersuchungen über den Harn der Tropenbewohner, aus deren Ergebnissen er den Schluss zog, dass das von Harley beschriebene Urohämatin im Harne der Tropenbewohner in grösserer Menge zu finden sei, als in dem Harne der Bewohner von kälteren Regionen.

Thudichum²⁾ meint, dass im normalen Urin ein Urochrom enthalten sei, durch dessen Oxydation an der Luft ein rother Farbstoff, das Uroerythrin, entstehe. Bei Einwirkung von Säuren oder bei höheren Temperaturen gibt sowohl das Urochrom, wie auch das Uroerythrin, ausser einigen flüchtigen, drei unlösliche Zersetzungsproducte, das Uropittin, Uromelanin und die Omicholsäure. Thudichum hat den Harn am Wasserbade concentrirt, dann nach dem Erkalten mit etwas Salzsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Bleiacetat behandelt. Beim Zerlegen des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff ging das Urochrom in Lösung. Thudichum meinte auch, man könne das unveränderte Urochrom aus dem Harn direct gewinnen durch Behandlung mit Bleiacetat.

Wird die Lösung des Urochroms mit Säuren gekocht, so bekommt sie eine braunrothe Färbung; es scheiden sich nachher daraus dunkle, harzige Tropfen ab. Aus diesem Harze kann man durch Waschen mit Wasser ein unlösliches schwarzes Pulver, das Uromelanin, gewinnen.

1) Lawson, Rob., Some observations on the Urinary and Alvine Excretions, as they appear within the Tropics. Brit. Rev., XXVIII, 1861, Oct., S. 483.

2) Urochrome, the colouring matter of Urine. The Hasting's Prize Essay. By J. L. W. Thudichum, Brit. Med. Journal. 5. Nov. 1864.

Die Omicholsäure konnte nicht analysirt werden. Dem Uropittin schreibt Thudichum die Formel: $C_{18}H_{10}N_2O_6$ zu und meint, es sei Hippursäure, in welcher ein Atom Wasserstoff durch ein Amid substituirt sei. Das Uromelanin ergab bei der Analyse 57,02% Kohlenstoff, 5,59% Wasserstoff und 12,6% Stickstoff, wonach die Formel: $C_{12}H_7NO_4$ sich constituiren liess.

Rabuteau¹⁾ hat den Harn mit Salzsäure behandelt und dann mit Amylalkohol einen Farbstoff isolirt, den er Uroerythrin nannte und dessen Entstehung er durch eine Decomposition des supponirten normalen Harnfarbstoffes, des Urochroms, erklärte. Das Uroerythrin wird durch Zinn und Salzsäure entfärbt; Alkalien reduciren es auch; und so liesse sich — meint Rabuteau — das Uroerythrin in das Urochrom zurückführen.

Dagrève²⁾ beschrieb die Farbenveränderungen, die sich einstellen, wenn man zu dem Harne im Reagensglas Salpetersäure zufließen lässt, und wollte aus der Verschiedenheit und Intensität der Farbenringe für die Pathologie wichtige Schlüsse gezogen wissen.

Kunkel³⁾ hat aus mit Salzsäure behandeltem Harn den an den ausgeschiedenen Harnsäurekrystallen haftenden Farbstoff isolirt und fand ihn eisenhaltig.

Nencki und Sieber⁴⁾ stellten durch Behandlung des Harnes mit Salzsäure und Extraction mit Amylalkohol das Urorosein dar.

Masson⁵⁾ isolirte in angesäuertem Harn aus den Niederschlägen verschiedene färbende Substanzen.

Prat⁶⁾ untersuchte die Verfärbungen des Harnes nach der Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte.

1) Gazette médicale de Paris, 1875, S. 337.

2) Ibidem, S. 494.

3) Kunkel: Ueber das Vorkommen von Eisen im Harne und in melanotischen Tumoren. Sitzungsberichte der phys.-med. Gesellschaft in Würzburg, 1881.

4) Journal f. prakt. Chemie, Bd. XXVI, S. 333.

5) Revue internationale, 1879, S. 86.

6) Gazette médicale de Paris, 1878, S. 49.

Jaffé¹⁾ erkannte zuerst, dass man ausser den erwähnten Farbstoffen häufig aus normalem Harn einen gelben Körper mit besonderen spectroscopischen Eigenschaften darstellen kann, nämlich das Urobilin.

Maly²⁾ hat dann durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Biliverdin oder Bilirubin einen Farbstoff dargestellt, welcher von ihm Hydrobilirubin genannt wurde. Er fand auch, dass das Hydrobilirubin in seinen spectroscopischen wie chemischen Eigenschaften mit dem Jaffé'schen Urobilin identisch ist.

Mac-Munn³⁾ meint, dass der normale Urin einen Körper enthält, der mit dem Choletelin viele gemeinsame Eigenschaften hat, sowie auch mit derjenigen Substanz, die man aus Hämatin unter dem Einflusse von Wasserstoffhyperoxyd erhalten kann. Ausserdem soll im normalen Harne das Chromogen des febrilen Urobilins enthalten sein, welches man durch Reduction des Choletelins darstellen kann. Er spricht ferner die Ansicht aus, dass die meisten Harnpigmente auf die Gallenfarbstoffe zurückzuführen seien, und dass die Ableitung derselben vom Hämatin möglich sei.

In den letzten Jahren wurden aus dem Laboratorium von Prof. Plósz⁴⁾ in Budapest mehrere Arbeiten über Harnfarbstoffe publicirt. Diese Untersuchungen, bei denen ich auch theilhaftig war, haben ergeben, dass, wenn man den normalen Harn 10—20 Minuten lang mit 5—10% Salzsäure erhitzt, dann den dunkelroth bis dunkelbraun gefärbten Urin

1) Arch. f. path. Anat., Bd. XLVII, S. 405.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. CLXIII, S. 77.

3) Mac-Munn, Researches into the colouring Matters of Human Urine, with an Account of the separation of Urobiline. Proceedings of the royal society of London, Bd. XXXI, S. 26 und 206.

4) Plósz: Ueber einen neuen krystallinischen Harnbestandtheil. Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. VI, S. 504. Derselbe: Ueber einige Chromogene des Harns und deren Derivate. Ibidem, Bd. VIII, S. 85. — Udránszky: Uj, jegeczes festanyag a húgy üledékében. Orvosi Hetilap, 1882. Derselbe: Vizgálatok a vizelet néhány rendes és rendellenes festőanyaga felől. Ibidem.

mit Chloroform oder Aether schüttelt, ein mehr oder weniger violettrothes Extract gewonnen wird, welches aus Indigoblau und einem anderen beigemengten rothen Farbstoff besteht. Von diesem Letzteren wurde es dann wahrscheinlich gemacht, dass er mit dem Indirubin identisch ist und neben dem Indigoblau aus dem gemeinsamen Generator derselben entsteht. Der nach Abtrennung dieser Indigosubstanzen noch immer braungefärbte Harn wurde nun mit mehreren Portionen Amylalkohol tüchtig ausgeschüttelt, dann im Scheidetrichter der Amylalkoholauszug abgetrennt. Beim Destilliren desselben aus einer Retorte im Oelbade blieb eine beträchtliche Menge schwarzbraunen Rückstandes übrig, welcher, mit warmem Wasser gewaschen, ausser löslichen Salzen auch einen gelben Farbstoff an dasselbe abgab. Die goldgelbe Lösung dieses Farbstoffes zeigte ähnliche spectroscopische Eigenschaften, wie man es bei einer Hydrobilirubinlösung finden kann. Der auf diese Weise möglichst gereinigte Rückstand des Amylalkohol-auszuges bildete spröde schwarzbraune Blättchen, die in Salpetersäure und Natronlauge löslich waren, sonst aber den meisten Lösungsmitteln widerstanden. Dieser dunkle Körper wurde vorläufig Uromelanin genannt und die Quantität desselben im mit Salzsäure gekochten normalen Harne ermittelt.

In neuester Zeit hat Giacosa¹⁾ Untersuchungen veröffentlicht, bei denen er in folgender Weise verfuhr: Er fällte den Harn mit neutralem Bleiacetat, zerlegte den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff und versetzte das Filtrat nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs in der Kälte mit Salzsäure und dem gleichen Volumen Amylalkohol. Nach einstündigem Schütteln wurde derselbe abgetrennt, mit Wasser ausgewaschen und abdestillirt. Der mit lauwarmem Wasser und verdünntem Ammoniak gewaschene und getrocknete Rückstand wurde mit absolutem Aether aufgenommen; beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein brauner Farbstoff, der beim Verbrennen 0,45% beinahe nur aus Eisen bestehende

¹⁾ Ann. di chim. e di farmacol. Ser. IV. Vol. 3, S. 201. Im Referate in den Berichten der d. chem. Gesellsch. XX. Jahrgang, No. 10, S. 393.

Asche lieferte. Giacosa meint, dass dieser Farbstoff ein bei der Abspaltung des Bilirubin aus Blutfarbstoff in der Leber sich bildendes Nebenproduct sei.

Wenn nun die verschiedenen, oft mit einander in Widerspruch stehenden Angaben der citirten Literatur zusammengefasst werden, so geht daraus Folgendes hervor:

1. Aus normalem Harne können bei der Einwirkung von oxydirenden Agentien Indigoblau und nebenbei noch andere Indigokörper, vorzugsweise Indirubin, gewonnen werden. Dieselben entstehen durch Spaltung von im secernirten Harne enthaltenen Indoxylverbindungen, und zwar der Verbindungen des Indoxyls mit Aetherschwefelsäuren und wahrscheinlich auch mit Glycuronsäure.

Baumann und Brieger¹⁾ gelang es, aus Hundeharn bei Indolfütterung das indoxylschwefelsaure Kalium und durch dessen Zerlegung mit Salzsäure das Indoxyl zu gewinnen.

Baeyer²⁾ stellte dann das Indoxyl aus Indoxylsäure dar. Aus dem Indoxyl entsteht sehr leicht Indigoblau, ebenso auch Indirubin. Durch Fermentation bildet sich im Harn von Thieren, denen grössere Mengen von Indol eingegeben sind, mehr Indigo, als die Zersetzung der indoxylschwefelsauren Verbindungen allein liefern könnte.

Schmiedeberg³⁾ hat zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass bei Indolfütterung das Indoxyl im Harne ausser in der Indoxylschwefelsäure auch in Form der noch nicht bekannten Indoxylglycuronsäure erscheine.

G. Hoppe-Seyler⁴⁾ fand dann bei Kaninchen nach Eingabe von Orthonitrophenylpropionsäure im Harne eine linksdrehende und zugleich reducirende Substanz, bei deren Zersetzung an der Luft sich reichliche Mengen von Indigo bildeten. Man kann demnach annehmen, dass das aus normalem

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. III, S. 254.

2) Berichte d. d. chem. Gesellsch. Bd. XIV, S. 1744.

3) Arch. f. exper. Path. u. Pharm., Bd. XIV, S. 307.

4) Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. VII, S. 178 und 403.

Harne gewonnene Indigoblau nur zum Theil von der Spaltung der indoxylschwefelsauren Verbindungen herrührt, zum anderen Theil aber durch die Zersetzung der vermutheten Indoxylglycuronsäure entsteht.

2. In den meisten normalen Harnen ist Urobilin, oder was das Gleiche bedeutet, Hydrobilirubin nachzuweisen.

3. Es muss bisher noch als unentschieden betrachtet werden, ob die nach Abtrennung der in 1. und 2. erwähnten Farbstoffe aus dem mit Säuren gekochten oder auf andere Weise oxydirten Harne noch zurückbleibende Dunkelfärbung einem speciellen Farbstoffe zuzuschreiben ist, der vielleicht durch Spaltung eines im normalen Harne bereits enthaltenen Farbstoffgenerators, etwa eines Chromogens, entsteht, oder ob bei der Einwirkung von Säuren oder anderen oxydirenden Agentien auf den normalen Harn verschiedene sonst ungefärbte Bestandtheile desselben sich in der Weise zersetzen, dass eine mehr oder weniger intensive Färbung bedingt wird.

Die Frage ist noch ungelöst, ob der normale Harn ausser dem etwa vorhandenen Hydrobilirubin und der Indigo liefernden Substanzen, einen oder vielleicht auch mehrere Farbstoffe, chemisch definirbare Körper, enthält, durch deren Zersetzungen unter der Einwirkung von oxydirenden Agentien gefärbte Substanzen entstehen, welche die Farbenveränderungen des Harns erklären könnten. Die Resultate der bisher in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen sind keineswegs solche, dass sie sich auf chemisch genau präcisirte Körper stützen liessen.

Indem ich mich anschickte, die gefärbten und färbenden Substanzen zu untersuchen, welche im mit Säuren gekochten Harne entstehen, wollte ich zuerst mich davon überzeugen, ob der Amylalkohol zur Abtrennung dieser Stoffe wirklich in verlässlicher Weise angewendet werden kann.

Es wurde zu diesem Zwecke ein Liter normaler Menschenharn mit 5% Salzsäure eine Viertelstunde lang erhitzt, und nachher mit Amylalkohol¹⁾ so lange geschüttelt, als derselbe eine deutliche Färbung noch erkennen liess. Von dem im Scheidetrichter abgetrennten Amylalkoholauszuge wurde dann aus der Retorte im Oelbade der Amylalkohol verjagt; es blieb eine braunschwarze, amorphe Masse zurück, welche mit kaltem und warmem Wasser, mit Alkohol und Aether gewaschen und dann über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wurde. Sie wog 0,6830 gr.

Zur Parallele versetzte ich ein Liter destillirtes Wasser mit 5% Salzsäure und schüttelte mit Amylalkohol mehrmals tüchtig aus. Nach dem Abtrennen und Abdestilliren desselben blieb ebenfalls eine braunschwarze, amorphe Substanz zurück, welche mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, und dann über Schwefelsäure getrocknet, 0,5174 gr. wog.

Ich will hier gleich erwähnen, dass der braune Rückstand des Amylalkohols sowohl an das warme Wasser, als auch an den Aether einen citronengelb gefärbten Körper abgab, dessen concentrirte wässrige Lösung, im Sonnenspectrum zwischen E und F, und noch etwas darüber hinaus gegen G, eine diffuse Absorption zeigte, welche bei Verdünnung der Lösung einem schmäleren, doch immerhin nicht ganz scharf präcisirten Absorptionsstreifen Platz gab. Die Lösung zeigte ausserdem bei auffallendem Lichte eine schwach ausgeprägte grünliche Fluorescenz.

Ich habe nun eine Portion Amylalkohol mit 5% Salzsäure angesäuert und einige Tage hindurch dem zerstreuten Sonnenlichte ausgesetzt. Es stellte sich schon nach einigen Stunden eine deutliche Gelbfärbung ein, welche immer mehr an Intensität zunahm und schliesslich im Verlaufe von vier Tagen in Braun überging. Dünne Schichten zeigten dann im Spectrum einen recht gut ausgeprägten Absorptionsstreifen, welcher dem des Hydrobilirubins sehr nahe liegt.

¹⁾ Der hiezu benützte Amylalkohol wurde von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogen.

Der Amylalkohol wird also von der Salzsäure nicht nur beim Erhitzen angegriffen, sondern die Zersetzung wird allmählig auch schon in der Kälte eingeleitet. Der schwarzbraune amorphe Rückstand, welchen man beim Abdestilliren des angesäuerten Amylalkohols erhalten kann, ist, was die physikalischen Eigenschaften, ganz besonders aber die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so ähnlich den gefärbten Zersetzungsproducten, die sich aus dem mit Säuren gekochten Harne auch ohne Anwendung von Amylalkohol gewinnen lassen, wie es weiter unten geschildert werden soll, dass eine Trennung, respective Erkennung derselben ohne besonderes Verfahren, Reactionen und Elementaranalyse kaum möglich erscheint.

Es lag ausser meinem Plane und Vorhaben, diese Zersetzungsproducte, welche beim Verharzen des Amylalkohols entstehen, auch noch weiter untersuchen und prüfen zu wollen; ich will nur noch erwähnen, dass die optischen Eigenschaften sowohl des Amylalkohols vor der Ansäuerung, als auch seines Destillats, wenigstens was das Verhalten gegen polarisirtes Licht betrifft, keinen wesentlichen Unterschied erkennen liessen. Der Amylalkohol, sowie das Destillat, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ueberdestilliren aus der Retorte im Oelbade gewonnen wurde, zeigten dieselbe Winkeldrehung der Polarisationssebene. Es scheint also, dass, wenn der gewöhnliche Gährungsamylalkohol, welcher doch als ein Gemisch von Isobutylcarbinol, secundärem Butylcarbinol und wahrscheinlich auch noch von normalem Amylalkohol anzusehen ist, eine Zersetzung durch Salzsäure und durch Erhitzen erfährt, die einzelnen Bestandtheile desselben in gleichmässiger Weise sich bei dieser Zersetzung betheiligen, und dass so keine Veränderung in ihrem relativen Mengenverhältniss eintritt. Besonders dürfte hierbei der relative Gehalt an activem Amylalkohol keine wesentliche Abnahme erfahren.

Ich wollte nun noch versuchen, ob sich vielleicht Methoden finden liessen, durch welche man dieses Verharzen des Amylalkohols doch verhüten und so denselben für die

Abtrennung der gefärbten Zersetzungsproducte aus dem mit Säuren gekochten Harne verwendbar machen könnte, da er für diesen Zweck sonst vortheilhaft zu sein scheint. Ich wusch deshalb den in der oben geschilderten Weise, aber recht schnell bereiteten Amylalkoholauszug mit grossen Portionen destillirten Wassers, um die darin absorbirte Säure möglichst zu entfernen, doch musste ich mich davon überzeugen, dass der Amylalkohol die einmal aufgenommene Salzsäure nur sehr schwer und unvollständig an das Wasser wieder abgibt. Mit Salzsäure gemischter Amylalkohol zeigte selbst nach sehr lange fortgesetztem Waschen mit Wasser noch eine deutlich saure Reaction und lieferte nach dem Abdestilliren dieselben Zersetzungsproducte, dieselben harzigen Substanzen, wie sie bereits angeführt wurden, wenn auch in geringerer Menge, als wenn man den Amylalkohol ohne vorhergehendes Waschen mit Wasser zur weiteren Bearbeitung benützt.

Da dieses Verfahren auch noch keine vollständige Sicherheit gewährte, so versuchte ich die Säure aus dem Amylalkoholauszuge auf eine andere Weise zu entfernen. Ich stumpfte dieselbe mit Kreide ab und bekam so einen Amylalkoholextract, welcher das blaue Lakmuspapier absolut nicht veränderte und zur weiteren Ausführung der Untersuchungen ganz geeignet erschien. Indessen tauchte der Zweifel auf, ob die in demselben suspendirten oder gelösten, aus dem Harne abgetrennten gefärbten Substanzen das Erhitzen bis auf 132° C. — eine Temperatur, welche zum Abdestilliren des Amylalkohols nothwendig ist —, ohne eine Zersetzung einzugehen, aushalten könnten. Es wurde deshalb der vorher mit Kreide neutralisirte Amylalkoholauszug nicht aus der Retorte im Oelbade abdestillirt, sondern mit destillirtem Wasser gemischt, in einen mit dem Kühler in Verbindung gesetzten, geräumigen Kolben gebracht. So wurde dann der Amylalkohol vermittelst Durchleitung von Wasserdämpfen verjagt. Nachdem der Amylalkohol vollständig übergegangen war, fiel eine in demselben gelöst gewesene braunschwarze Substanz in harzigen Tröpfchen aus, welche in Wasser so gut wie gar

nicht löslich war. Auf diese Weise gewann ich aus einem Liter mit Säuren gekochten normalen Menschenharn 0,0973 gr. lufttrockene Substanz. Ob dieser Körper wirklich nur aus dem Harn aufgenommen wurde, oder ob er nicht vielleicht ein Gemenge von harzigen Zersetzungsproducten des Amylalkohols und gefärbten Harndecompositionsproducten war, das liess sich wegen der oben bereits angedeuteten Schwierigkeit der Trennung und der geringen Quantität nicht feststellen, doch muss ich es für wahrscheinlich halten, dass man bei der Anwendung von diesen Vorsichtsmassregeln die störende Zersetzung des Amylalkohols vermeiden kann.

Die eben angeführten Versuche zeigen deutlich, zu wie ganz verschiedenen Resultaten man gelangen kann, wenn der Amylalkohol ohne Weiteres zur Isolirung gefärbter Substanzen aus sauren Lösungen angewendet wird, oder wenn man denselben nur unter Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmassregeln dazu benützt.

Dieser schlechten Eigenschaften des Amylalkohols wegen musste ich also darauf verzichten, von demselben bei meinen weiteren Arbeiten Gebrauch zu machen; wollte ich alle nothwendigen Vorsichtsmassregeln beachten, so hätte das bei Bearbeitung von grösseren Mengen Urins, wie sie zur Erreichung meiner Zwecke erforderlich schienen, zu einer äusserst langwierigen Procedur geführt, abgesehen von manchen anderen Unannehmlichkeiten, die das Arbeiten von Amylalkohol mit sich bringt.

Ich war deshalb gezwungen, mich nach anderen Methoden umzusehen, mittelst welcher die gefärbten Zersetzungsproducte aus dem mit Säuren gekochten Harne vollständig abgetrennt werden können. Es zeigte sich schon bei den Vorversuchen, dass in einem und demselben Harne durch stärkere Säuerung und längeres Erhitzen eine viel dunklere Färbung hervorgerufen werden kann, als wenn man nur wenig Säure zusetzt und kürzere Zeit erhitzt.

Es lag der Gedanke nahe, dass in allen bisher über diesen Gegenstand ausgeführten Arbeiten sowohl die Einwirkung der Säure, als auch der Temperatur nicht genügend

waren. Diese Ansicht wurde auch dadurch bestätigt, dass eine Portion Harn, welche mit Salzsäure gekocht, dann mit Amylalkohol ausgeschüttelt und auf diese Weise möglichst entfärbt worden war, bei nochmaligem Erhitzen wieder eine beträchtliche Verdunkelung zeigte.

Nach verschiedenen Hin- und Herversuchen in dieser Richtung erwies sich schliesslich folgendes Verfahren als am schnellsten und besten zum Ziele führend:

Der normale Menschenharn, in welchem weder Eiweiss, noch Zucker nachzuweisen waren, wurde bei 60° C. bis auf $\frac{1}{6}$ eingedampft, dann zur möglichst vollständigen Entfernung der Harnsäure mit 10 Vol.-% Salzsäure versetzt und 48 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen gelassen. Es wurde nachher die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Harnsäurekrystallen abfiltrirt, in einen geräumigen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und dann über freier Flamme mindestens 18 Stunden lang gekocht. Eine Veränderung der Farbe trat schon ein, als die Salzsäure zu dem eingeeengten Harn zugegossen wurde, und nach 48 Stunden war die Flüssigkeit meistens mahagonibraun; es liessen sich aber in derselben keine Ausscheidungen erkennen; es war keine Trübung vorhanden, abgesehen von den geringen Mengen von gefärbter feinpulveriger Substanz, welche die Harnsäure mitgerissen hatte. Diese Eigenschaft der Harnsäure bedingt allerdings eine kleine Differenz bei der quantitativen Bestimmung, doch ist diese Fehlerquelle eine so geringe, dass sie füglich ausser Acht gelassen werden kann. Selbst dann, wenn ich zehn Liter Harn oder noch mehr zur Bearbeitung genommen hatte, war ich doch nicht im Stande, aus dem sonst recht voluminösen Harnsäureniederschlage die gefärbten Zersetzungsproducte des Harnes in reinem Zustande in einer so grossen Menge zu gewinnen, dass dieselben zu weiteren Reactionen genügt hätten.

Schon bevor der von der Harnsäure möglichst befreite, dunkelgefärbte, jedoch klare Harn in's Kochen gerieth, war in demselben eine recht beträchtliche Ausscheidung von einem sehr feinpulverigen Niederschlage bemerkbar, der dann beim

Sieden so bedeutend wurde, dass die ganze Masse ein trübes Aussehen bekam und die Schaumblasen mit einem feinen, schwarzen Pulver bestreut erschienen. Es trat dabei meistens ein so heftiges Stossen in der Flüssigkeit ein, dass eine Platindrahtspirale in dieselbe eingebracht werden musste.

Bei den verschiedenen Versuchen, die ich in dieser Richtung unternommen habe, zeigte sich, dass der grösste Theil der Ausscheidung bereits nach der zweiten Stunde des Kochens zu Stande gekommen war; doch ist zur vollkommnen Beendigung der Einwirkung der Säure auf den Harn das Fortsetzen des Kochens über diese Frist hinaus erforderlich. Zwei Portionen wurden probeweise etwas über 44, respective 56 Stunden im Sieden erhalten, es erwies sich aber später, dass es nicht nothwendig ist, den Harn mit der Salzsäure so lange zu erhitzen. In den meisten Fällen war die Reaction nach 18stündigem Kochen beendet.

Am besten verlief die Reaction, wenn auf 100 cbcm. Harn 10 cbcm. Salzsäure genommen wurden. 5 Vol.-% sind zu wenig, weil ein Theil der Säure neutralisirt wird: bei dem lange anhaltenden Kochen können nämlich durch die Säure einige stickstoffhaltige Bestandtheile des Harns, besonders aber der Harnstoff, zersetzt werden; das dabei sich bildende Ammoniak bindet nun zum Theil die Säure. So geschah es bei einem besonders harnstoffreichen Harne, dass nach 12stündigem Kochen desselben mit 5 Vol.-% Salzsäure das Gemisch neutrale Reaction zeigte und beim Stehen sich ein bedeutender Niederschlag von phosphorsauren Salzen bildete. 10 Vol.-% waren aber immer genügend, um selbst bei dem Verlust, der von der Neutralisation durch das Ammoniak herrührt, noch so viel freie Säure übrig zu lassen, dass aus dem Harne die fraglichen gefärbten Substanzen vollständig ausgeschieden werden konnten.

Ich machte Versuche auch mit stärkerer Ansäuerung des Harnes; in einem Falle habe ich selbst 25 Vol.-% angewendet, doch zeigte sich kein Vortheil, der Process wurde dadurch nicht wesentlich beschleunigt. Dem gegenüber glaube ich aber behaupten zu können, dass die aus dem Harne

gewonnenen gefärbten Substanzen bei der Anwendung von so viel Säure zu ihrer Abtrennung unlöslicher und für die weitere Bearbeitung ungeeigneter geworden sind.

Wenn angenommen werden konnte, dass keine weitere Ausscheidung von gefärbten Zersetzungsproducten im Harn mehr erfolgte, was — wie erwähnt — in den meisten Fällen nach 18stündigem Kochen am Rückflusskühler der Fall war, so wurde die Flüssigkeit filtrirt, der am Filter zurückgebliebene Niederschlag mit Wasser gewaschen und das Waschwasser mit dem Filtrate vereinigt.

Ich möchte hier gleich bemerken, dass das Filtrat nicht vollkommen farblos war; es blieb immer ein geringer Theil der gefärbten Substanzen in Lösung, die meistens eine orange-gelbe bis kirschrothe Farbe verursachten; es gelang aber auch diese geringen Mengen bis auf Spuren aus der Lösung abzutrennen, indem das Filtrat und das mit demselben vereinigte Waschwasser etwas eingeengt, dann mit Kreide neutralisirt und nachher mit phosphorsaurem Natron behandelt wurden. Es bildete sich ein sehr voluminöser flockiger Niederschlag, welcher alles Gefärbte mit sich riss; dieser wurde dann von der entfärbten Flüssigkeit abgetrennt, mit einer sehr verdünnten Lösung von Ammoniak gewaschen und getrocknet. Es gelang zwar nicht, diese gefärbten Substanzen aus dem Niederschlage in der Reinheit darzustellen, welche die directe Ausscheidung aus dem Harn besass, doch war es möglich, mit denselben Reactionen auszuführen, die, wie es weiter unten geschildert werden soll, auch für die freiwillig ausgefallenen Zersetzungsproducte des mit Säuren gekochten Harnes charakteristisch zu sein scheinen.

Der aus dem Harn zuerst gewonnene Niederschlag wurde mit kaltem und warmem Wasser, mit Alkohol und Aether gewaschen, nachher in verdünnter Natronlauge gelöst und aus derselben mit Schwefelsäure gefällt. Diese Procedur wurde zwei- bis dreimal wiederholt, und so gelang es, die Substanz möglichst rein und aschefrei zu gewinnen; sie wurde schliesslich über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Bei der Reinigung derselben geht immerhin ein geringer Theil ver-

loren, indem die Schwefelsäure Spuren löst; es imbibirt sich ausserdem beim Filtriren etwas in das Papier hinein, und zum Schluss gelingt es wohl kaum, die Substanz von dem Filter vollständig abzutrennen, wenn man nicht Gefahr laufen will, eine Verunreinigung mit Papierfasern zu bekommen.

Der gereinigte, aus Natronlauge mit Schwefelsäure gefällte und getrocknete Körper bildet spröde, glänzende, schwarzbraune Blättchen, die sich recht leicht pulverisiren lassen. Er ist in kaltem Wasser, in verdünntem Alkohol, in Aether, Chloroform, sowie auch in verdünnten Säuren so gut wie gar nicht, in warmem Wasser, absolutem Alkohol, Petroläther, concentrirter Schwefel- und Salzsäure sehr schwer löslich; löst sich gut in Amylalkohol und concentrirtem Ammoniak, ganz besonders leicht aber in Kali- oder Natronlauge; er wird ausserdem von concentrirter Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, gelöst, doch wird diese schön rothe Lösung bald blässer, es scheint, dass dabei eine Zersetzung stattfindet.

Die Substanz ist nicht sublimirbar, gibt bei der trockenen Destillation Dämpfe von stechendem Geruch ab, die jedoch nicht weiter geprüft wurden. Mit Natronkalk erhitzt, liefert sie beträchtliche Mengen von Ammoniak. Sie kann bis auf 115° C. ohne Zersetzung erhitzt werden; bei höherer Temperatur bläht sich die ganze Masse auf und ballt dann zu festen Klümpchen zusammen; es ist dabei die Entwicklung von Gas zu beobachten, dessen Geruch sehr an Ameisensäure erinnert. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt die Substanz mit heller Flamme und lässt nur minimale Mengen von Asche zurück, die absolut gar keinen Eisengehalt erkennen lassen.

Bevor über die Resultate der Elementaranalyse berichtet wird, möchte ich noch einige Versuche aufführen, die illustriren sollen, in welcher Quantität diese schwarzbraune Substanz aus dem mit Salzsäure gekochten Harne gewonnen werden kann. Es wurde schon erwähnt, dass ein Theil derselben mit der Harnsäure verloren geht, ein anderer Theil schliess-

lich noch in Lösung bleibt und nicht rein gewonnen werden kann; es lassen sich kleine Verluste ausserdem auch noch bei der Reinigung der Substanz nicht vermeiden, doch sind die verlorenen Mengen insgesamt so gering, dass die bei den quantitativen Bestimmungen gewonnenen Zahlen als annähernd richtig anzusehen sind.

I. Bestimmung.

10 Liter Harn, auf $\frac{1}{6}$ eingengt, mit 10 Vol.-% Salzsäure 48 Stunden lang stehen gelassen, abfiltrirt, dann 18 Stunden am Rückflusskühler gekocht, gaben eine Ausbeute von 2,3147 gr., also 0,0231%.

II. Bestimmung.

9,5 Liter Harn, auf $\frac{1}{6}$ eingengt, mit 10 Vol.-% Salzsäure 48 Stunden lang stehen gelassen, abfiltrirt, dann 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht, gaben eine Ausbeute von 2,8953 gr., also 0,0304%.

III. Bestimmung.

11 Liter Harn, auf $\frac{1}{6}$ eingedampft, mit 10 Vol.-% Salzsäure 48 Stunden lang stehen gelassen, abfiltrirt, dann 26 Stunden am Rückflusskühler gekocht, gaben eine Ausbeute von 3,6720 gr., also 0,0333%.

IV. Bestimmung.

8 Liter Harn, auf $\frac{1}{6}$ eingengt, mit 10 Vol.-% Salzsäure 48 Stunden lang stehen gelassen, abfiltrirt, dann 18 Stunden am Rückflusskühler gekocht, gaben eine Ausbeute von 2,1784 gr., also 0,0272%.

V. Bestimmung.

13 Liter Harn, auf $\frac{1}{6}$ eingengt, mit 10 Vol.-% Salzsäure 48 Stunden lang stehen gelassen, abfiltrirt, dann 25 Stunden am Rückflusskühler gekocht, gaben eine Ausbeute von 3,8132 gr., also 0,0293%.

Man könnte bei der Vergleichung dieser Bestimmungen zur Ansicht kommen, dass das länger fortgesetzte Kochen eine Steigerung der Ausbeute zur Folge hat, doch wäre das

unrichtig: es soll später vielmehr bewiesen werden, von welchen Factoren die Menge der aus dem Harn auf diese Weise gewonnenen gefärbten Substanzen abhängt: bei dieser Gelegenheit werden auch die geschilderten Bestimmungen noch einmal berücksichtigt werden müssen.

Doch lässt sich aus den angegebenen Procentzahlen bereits der Schluss ziehen, dass die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Mengen dieser Substanzen im Urin unrichtig sind. Ebenso muss ich zugeben, dass die Bestimmungen, welche ich im Laboratorium von Prof. Plösz über die Quantität des aus 24stündiger Harnmenge gewinnbaren Uromelanins angestellt habe¹⁾, nur darum so relativ hohe Werthe ergaben, weil dieses Uromelanin wahrscheinlich ein Gemenge von gefärbten Zersetzungsproducten des Harnes und von verharztem Amylalkohol war.

Die Elementaranalyse wurde mit zwei, aus ganz verschiedenen Harnportionen dargestellten Präparaten ausgeführt²⁾.

- I. 0,2152 gr. lieferten 0,4328 gr. Kohlensäure, 0,0842 gr. Wasser und 0,0018 gr. Asche.
 II. 0,4916 gr. lieferten 46,8 cbcm. Stickstoffgas, bei 754 mm. Luftdruck, 23,8° C. und 286 mm. Höhe der Wassersäule im Absorptionsrohr.
 III. 0,2151 gr. lieferten 0,4426 gr. Kohlensäure, 0,0803 gr. Wasser und 0,0008 gr. Asche.
 IV. 0,5433 gr. lieferten 42 cbcm. Stickstoffgas, bei 757 mm. Luftdruck, 22° C. und 315 mm. Höhe der Wassersäule im Absorptionsrohr.

	I.	II.	III.	IV.
C	55,31	—	56,32	—
H	4,38	—	4,16	—
N	—	10,29	—	8,44

Um über die Natur der fraglichen Substanz noch mehr Aufschlüsse erhalten zu können, erschien es zweckmässig,

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. VIII, S. 92.

²⁾ Kohlenstoff und Wasserstoff wurden im offenen Verbrennungsrohr mit Luft- und Sauerstoffdurchleitung, Stickstoff nach Dumas's Princip mit dem modificirten Ludwig'schen Verfahren bestimmt.

einige Zersetzungsproducte kennen zu lernen. Es wurde deshalb der Einfluss des schmelzenden Kali auf dieselbe geprüft.

Ich brachte zu diesem Zwecke die Substanz mit der zehnfachen Menge von Aetzkali und etwas destillirtem Wasser in eine Retorte und erhitzte das Gemisch im Oelbade — mit der Temperatur langsam ansteigend — schliesslich bis auf $235-240^{\circ}$ C. Die Destillationsproducte wurden durch den Kühler in destillirtes Wasser geleitet.

Die Reaction verlief meistens ganz glatt; man musste nur — besonders im Anfang — sehr darauf achten, dass die Masse nicht überschäumte. Ich wählte deshalb auch möglichst steile Retorten.

Hatte das schmelzende Kali seine Wirkung auf die Substanz vollständig entfaltet, so fiel die schäumende Masse zusammen und trocknete ein; dies zeigte das Ende der Reaction an. Es wurde dann nach dem Erkalten zu dem Schmelzrückstande verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. : 5 Vol. H_2O) zugegan, bis die Lösung eine schwach saure Reaction zeigte.

Das Destillat in der Vorlage hatte einen penetrant ammoniakalischen Geruch: es wurde über freier Flamme aus einem Kolben nochmals überdestillirt, mit Salzsäure angesäuert und am Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und in der filtrirten wässerigen Lösung die Fällung mit Platinchlorid vorgenommen. Den entstandenen Niederschlag wusch ich am Filter mit Alkohol fleissig aus und trocknete denselben über Schwefelsäure. Er bestand aus schön ausgebildeten, goldgelben Octaëdern.

Die Platinbestimmungen ergaben folgende Werthe:

- I. 0,3364 gr. Substanz lieferten bei dem Verbrennen 0,1502 gr. Pt., also 44,64%.
- II. 0,3562 gr. Substanz lieferten bei dem Verbrennen 0,1572 gr. Pt., also 44,13%.
- III. 0,4620 gr. Substanz lieferten bei dem Verbrennen 0,2038 gr. Pt., also 44,11%.

Diese Werthe stimmen annähernd mit dem Platininghalte des einfachen Ammoniumplatinchlorids (44,19%) zusammen; die Krystallform sprach auch für die Identität.

Die schwefelsaure Lösung des Schmelzrückstandes enthielt einen voluminösen, braunen Niederschlag; derselbe wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, dann in Natronlauge gelöst und aus derselben mit Schwefelsäure gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Procedur wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet. Sie bildete pechschwarze, glänzende Blättchen, die in Alkohol theilweise, in Wasser und Aether schwer löslich waren; Alkalien lösten sie leicht auf. Die Substanz war stickstofffrei; sie wurde nachher der Elementaranalyse unterworfen:

0,2276 gr. lieferten 0,5177 gr. Kohlensäure, 0,0796 gr. Wasser und 0,0010 gr. Asche.

Kohlenstoff	62,26 %.
Wasserstoff	3,9 %.
Asche	0,44 %.

Die von dieser unlöslichen Substanz abfiltrirte schwefelsaure Lösung des Schmelzrückstandes wurde über freier Flamme so weit destillirt, dass $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit überging. Das Destillat reagirte stark sauer und reducirte ammoniakalische Silbernitratlösung mit Leichtigkeit; es wurde mit Kreide neutralisirt, filtrirt, etwas eingeengt, nachher mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt und die salzsaure Lösung im Scheidetrichter mit Calciumchlorid gemischt.

Es schieden sich einige ölige Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus; diese wurden abgetrennt, überdestillirt, das Destillat in Aether gelöst, mit Barytwasser geschüttelt und mit Kohlensäure behandelt. Der Niederschlag wurde am Filter mit warmem Alkohol ausgewaschen; die alkoholische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten eine schwach gelbliche, halb krystallinische Masse. Zur Bestimmung des Baryumgehaltes wurde die Substanz im Platintiegel verbrannt, die Asche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das schwefelsaure Baryum auf einen aschefreien Filter gesammelt, geglüht und gewogen.

0,0412 gr. Substanz gaben 0,0158 BaSO₄, also 21,33% Ba.

Dieser Baryumgehalt stimmt für den palmitinsauren Baryt (21,17%), doch könnte er auch ein Gemisch von Baryumsalzen verschiedener hoher Fettsäuren bedeuten.

Nach Abscheidung dieser öligen Tropfen wurde die Flüssigkeit aus dem Scheidetrichter in einen Kolben gebracht und in zwei Fractionen überdestillirt. Die Destillate wurden bei Lichtabschluss mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt und der Niederschlag abfiltrirt. Besonders in der ersten Portion war nach der Zugabe von Silberoxyd eine starke Gasentwicklung bemerkbar, was auf eine Zerstörung der darin befindlichen Ameisensäure schliessen lässt.

Die Filtrate wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt, zur Verjagung desselben dann am Wasserbade digerirt, nachher mit Barytwasser gemischt und mit Kohlensäure behandelt, die Flüssigkeit von dem Niederschlage abgetrennt, verdampft, nochmals in Wasser gelöst und dann zur Krystallisation unter die Luftpumpe gebracht.

Der krystallinische Rückstand wurde nun in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, das schwefelsaure Baryum auf ein aschefreies Filter gebracht, geglüht und gewogen.

I. Fraction.

1,0466 gr. gaben 0,9316 gr. BaSO_4 , also 52,35% Ba.

II. Fraction.

0,1506 gr. gaben 0,1112 gr. BaSO_4 , also 44,48% Ba.

Die Buttersäure erfordert 44,05%, die Essigsäure 53,8% Ba — Werthe, die den gefundenen nahe kommen.

Die schwefelsaure Lösung des Schmelzrückstandes wurde nach der Abtrennung der fetten Säuren mit grossen Portionen Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit Natriumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt, dann mit mehreren Portionen Aether extrahirt (Auszug a), nach Abtrennung des Aethers schnell mit Essigsäure angesäuert und wieder mit Aether ausgeschüttelt (Auszug b).

Der Rückstand des Aetherauszuges a) bildete kleine, rhombische Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösten.

Mit Alkalien versetzt, bräunte sich die Lösung an der Luft. Mit einigen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung färbte sie sich dunkelgrün; nach Zusatz von wenig Soda ging die grüne Farbe in violettroth über. Die Lösung reducirte Silber bereits in der Kälte. Die Reaction mit Eisenchlorid und Soda ist bekanntlich den Orthodioxycbenzolverbindungen eigen; die Reduction sprach für Brenzcatechin.

Der Rückstand des Aetherausuges b) bildete kleine, glänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich waren. Mit Eisenchlorid färbte sich die sauer reagirende Lösung grün, nach Zusatz von verdünnter Sodalösung blau, später roth (charakteristische Reaction auch für die Körper

mit dem Protocatechusäurerest, $C_6H_3 - \begin{matrix} C... \\ OH) \\ OH \end{matrix}$)¹⁾. Mit Kreide

neutralisirt und filtrirt, gab sie mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten Eisenvitriollösung eine schöne, dunkelblaue Färbung. Alles dies sprach dafür, dass wir es mit Protocatechusäure zu thun hatten.

Die essigsäure Lösung, von welcher die Aetherauszüge a) und b) abgetrennt waren, gab mit Calciumchlorid einen bedeutenden Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

In der schwefelsauren Lösung des Schmelzrückstandes konnte ausserdem noch Kieselsäure nachgewiesen werden, doch hat das keine Bedeutung, da sie von der Einwirkung des Alkali auf Glas herrühren kann.

Es lieferte also die aus dem normalen Menschenharn durch Kochen mit Salzsäure gewonnene, schwarzbraune Substanz bei der Einwirkung von schmelzendem Kali: Ammoniak, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure (?), Brenzcatechin, Protocatechusäure, und einen stickstofffreien Rest, der die procentische Zusammensetzung von:

Kohlenstoff	62,26 %
Wasserstoff	3,9 %
Sauerstoff	33,84 %

zeigte.

¹⁾ Tiemann u. Parrisius, Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. XIII, S. 2380.

Die Quantitäten der einzelnen Zersetzungsproducte wurden nicht bestimmt.

Was das relative Verhältniss der Protoeatechusäure und des Brenzcatechin betrifft, so ist es wahrscheinlich, dass die sich bildende Protocatechusäure, bei stärkerem und länger dauerndem Erhitzen, in Kohlensäure und Brenzcatechin zerlegt und auf diese Weise die Menge des letzteren vermehrt wird.

(Fortsetzung folgt.)