

# Ueber die Natur der Kohlehydrate des normalen Harns.

## I. Mittheilung.

Von

**Karl Baisch.**

(Aus dem Laboratorium von Professor Baumann, Freiburg i. B.)  
(Der Redaction zugegangen am 30. Juni 1893.)

Durch Untersuchungen von Brücke<sup>1)</sup>, Bence-Jones<sup>2)</sup>, Abeles<sup>3)</sup>, Schilder<sup>4)</sup> und Anderen ist das Vorkommen von Traubenzucker oder dem Traubenzucker ähnlichen Substanzen im normalen Harn festgestellt oder mindestens sehr wahrscheinlich gemacht worden. Es ist aber bis dahin nicht gelungen, die zuckerartigen Substanzen des Harns im reinen Zustand zu isoliren. Einen Weg, um eine Verbindung dieser Körper in reinem Zustand darzustellen, schien eine Beobachtung von E. Baumann<sup>5)</sup> zu eröffnen, welcher fand, dass im normalen Harn mehrere Substanzen enthalten sind, welche beim Schütteln des Harns mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Wasser und in Alkalien unlösliche Benzoylverbindungen bilden und dass nach vorläufigen Versuchen dabei immer etwas von einem benzoylirten Traubenzucker ausgefällt werde.

<sup>1)</sup> Wiener medic. Wochenschrift, Bd. 19, S. 20, 1858; Sitzungsber. der math.-naturw. Cl. der kgl. Akad. d. Wissensch. z. Wien, Bd. 39, S. 15.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Quart. Journ., Bd. 14, S. 22; Chem. Centralblatt, 1862, S. 633.

<sup>3)</sup> Centralbl. f. d. med. Wissensch., 1879, 33, 209, 385.

<sup>4)</sup> Wiener med. Blätter 1886, S. 384.

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 19, S. 3220.

Später zeigte v. Udránszky<sup>1)</sup>, dass diese Benzoylverbindungen die Schiff'sche Furfurolreaction in eclatanter Weise geben und schloss daraus, was durch die Furfurolreactionen, welche jeder normale Harn gibt, bestätigt wurde, dass Zuckerarten constante Bestandtheile jedes Harns seien.

Die aus dem Harn abgeschiedenen Benzoylverbindungen wurden zuerst von Wedenski<sup>2)</sup> untersucht, welcher feststellte, dass sie geringe Mengen von stickstoffhaltigen Substanzen enthalten und bei der Analyse des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes Werthe lieferten, welche zwischen denen liegen, die den Benzoylestern des Traubenzuckers und denen des Dextrins und Glycogens entsprechen.

Es war indessen damals schon bekannt, dass bei der Benzoylirung der Zuckerarten immer Gemenge verschiedener Benzoylverbindungen erhalten werden und Wedenski bemerkt deshalb mit Recht, dass aus den von ihm mitgetheilten Analysen bestimmte Schlüsse auf die eine oder andere Benzoylverbindung eines bestimmten Kohlehydrates nicht gezogen werden können.

Bei dem Versuch, den Ester zu spalten, fand Wedenski sodann, dass er sich durch Erhitzen mit Natronlauge nur zum Theil verseifen lässt. Die dabei erhaltene vom nicht-verseiften Theile abfiltrirte Lösung gab mit Kupfersulfat einen blauen, flockigen Niederschlag, der gesammelt und in starker Salzsäure gelöst beim sofortigen Versetzen mit absolutem Alkohol eine weissliche Fällung erzielen lässt — ein Verhalten, wie es Landwehr<sup>3)</sup> als für das thierische Gummi charakteristisch angegeben hatte.

Den mit Natronlauge nicht verseifbaren Antheil behandelte er mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt dadurch nach Entfernung der abgespaltenen Benzoësäure durch Aether eine Lösung, die sich gegen Alkalien und alkalische Kupfer oder Wismuthlösung wie Traubenzucker verhielt und wieder

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 12. S. 379.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 13. S. 120.

<sup>3)</sup> Centralbl. f. d. med. Wissensch., Bd. 23, S. 369.

benzoylirt werden konnte — deren wirksame Substanz er deshalb auch für Traubenzucker ansprach.

Wedenski's Untersuchungen waren, wie am Schlusse seiner Veröffentlichung mitgetheilt wird, nur vorläufige, nicht zum Abschluss gebrachte, sie wurden von Luther, Roos, Treupel und Anderen zum Theil auf anderen Wegen weiter verfolgt.

Luther, der in seiner Inaugural-Dissertation «Ueber das Vorkommen von Kohlehydraten im normalen Harn» sich ausführlich mit den verschiedenen Methoden des qualitativen und quantitativen Nachweises von Zucker im normalen Harn beschäftigt, combinirte zuerst die Furfurolreaction mit der Gährmethode und seine Resultate sind für unsere Zwecke deshalb von Interesse, weil er auf diesem Wege zu einer bestimmten Verhältnisszahl von Traubenzucker und thierischem Gummi gelangen zu können glaubte. Er bestimmte, nämlich mittels der Furfurolreaction im frischen Harn den Kohlehydratgehalt, liess alsdann den Harn mit Hefe vergähren und bestimmte wieder. Die Differenz der zwei Werthe bezog er auf Traubenzucker, den Rest auf nicht vergohrenes thierisches Gummi<sup>1)</sup>. Er kam so zu der Anschauung, dass das thierische Gummi den grösseren Theil, nämlich 52% der im Harn enthaltenen Kohlehydrate darstelle. Auf diese Schlussfolgerungen Luther's soll später genauer eingegangen werden.

Salkowski hat bei einer Untersuchung über die Bildung flüchtiger Fettsäuren bei ammoniakalischer Harngährung gefunden, dass Harn, der lange Zeit gefault hat, die Molisch-Udránszky'sche<sup>2)</sup> Furfurolreaction unvergleichlich schwächer zeigt, als der frische Harn, während er die Schiff'sche Reaction noch in ausgeprägter Weise gibt.

Treupel<sup>3)</sup> hat an der Hand der Furfurolreaction die Veränderung des Kohlehydratgehalts während der Fäulniss des Harns genauer verfolgt.

<sup>1)</sup> S. 43 ff.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 13, S. 270.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 16, S. 47.

Neuerdings hat Salkowski<sup>1)</sup>, dessen Erörterungen über den Benzoësäureester der Kohlehydrate des Harns im Wesentlichen kritischer Natur sind, gefunden, dass aus 100 cbcm. Harn nach der Benzoylirung, wie sie Wedenski angegeben hat, bei einer grösseren Zahl von Versuchen 0,122—0,366 gr. Ester erhalten werden, im Mittel 2,024 gr. aus 1 L. Dabei werden die Schwierigkeiten betont, welche die Filtration der Benzoylverbindungen bereitet und Angaben über Löslichkeitsverhältnisse dieser Ester gemacht. Salkowski bestimmte ferner den Stickstoffgehalt, welcher im Mittel seiner Versuche 1,4% betrug, und fand, dass auch Spuren von Schwefel vorhanden sind. Er ist darnach geneigt, eine Beimengung von Eiweisssubstanzen, bezw. von Nucleoalbuminen anzunehmen. Wäre diese Ansicht richtig, so würde jeder Liter normalen Harns ca. 0,175 gr. an Eiweisssubstanzen bezw. Nucleoalbuminen enthalten. Im Uebrigen bestreitet Salkowski, dass der Beweis für das Vorhandensein von Gummi und Traubenzucker in den verseiften Lösungen von Wedenski erbracht sei.

Um nun die verschiedenen meist schon von Wedenski angegriffenen, aber nicht zum Abschluss gebrachten Fragen ihrer Lösung näher zu führen, habe ich einer Aufforderung von Herrn Professor E. Baumann entsprochen und diese Untersuchungen wieder aufgenommen. Sie erstrecken sich auf die Gewinnung und die Eigenschaften der Kohlehydrat-ester, auf das Vorhandensein des thierischen Gummis im normalen Harn und in einem dritten Theil auf die Verseifung des Esters und die Natur der dadurch erhaltenen Zuckerlösungen.

Die ursprüngliche Wedenski'sche<sup>2)</sup> Vorschrift zur Darstellung des Esters bestimmt für 100 cbcm. des von den mit Natronlauge gefällten Phosphaten abfiltrirten Harns 3—5 cbcm. Benzoylchlorid und 25—40 cbcm., also das achtfache Lauge. Für den Harn von Hunden und Kaninchen fand Roos<sup>3)</sup> eine

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 17, S. 229.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 13, S. 120.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 15, S. 513.

grössere Menge Natronlauge nöthig, um die sonst auftretende reichliche Bildung von Benzamid aus dem im Harn dieser Thiere vorhandenen Ammoniak zu vermeiden. Er nahm die zehnfache Menge Natronlauge und verdünnte concentrirt Harn vor dem Benzoyliren. Dass man dadurch in der That die Ausscheidung von Benzamid vermindern oder verhindern kann, hat Lehmann<sup>1)</sup> gezeigt. Er stellte fest, dass beim Schütteln von Benzoylchlorid mit viel Natronlauge bei Gegenwart von Ammoniak sehr viel weniger Benzamid gebildet wird, als wenn Benzoylchlorid mit wässerigem Ammoniak allein behandelt wird, dass jedoch im menschlichen Harn, wenn nicht grössere Mengen Ammoniak vorhanden sind, die Bildung von Benzamid unterbleibt, da es im Gegensatz zu den Estern mehrwerthiger Alkohole leicht verseifbar ist, dass daher je mehr Natronlauge verwendet wird, desto weniger Benzamid auftritt.

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen geht nicht hervor, ob die von Wedenski und Anderen verwendeten Mengen von Benzoylchlorid das Maximum an Ausbeute der Benzoylverbindungen aus dem Harn liefern, ferner liegen abschliessende Erfahrungen darüber noch nicht vor, wie das Verhältniss des Benzoylchlorids und der Natronlauge am besten zu wählen ist. Hierüber sowie über den Weg, auf welchem man die Benzoylverbindungen des Harns möglichst frei von Beimengungen erhält, habe ich zunächst Versuche angestellt.

#### **Verhältniss von Benzoylchlorid und Natronlauge.**

Um darüber zu einer bestimmten Formulirung zu gelangen, wurde 1 Liter Harn in zwei gleiche Theile getheilt; zur Benzoylirung des ersten wurden genommen (auf 1000 cbcm. Harn berechnet) 40 cbcm. Benzoylchlorid und 400 cbcm. Natronlauge. Der Niederschlag war feinkrümelig, löste sich leicht vom Glas und betrug pro 1000 cbcm. 2,078 gr.

Die zweite Hälfte wurde behandelt mit 40 cbcm. Benzoylchlorid und 320 cbcm. Natronlauge. Auch hier reagirte das Gemisch nach vollendeter Reaction alkalisch, der Niederschlag war jedoch schmierig, nur sehr schwer auf das Filter zu

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 17, S. 405.

bringen und wog über Schwefelsäure getrocknet, nachdem constantes Gewicht eingetreten war, 2,216, d. h. auf 1000 cbcm. berechnet 4,432 gr., also mehr als das Doppelte des nicht verschmierten Esters.

Auch durch nachträglichen Zusatz von Alkali ist der Schaden nicht wieder gut zu machen.

Der Ester ist zwar hin und wieder auch bei nur achtfachem Ueberschuss von Lauge krümlig, meist aber wie gesagt klebrig und erhärtet nicht. Die Filtration ist, wie auch Salkowski klagt, mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und immer sehr zeitraubend.

Eine weitere Folge ist, dass ein solcher Niederschlag überhaupt nicht ausgewaschen werden kann und deshalb grossen Aschegehalt zeigt. Dies tritt namentlich hervor, wenn man den durch Eindampfen concentrirten Harn in der oben genannten Weise benzoylirt. Dabei wurden Präparate erhalten, welche nach dem Auswaschen einen Aschegehalt von 13% zeigten. Die Asche bestand aus phosphorsaurer Magnesia und phosphorsaurem Kalk.

#### **Mengenverhältniss des Benzoylchlorids.**

Von fundamentaler Bedeutung ist ferner die absolute Menge von Benzoylchlorid, die auf den Liter Harn genommen wird. Wie von dem Verhältniss zur Natronlauge die Beschaffenheit des Esters abhängt, so von dem Verhältniss des Benzoylchlorids zum Harn seine Menge.

Nimmt man 40 cbcm. Benzoylchlorid und die zehnfache Menge Lauge, so erhält man einen weisslichen, fast farblosen feinkrümeligen Niederschlag und eine zweite Benzoylirung der abfiltrirten Flüssigkeit ergibt eine so geringe Fällung, dass man sie bei dem sehr geringen specifischen Gewicht des getrockneten Esters für gewöhnlich ignoriren darf.

Nimmt man weniger Benzoylchlorid bei zehnfachem Ueberschuss von Lauge, so erhält man weniger Ester. Dies zeigen folgende Versuche:

500 cbcm. frischen Harns wurden mit 20 cbcm. Benzoylchlorid und 200 cbcm. Natronlauge versetzt, es wurden erhalten 0,625 gr. Ester.

500 ccm. desselben Harns lieferten mit 10 ccm. Benzoylchlorid und der zehnfachen Menge Lauge nur 0,377 gr.

Ferner gaben 500 ccm. eines andern Harns mit 20 ccm. Benzoylchlorid und 200 ccm. Lauge 1,000 gr., während 1000 ccm. des nämlichen Harns mit 30 ccm. Benzoylchlorid und 300 ccm. Natronlauge 1,371 gr. lieferten.

Im ersten Fall betrug die Ausbeute bei Verwendung von nur der Hälfte Benzoylchlorid 60,3%, im zweiten Fall 68,5% des mit 40 ccm. Benzoylchlorid auf 1000 ccm. Harn gewonnenen Esters.

| Menge<br>des Benzoylchlorids<br>auf<br>1000 ccm. Harn. | Menge des Esters<br>auf<br>1000 ccm. Harn. |
|--|--|
| I.   40 ccm.   | 1,250                                      |
| 20 >   | 0,754                                      |
| II.   40 ccm.  | 2,000                                      |
| 30 >   | 1,371                                      |

#### Eigenschaften der Benzoylverbindungen aus dem Harn nach vorausgegangener Fällung mit Natronlauge.

Der ausgewaschene und getrocknete Ester ist nun kein reines Präparat. Er enthält vielmehr, selbst wenn man die Vorsicht gebraucht, den mit Natronlauge versetzten Harn vor dem Abfiltriren der Phosphate über Nacht stehen zu lassen, immer noch bis zu 1,6%, im Mittel 1% Asche. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus phosphorsaurer Magnesia.

Der Stickstoffgehalt eines Präparates, welches 0,4% Asche enthielt, betrug 2,0%.

Der Schmelzpunkt liegt, je nach dem grösseren oder geringeren Aschegehalt bei 65—95°, während bei ungefähr 55° ein starkes Zusammensintern zu beobachten ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Bei den nie völlig zu entfernenden Beimengungen des amorphen Esters kann die Schmelzpunktbestimmung selbstverständlich nur einen relativen Werth beanspruchen. Gewöhnlich sintert der Ester bei ziemlich niedriger Temperatur, meist 55°, bräunt sich dann, erweicht und wird unter Gasentwicklung und Zersetzung flüssig. Diesen Punkt habe ich jeweils als Schmelzpunkttemperatur notirt, während eine völlige Klärung der flüssigen Masse häufig erst bei viel höherer Temperatur eintritt.

Um die Asche völlig zu entfernen, wurde der Ester-niederschlag mit wenig verdünnter — ca. 2procentiger — Salzsäure zerrieben, auf ein kleines Filter gebracht und bis zum Verschwinden des Chlors im Filtrat mit Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Der so gereinigte Ester ist fast völlig farblos.

Die Asche wird durch diese Behandlung in der That vollständig entfernt, der Stickstoff dagegen nicht, er betrug noch 2,3%.

Die Analyse des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes ergab folgende Werthe:

C : 67,72, H : 5,57.

Der gereinigte Ester sintert bei 55°, bräunt sich und erweicht bei 100°, er schmilzt unter Gasentwicklung bei 125°.

#### **Darstellung der Benzoylverbindungen aus dem Harn nach vorausgegangener Fällung mit neutralem Bleiacetat.**

Um die Schwierigkeit und Unannehmlichkeit bei der Filtration zu vermeiden, zugleich in der Erwartung, ein aschevielleicht auch stickstoffärmeres Präparat zu erhalten, wurde nun ein anderer Weg eingeschlagen. Der frische, sauer reagirende Harn wurde mit einer concentrirten Lösung von neutralem Bleiacetat versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, wozu etwa 150 cbem. auf den Liter Harn erforderlich sind. Das überschüssige Blei wurde mit Schwefelwasserstoff, dieser noch vor dem Abfiltriren des Schwefelbleis durch Einleiten von Kohlensäure — rascher noch von atmosphärischer Luft — entfernt und sodann mit den oben angegebenen Mengen von Benzoylchlorid (40 cbem. auf 1 L. Harn) und Natronlauge benzoylirt. Nun lässt man einige Stunden stehen, bis sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat. In weniger als einer halben Stunde ist die Flüssigkeit bei Verwendung von 1 L. Harn durch ein kleines Faltenfilter filtrirt und geht vom ersten Tropfen an klar durch dasselbe. Ebenso leicht und rasch erfolgt das Auswaschen des Niederschlags, dieser selbst ist pulverig und nur leicht gelb gefärbt.

Eine naheliegende Frage ist jedoch die, ob nicht durch die Fällung mit Bleiacetat grössere oder geringere Mengen von Zucker verloren gehen. Es wurden zur Beantwortung derselben zwei Parallelversuche angestellt, indem jedesmal 1 Liter frischen Harns in zwei gleiche Theile getheilt, in dem ersten mit Natronlauge die Phosphate gefällt, der andere mit Bleiacetat u. s. w. behandelt wurde. Benzoylirt wurden beide Theile mit denselben Mengen Benzoylchlorid und Natronlauge.

Es wurde an Ester erhalten:

|     | Ohne<br>Bleiacetat-Fällung. | Nach der Fällung<br>mit Bleiacetat. |
|-----|-----------------------------|-------------------------------------|
| I.  | 1,202 gr.                   | 0,742 gr.                           |
| II. | 3,370 gr.                   | 2,360 gr.                           |

Im Mittel betrug also der nach der Bleimethode gewonnene Niederschlag nur 65 % des ohne Blei erzielten Esters. Dieses Verhältniss ist indessen kein constantes, wie weitere Versuche zeigten (s. u.).

Auch er ist nicht aschefrei. Der geringste Aschegehalt war 0,3 %, das Mittel verschiedener Bestimmungen beträgt 0,47 %. Eine der Behandlung mit Bleiacetat vorhergehende Fällung mit Natronlauge ändert daran nichts Wesentliches.

Es wurden von zwei Präparaten Stickstoffbestimmungen gemacht. Das eine hatte 2 % (bei 0,3 % Asche), das andere (bei 1,47 % Asche) 1,5 % Stickstoff.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffanalyse des 0,3 % Asche enthaltenden Esters lieferte:

C: 66,49 % und H: 5,15 %.

Eine Untersuchung auf Schwefel, die in der Weise angestellt wurde, dass ein Gemisch des Esters mit Soda in einem Gemenge von Soda und chlorsaurem Kali geschmolzen und die filtrirte wässrige Lösung des Rückstands mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt wurde, ergab erst nach längerem Stehen eine leichte Trübung. Dasselbe Resultat wurde bei Untersuchung von genau 1 gr. einer andern Portion Ester (mit 0,82 % Asche und 2,19 % Stickstoff) erhalten. Auch

hier zeigte sich erst nach längerem Stehen ein ganz geringer Niederschlag von Baryumsulfat.

Der so gewonnene Ester sintert bei  $65^{\circ}$  und schmilzt unter Gasentwicklung bei  $100^{\circ}$ .

Behandelt man ihn in der oben angegebenen Weise mit verdünnter Salzsäure, so sind die Ergebnisse folgende:

Der Stickstoffgehalt bleibt sich gleich. Ein Präparat, das vor der Behandlung mit Salzsäure 1,5 % Stickstoff enthielt, zeigte nach derselben genau ebensoviel. Bei einer andern Portion betrug der Stickstoff 2,19 %.

Der Aschegehalt dagegen sinkt auf Null.

Eine Analyse des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts ergab etwas höhere Werthe als frühere, nämlich:

C: 67,78 % und H 5,27 %.

Auch der Schmelzpunkt steigt. Der Ester erweicht bei  $95^{\circ}$  und schmilzt unter Gasentwicklung bei  $135^{\circ}$  zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

#### Darstellung der Benzoylverbindungen aus dem Harn nach vorausgegangener Fällung mit basischem Bleiacetat.

Es lag nahe, zu untersuchen, wie sich bei Fällung des Harns mit basischem Bleiacetat die Eigenschaften der Ester, speciell der Asche und Stickstoffgehalt, ändern würden.

Zunächst galt es festzustellen, ob dadurch wesentlich weniger Ester erzielt würde als bei der Behandlung mit neutralem Bleiacetat. Zwei Versuche mit je gleichen Mengen Harn derselben Provenienz ergaben:

|     | Bei Fällung mit neutralem Bleiacetat. | Mit basischem Bleiacetat. | Verhältniss in %. |
|-----|---------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| I.  | 0,958 gr. (500 chem. Harn)            | 0,854                     | 89,1 %            |
| II. | 1,556 gr. (600 chem. Harn)            | 1,475                     | 94,7 %            |

Zertheilt man den mit dem Bleiessig erzielten Niederschlag in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so lässt sich in der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung durch Benzoyliren wieder eine geringe Menge Esters erhalten.

Die nach Fällung des Harns mit basischem Bleiacetat dargestellten Präparate sind weniger gefärbt, als die, welche nach Behandlung des Harns mit neutralem Bleiacetat erhalten wurden, aber mehr krümelig als pulverig, beide sind gleich rasch und reinlich abzufiltriren und auszuwaschen, dagegen ist der Aschegehalt wider Erwarten ein grösserer, er betrug nämlich bei I 7,39%, bei II sogar 18,8%. Die Asche bestand im Wesentlichen aus Phosphaten, enthielt aber kein Blei.

Der so stark verunreinigte Körper schmilzt nicht mehr beim Erhitzen, sondern verkohlt.

Ein Präparat mit 17% Asche wurde mit Salzsäure behandelt und enthielt alsdann noch 0,19% Asche. Eine nun vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab 1,42% Stickstoff.

Dieser Ester sintert bei 55°, erweicht bei 90° unter Bräunung und schmilzt mit Gasentwicklung bei 120°.

Woher der hohe Stickstoffgehalt rührt, kann zur Zeit mit völliger Entschiedenheit nicht gesagt werden. Dass er nicht, wie Salkowski meint, von Eiweissestern her stammt, kann leicht bewiesen werden. Auf Grund der von ihm ausgeführten Stickstoffbestimmungen und eines geringen Schwefelgehaltes der Benzoylverbindungen kam Salkowski zu der Ansicht, dass den letzteren etwa 14 Procent Albuminester beigemischt seien.

Diese Annahme ist indessen nicht zutreffend. Wenn man aus der Ausbeute an Benzoylverbindungen des Harns (nach Salkowski 2,042 gr. pro Liter) und einem mittleren Stickstoffgehalt derselben von 1,4% berechnet, wie gross der Gehalt des Harns an Eiweisskörpern sein müsste, wenn letztere bei der Benzoylirung völlig in den Niederschlag übergängen, so ergäbe sich für den normalen Harn ein Gehalt von 0,175 gr. Eiweiss im Liter oder von 0,0175%. Man überzeugt sich aber leicht, dass die verschiedenen Eiweisskörper bei der Benzoylirung nicht vollständig gefällt werden. Der Eiweissgehalt des normalen Harns müsste darnach noch mehr als 0,0175% betragen, was nicht der Fall ist.

Auch der Umstand, dass der Stickstoffgehalt der Benzoylverbindungen nicht wesentlich vermindert wird, wenn man den Harn vor der Benzoylirung mit neutralem und mit basi-

schem Bleiacetat behandelt hat, schliesst die Annahme aus, dass es sich um Eiweisskörper handeln könne.

Um auch direct diesen Nachweis zu führen, habe ich nach den Angaben Schrötter's<sup>1)</sup> aus Eialbumin eine kleine Menge der Benzoylverbindung des Albumins dargestellt. Von der getrockneten Substanz wurden 0,1 gr. mit 10 gr. der Benzoylverbindung aus reinem Traubenzucker innig gemengt. Diese Mischung, welche also nur 1% der Albuminverbindung enthielt, gab beim Erhitzen mit Millon's Reagens noch eine sehr deutliche Rothfärbung. Die Benzoylverbindungen des Harns geben aber mit Millon's Reagens nicht die geringste Spur einer Eiweissreaction, sie enthalten somit Eiweisskörper überhaupt nicht.

Am Nächsten läge es, den Stickstoffgehalt auf Beimengung von Benzamid zu beziehen, dass auch diese Annahme nicht zulässig ist, darauf kann erst später eingegangen werden.

Was nun die Mengen der durch die einzelnen Methoden erzielten Esterniederschläge anbelangt, so wurde auf 1000 ccm. Harn erhalten:

| I.                                  | II.                       | III.                      |
|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Bei Fällung mit Natronlauge allein. | Mit neutralem Bleiacetat. | Mit basischem Bleiacetat. |
| 3,370 gr.                           | 2,360 gr.                 | 1,708 gr.                 |
| 3,214 »                             | 2,108 »                   | 2,458 »                   |
| 1,870 »                             | 2,235 »                   | —                         |
| 1,651 »                             | 2,078 »                   | —                         |
| 1,250 »                             | 1,651 »                   | —                         |
| 2,000 »                             | 0,742 »                   | —                         |
| —                                   | 3,214 »                   | —                         |
| —                                   | 3,112 »                   | —                         |

Das ergibt im Mittel für I. 2,226 gr.  
für II. 2,187 »  
für III. 2,083 »

Das Gesamtmittel beträgt 2,165 gr. Das Minimum und Maximum liegt bei 0,742 und 3,370. Wedenski gab dafür die Zahlen 1,38—13,09. Er hatte seine Untersuchungen an

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 22, S. 1950.

älteren Patienten aus der hiesigen medicinischen Klinik gemacht, während meine Zahlen für Praktikanten des chemischen Laboratoriums gelten und vielleicht deshalb mehr mit denen Salkowski's übereinstimmen, der 1,22—3,66, im Mittel 2,042 gr. Ester im Liter Harn findet.

Eine tabellarische Uebersicht der wichtigsten Resultate möge hier noch folgen.

| Behandlung des Harns vor dem Benzoyliren. | Durchschnittliche Menge des Esters | C. Gehalt. | H. Gehalt. | Durchschnittlicher N. Gehalt. | Durchschnittlicher Aschegehalt. | Schmelzpunkt. | Allgemeine Eigenschaften.  |
|---|------------------------------------|------------|------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------|--|
| <b>Mit Natronlauge.</b>                   |                                    |            |            |                               |                                 |               |  |
| Der Niederschlag ist:                     |                                    |            |            |                               |                                 |               |  |
| a) mit Wasser . . . . .                   | 2,226                              | —          | —          | 2 0/0                         | 1 0/0                           | 95°           | Filtrirt anfangs trüb u. langsam. Niederschlag ist krümelig, gelb gefärbt.<br>Weiss. |
| b) mit Salzsäure ausgewaschen             | —                                  | 67,72 0/0  | 5,57 0/0   | 2 0/0                         | 0                               | 125°          |  |
| <b>Mit neutralem Bleiacetat.</b>          |                                    |            |            |                               |                                 |               |  |
| Der Niederschlag ist:                     |                                    |            |            |                               |                                 |               |  |
| a) mit Wasser . . . . .                   | 2,187                              | 66,49 0/0  | 5,15 0/0   | 1,7 0/0                       | 0,5 0/0                         | 100°          | Filtrirt klar u. rasch. Niederschlag ist schwach gelblich, krümelig.<br>Weiss.       |
| b) mit Salzsäure ausgewaschen             | —                                  | 67,78 0/0  | 5,27 0/0   | 1,7 0/0                       | 0                               | 135°          |  |
| <b>Mit basischem Bleiacetat.</b>          |                                    |            |            |                               |                                 |               |  |
| Der Niederschlag ist:                     |                                    |            |            |                               |                                 |               |  |
| a) mit Wasser . . . . .                   | 2,083                              | —          | —          | —                             | 11 0/0                          | verkohlt      | Filtrirt klar u. rasch. Niederschlag ist schwach gelb, krümelig.                     |
| b) mit Salzsäure ausgewaschen             | —                                  | —          | —          | 1,4 0/0                       | 0,2 0/0                         | 120°          | Weiss.   |

Eine weitere Mittheilung wird die Frage nach dem thierischen Gummi behandeln und eine letzte die Resultate mittheilen, die bei der Verseifung des Esters gewonnen wurden. Diese Verseifung wurde mit Natriumäthylat vorgenommen, eine Methode, die Kueny<sup>1)</sup> bereits zur Spaltung der aus reinen Kohlehydratlösungen gewonnenen Benzoylestern verwendete. Hier sei zunächst nur soviel erwähnt, dass man bei dieser Behandlung der aus dem Harn zu gewinnenden Ester eine Lösung erhält, deren Gehalt an drehenden Substanzen mit dem Polarisationsapparat, an reducirenden mittelst Fehling'scher Lösung quantitativ bestimmt werden kann, die ferner mit Phenylhydrazin ein Glukosazon liefert, mit Hefe unter Alkoholbildung gährt, und die Furfurolreaction von Molisch und v. Udránszky mit grösster Schärfe noch nach starker Verdünnung der Lösungen gibt.

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 14, S. 341.

---