

Ueber Urocaninsäure.

Von

M. Siegfried.

(Aus dem chemischen Laboratorium des physiologischen Institutes der Universität Leipzig.
(Der Redaktion zugegangen am 8. Januar 1898.)

Im Jahre 1894¹⁾ wurden im hiesigen Institute eine Anzahl Hunde mit tellursaurem Natron injicirt. Bei der Untersuchung des Harnes des einen Thieres fand Herr Dr. Massot ein krystallinisches Sediment, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prachtvollen, irisirenden Prismen gewonnen wurde. Massot erhielt bei der Analyse folgende Werthe :

- I. 0,1622 gr. S. gaben 0,2478 gr. CO_2 und 0,0862 gr. H_2O
- II. 0,1194 gr. S. verloren bei 100° 0,0252 gr. Krystallwasser
- III. 0,0942 gr. wasserfreie S. gaben 22,60 ccm. N bei 756,70 Bar. u. $17,5^\circ$.

Hieraus berechnen sich für die wasserfreie Substanz :
C = 52,73%, H = 4,45%, N = 19,85%, Krystallwasser = 21,10%. Die Krystalle schmolzen bei 222° — 223° unter Gasentwicklung.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Substanz liessen sie als die von Jaffé²⁾ beschriebene Urocaninsäure erkennen. Dieselbe, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, verlangt wasserfrei C = 52,17%, H = 4,37%, N = 20,29%, Krystallwasser 20,69%. Nur der Schmelzpunkt differirt, Jaffé gibt ihm zu 212° — 213° an.

1) Du Bois Reymond's Arch. Bd. 1895. 225.

2) Ber. d. deutschen chem. Ges. Bd. VII. S. 1669 u. Bd. VIII. S. 811.

Die Ausscheidung dieser Säure war bei dem Hunde eine zufällige und hing nicht mit der Tellurinjektion zusammen, da der Harn keiner der anderen, mit tellursaurem Natrium injicirten Hunde Urocaninsäure enthielt. Der Urocaninsäure-Harn besass ein specifisches Gewicht von 1,020—1,030. Ein Tagesharn lieferte nach der Methode Jaffé's 0,18%₀ Urocaninsäure. Einige Tage nach der Tellurinjektion war bei dem Hunde eine Schwäche der Kaumuskulatur eingetreten, die allmählich in eine Kieferstarre überging. Die Section ergab nichts Bemerkenswerthes.

Herr Dr. Massot hatte den Harn nach dem Verfahren von Jaffé auf Urocaninsäure verarbeitet und bereits einige Vorversuche mit der Säure zur Ergründung ihrer Constitution angestellt, die zu keinem bestimmten Resultate führten, als er durch seinen Fortgang von Leipzig gezwungen wurde, von der Untersuchung abzustehen. Unter Befützung des von ihm dargestellten Materiales habe ich versucht, die Kenntniss der Urocaninsäure zu erweitern.

I. Die Urocaninsäure.

Zur Kontrolle wurden noch Analysen¹⁾ eines Urocaninsäurepräparates gemacht, das aus einer anderen Harnmenge, als das von Massot analysirte Präparat, dargestellt war.

I. 0,2216 gr. verl. bei 100° 0,0462 gr. H₂O.

II. 0,1754 gr. bei 100° getr. gaben 0,0668 gr. H₂O u. 0,3368 gr. CO₂

Gefunden : Ber. f. C₁₂ H₁₂ N₄ O₄ :

C 52,37% 52,17%

H 4,23% 4,37%

Krystallwasser: 20,84% 20,69% f. 4 Mol. H₂O.

Der Schmelzpunkt wurde bei verschiedenen Präparaten verschieden und meist höher, als ihn Jaffé angibt (212°—213°), gefunden, bis 229°. Er hängt wesentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens ab, so dass bei verschiedenen Bestimmungen verschiedene Grade beobachtet werden, verschiedene Präparate jedoch, gleichzeitig an einem Thermometer befestigt, bei gleicher Temperatur schmelzen. Die von Jaffé zuerst beobachtete

¹⁾ Die in dieser Untersuchung mitgetheilten C-, H-, N-Bestimmungen verdanke ich Herrn Dr. P. Balke.

Zersetzung der Urocaninsäure in Urocanin, Wasser und Kohlensäure geht nach meinen Erfahrungen, wenn auch langsam, schon bei 185° vor sich. Schon bei dieser Temperatur wird die Masse zähflüssig.

Zur Bestimmung der Löslichkeit in Wasser wurde eine heiss gesättigte Lösung auf verschiedene Temperaturen unter heftigem Umschütteln abgekühlt, bei derselben Temperatur filtrirt, je 20 cem. der Lösung in einer gewogenen Platinschale verdampft und bei 103° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die erhaltenen Zahlen geben also die Mengen der wasserfreien Säure an.

20 cem. Lösung enthielten:

I. bei 17,4°: 0,0340 gr. II. bei 18,7°: 0,0311 gr. III. bei 50°: 0,1544 gr. IV. bei 63°: a) 0,1892 gr. b) 0,1958 gr. im Mittel: 0,1925 gr. Hiernach enthalten 100 cem. einer gesättigten Lösung:

bei 17,4°	18,7°	50°	63°
0,15 gr.	0,16 gr.	0,77 gr.	0,96 gr.

wasserfreie Urocaninsäure.

Urocaninsaurer Baryt.

Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die Säure in überschüssigem Barytwasser gelöst, die Lösung nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure auf dem Wasserbade eingeeengt und mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Nach 2 Tagen war das Barytsalz fast vollständig in feinen makroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln auskrystallisirt. Das sehr leichte Salz krystallisirt mit 8 Molekülen Wasser, von denen 6 über Schwefelsäure und bei 100°, 2 bei 150° entweichen.

I. 0,2364 gr. S. verloren bei 100° 0,0466 gr.

Verlust: Gefunden = 19,71%, Berechnet = 19,46% für 6 Mol. H₂O.

II. 0,1898 gr. S. bei 100° getrocknet gaben 0,0980 gr. Ba SO₄.

III. 0,1994 gr. S., über Schwefelsäure getrocknet, verloren 0,0160 gr. Wasser bei 150° und gaben 0,1034 gr. Ba SO₄.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₄ Ba + 2 H ₂ O:
Ba	30,49%	30,65%
Krystallwasser	8,02%	8,05%

Urocaninsäure und Eisessig.

Krystallisirte, wasserhaltige Urocaninsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur von Eisessig gelöst. Plötzlich scheidet sich ein Brei mikroskopisch feiner Nadeln aus, welche aus der Verbindung von wasserfreier Urocaninsäure und Eisessig bestehen und kein Acetat sind. Dieselben verlieren, durch anhaltendes Waschen mit Aether von der Mutterlauge befreit, schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure und lassen sich bei 60° zu wasserfreier Urocaninsäure trocknen.

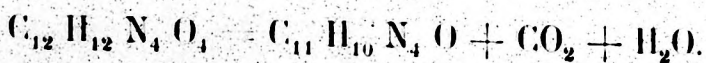
I. 0.1400 gr. der bei 60° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz gaben 0,0566 gr. H₂O und 0,2686 gr. CO₂.

II. 0.1418 gr. desgl. gaben 25,2 ccm. bei 751,5 mm. Bar. und 18°

	Gefunden:	Ber. f. C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₄ :
C	52,33%	52,17%
H	4,49%	4,34%
N	20,29%	20,22%

II. Das Urocanin.

Nach Jaffé zersetzt sich die Urocaninsäure beim Erhitzen nach folgender Gleichung:



Den hierbei entstehenden Körper C₁₁ H₁₀ N₄ O beschreibt Jaffé als eine amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Base, deren Zusammensetzung er auf Grund der Analyse des Platinsalzes festgestellt hat. Das Urocanin bildet sich schon, wie oben erwähnt, beim Erhitzen der Urocaninsäure auf 185°. Die auf diese Weise dargestellte Base gab ein mit dem von Jaffé erhaltenen übereinstimmendes Platinsalz.

I. 0.1556 gr. S. gaben 0,0292 gr. H₂O und 0,1204 gr. CO₂ und 0,486 gr. Pt.

II. 0.0720 gr. S. erf. 4,6 ccm. $\frac{1}{10}$ N-Schwefelsäure.

	Gefunden:	Berechnet f. C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O 2HCl. Pt Cl ₄ :
C	21,11%	21,18%
H	2,08%	1,93%
N	8,94%	9,00%
Pt	31,23%	31,14%

Auch mir gelang es nicht, die Base zur Krystallisation zu bringen. Durch Zusatz von alkoholischer Schwefelsäure zu der alkoholischen Lösung der Base wird das Sulfat als helles,

in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten. Das Urocanin gibt Reactionen der Xanthinkörper. Es liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen amorphen Niederschlag, ebenso mit Kupfersulfat und Natriumbisulfid oder mit alkalischer Kupferlösung und Hydroxylamin. Es gibt ferner die Xanthinreaction mit Salpetersäure und Natronlauge.

Urocanin wirkt wie Heteroxanthin und Paraxanthin,¹⁾ subcutan Fröschen injicirt, giftig: 0.025 gr. Urocaninsulfat, in physiologischer Kochsalzlösung gelöst, bewirkt nach 10 Minuten Lähmung der Extremitäten und nach 30 Minuten den Tod bei Temporarien.

III. Einwirkung von Brom auf Urocaninsäure

Wenn auch wegen des beschränkten Materiales nicht zu hoffen war, die Constitution der Urocaninsäure klar zu legen, so sollte doch versucht werden, festzustellen, welcher Körperklasse die Säure angehört. Jaffé weist auf das analoge Verhalten der Urocaninsäure und der Kynurensäure hin, indem erstere beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Urocanin, letztere ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung Kynurin liefert. Es galt zunächst zu prüfen, ob die Urocaninsäure mit der Kynurensäure verwandt sei. Zu dem Zwecke hatte schon Herr Massot wasserfreie Urocaninsäure mit Zinkstaub destillirt und kein Chinolin oder Pyridin erhalten. Ich habe diesen Versuch später mit 5 gr. wasserfreier Säure wiederholt und dasselbe negative Resultat erhalten. In beiden Fällen war der Zinkstaub zuvor mit Salzsäure oxydfrei gemacht, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die oben mitgetheilte Beobachtung, dass das Urocanin Reactionen der Xanthinkörper gibt, lässt vermuthen, dass die Urocaninsäure dieser Körperklasse angehört. Herr Massot hatte eine kleine Menge Urocaninsäure im Rohr mit Salzsäure auf 180° erhitzt und beobachtet, dass die gewonnene Lösung Reactionen der Xanthinkörper gab. Nach meinen Erfahrungen rühren auch in diesem

¹⁾ Salomon, Du Bois Reymond's Arch. 1887. S. 582.

Fälle die Reactionen von Urocanin her. Versuche, durch Spaltungen mit Säuren oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat und Salzsäure charakteristische Zersetzungsprodukte der Urocaninsäure oder des Urocanins zu gewinnen, scheiterten bei dem beschränkten Materiale an der grossen Widerstandsfähigkeit des Urocanins. Entweder wurde dieses oder die Urocaninsäure fast vollständig unverändert wiedergewonnen, oder die erhofften Abbauprodukte waren weiter zerstört. Schliesslich wurden durch Brom einige fassbare Produkte gewonnen.

1) Bibromurocaninsäure.

Zu einer Lösung von 4 gr. Urocaninsäure in etwas verdünntem Eisessig wurde schnell eine Auflösung von Brom in Eisessig gegeben, bis die Ausscheidung des sofort bei Beginn des Bromzusatzes entstehenden Niederschlages beendet war. Es wurden 3 gr. Brom verbraucht. Bei weiterem Eintragen findet starke Kohlensäureentwicklung statt. Der braune Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eisessig und darauf mit Aether gewaschen. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, stellt er ein hellbraunes Pulver dar, das unter Zersetzung leicht löslich in Wasser und Alkohol und unlöslich in Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol ist. Die Ausbeute betrug fast 4 gr. Die Mutterlauge gab auf weiteren Zusatz von Brom keinen Niederschlag. Beim Eingiessen in viel Wasser schied sie geringe Mengen eines farblosen Körpers ab, der weiter unten als bromhaltiges Zersetzungsprodukt der Urocaninsäure besprochen wird. Das braune Produkt ist Bibromurocaninsäure.

I. 0,3042 gr. bei 100° getrocknete S. erf. 27,2 ccm. $\frac{1}{10}$ N.-H₂SO₄
 II. 0,4210 gr. desgl. erf. nach Schmelzen mit Aetznatron und Salpeter 19,39 ccm. $\frac{1}{10}$ N.-AgNO₃.

Gefunden:	Ber. f. C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₄ Br ₂ :
N 12,52 %	12,84 %
Br 36,84 %	36,69 %

Wird diese Bibromurocaninsäure mit Wasser übergossen, so verschwindet momentan die braune Farbe und es resultirt eine farblose Lösung, aus der sich sehr geringe Mengen von

weissen Flocken abscheiden, welche aus dem unten beschriebenen bromhaltigen Zersetzungsprodukte der Urocaninsäure bestehen. Nach Eindampfen der filtrirten Lösung auf dem Wasserbade hinterbleiben farblose Prismen, die aus Alkohol durch Zusatz von Aether umkrystallisirt werden. Dieselben sind eine bromwasserstoffsäure Verbindung, geben in salpetersaurer Lösung einen starken Niederschlag von Bromsilber und enthalten nach einer Titirung 34,01% Brom. (0,1482 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz erforderten 6,3 cem. $\frac{1}{10}$ N.-Ag NO₃).

Diese Krystalle wurden, in Wasser gelöst, mit frischgefälltem Silberoxyd nach Zusatz von Essigsäure, um die Ausscheidung schwerlöslichen Silbersalzes zu vermeiden, gekocht, filtrirt und durch Schwefelwasserstoff entsilbert. Beim Eindunsten des Filtrates vom Schwefelsilber schieden sich Krystalle, die durchaus denen der Urocaninsäure gleichen, aus, welche nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser genau gleich mit einer Parallelprobe reiner Urocaninsäure beim schnellen Erhitzen bei 226° schmolzen. Auch die Analyse ergab die für Urocaninsäure erforderlichen Werthe.

- I. 0,1434 gr. bei 100° getr. Substanz g. 0,0568 gr. N₂O u. 0,2732 gr. Co.
- II. 0,1832 gr. desgl. g. 32,5 cem. N bei 751,6 mm. Bar. u. 21° T.
- III. 0,2322 gr. S. verloren bei 95° 0,0490 gr. H₂O.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₄ :
C	51,96 %	52,17 %
H	4,40 %	4,37 %
N	19,96 %	20,29 %
Krystallwasser	21,10 %	20,69 % = 4 H ₂ O.

Es hat demnach folgender Vorgang stattgefunden: Die Urocaninsäure hat 2 Atome Brom addirt und in Folge der Einwirkung von Wasser wieder und zwar unter Bildung von Bromwasserstoff abgespalten: hierbei ist wieder Urocaninsäure entstanden. Dieser Vorgang wird dadurch erklärlich, dass, wie ich weiter unten zeigen werde, Brom auf Urocaninsäure unter Bildung von Bromwasserstoff bei Gegenwart von Wasser momentan, bei gewöhnlicher und niederer Temperatur, wirkt. So wirkt das Brom der Bromurocaninsäure beim Zutritt von Wasser sofort auf einen kleinen Theil der Urocaninsäure unter

Oxydation und Bildung von Bromwasserstoff ein, dessen Menge bis auf den geringen Theil des Broms, welcher zur Bildung bromhaltiger Zersetzungsprodukte der Urocaninsäure verbraucht wird (s. u.), der in der Bromurocaninsäure vorhandenen Brommenge entspricht. Die Hauptmenge der nach Abspaltung des Broms resultirenden Urocaninsäure bleibt unversehrt und wird vorwiegend als bromwasserstoffsäure Verbindung erhalten. So wird auch die Entstehung der geringen Menge des unlöslichen bromhaltigen Körpers beim Auflösen der Bromurocaninsäure in Wasser klar.

2) Einwirkung von Brom auf Urocaninsäure bei Gegenwart von Wasser.

Wird zu Urocaninsäure, welche in Wasser suspendirt ist, etwa die doppelte Menge Broms gegeben, so verschwindet beim Umschütteln die Farbe des Broms vollständig. Sofort bei Beginn des Eintragens des Broms trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich ein in Wasser unlöslicher Körper ab. Es bildet sich ferner Kohlensäure, durch Kalkwasser nachweisbar. Um die Reaction zu verlangsamen, wurden zu 5 gr. in Wasser suspendirter Urocaninsäure unter Kühlung mit Eiswasser mit Hilfe eines Luftstromes Bromdämpfe geleitet, bis die Farbe des Broms nicht mehr augenblicklich verschwand. Es liessen sich folgende Produkte isoliren:

A. Kohlensäure.

B. der in Wasser unlösliche Körper.

Derselbe ist sehr leicht löslich in Alkohol, Methylal, Essigester, Eisessig und Aether-Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther. Durch Eingiessen der eisessigsäuren Lösung des aus mehreren Darstellungen gesammelten Körpers in Wasser wurde er in schneeweissen, sich langsam abscheidenden kleinen Flocken, die bei 125° weich werden und bei 133° schmelzen, erhalten. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

I. 0,2608 gr. S. g. 0,0258 gr. H₂O und 0,1504 gr. CO₂.

II. 0,2082 gr. S. g. 18,6 ccm. N bei 759 mm. Bar. u. 19°.

III. 0,2152 gr. S. mit Aetznatron und Salpeter verschmolzen erforderten 19,75 ccm $\frac{1}{10}$ N-Silberlösung.

Gefunden:	Berechnet f. $C_7H_5Br_3N_4$:
C 15,73 %	15,41 %
H 1,10 %	0,92 %
N 10,28 %	10,27 %
Br 73,42 %	73,39 %

Die noch verbleibende Menge, ziemlich 1 gr., wurde in 15 cem. Eisessig gelöst, die Lösung mit 5 cem. Wasser vermischt. Nach zweitägiger Behandlung mit Zinkstaub auf dem Wasserbade wurde filtrirt und das Filtrat nach Zusatz von Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure versetzt. Der körnige Niederschlag wurde abgesaugt, mit einer Lösung von 10 gr. Phosphorwolframsäure und 5^o oiger Schwefelsäure gewaschen, in Ammoniak gelöst und mit Barythydrat behandelt. Nach Filtriren und Entfernen des Barytes durch Kohlensäure wurde beim Eindampfen ein durch die Natronschmelze sich als bromfrei erweisender Rückstand erhalten, der in sphenoidartigen Nadeln krystallisirte. Derselbe gab folgende Reactionen:

1. mit Salpetersäure eingedampft, hinterblieb ein intensiv gelber Fleck, der mit Natronlauge in der Kälte orange-roth, beim Erwärmen purpurroth wurde;
2. ammoniakalische Silberlösung fällte einen voluminösen Niederschlag, der in Salpetersäure, sowie in sehr viel überschüssigem Ammoniak völlig löslich war.

Mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, lieferte er ein in langen, zu Drusen und Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat.

Nach den Reactionen dieses Körpers ist anzunehmen, dass er zu den Purinkörpern gehört. Der unlösliche gebromte Körper, der als gebromtes Urocanidin bezeichnet sei, würde ein gebromter, sauerstofffreier Purinkörper sein, über dessen Constitution leider wegen des beschränkten Ausgangsmaterials kein Aufschluss erlangt werden konnte.

C. Ein in Wasser leicht löslicher, gebromter Körper von der Zusammensetzung $C_7H_6Br_3N_2O_4$.

Durch Ausäthern des Filtrates vom gebromten Urocanidin und Abdampfen des Aethers wurde ein Rückstand erhalten, aus

dem in geringer Menge vierseitige Prismen auskrystallisirten. Diese waren in Chloroform, Benzol und Petroläther unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Methylal. Aus letzterem wurden sie durch Zusatz von Benzol umkrystallisirt. Analysen der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrockneten Substanz:

I. 0,2154 gr. S. g. 0,0276 gr. H_2O und 0,1324 gr. CO_2 .

II. 0,2474 gr. S. erforderten nach Verschmelzen mit Aetznatron und Salpeter 19,7 ccm. $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung.

III. Zur Stickstoffbestimmung blieb nur noch eine sehr geringe, ein genaues Resultat nicht ermöglichende Menge. 0,0626 gr. S. erforderten 27,5 ccm. $\frac{1}{100}$ N.-Schwefelsäure.

Gefunden:	Berechnet f. $C_7H_6Br_4N_2O_4$:
C 16,76 %	16,72 %
H 1,42 %	1,20 %
N 6,15 %	5,58 %
Br 63,70 %	63,74 %

Dieser Körper ist aus dem das Urocanidin liefernden Complex der Urocaninsäure durch Oxydation entstanden, da das Urocanidin die 4 Stickstoffatome der Urocaninsäure enthält. Die Annahme einer purinartigen Constitution für das Urocanidin lässt die Möglichkeit, dass der Körper $C_7H_6Br_4N_2O_4$ aus dem Bromurocanidin $C_7H_5Br_5N_4$ secundär entstanden sei, nicht zu, da sonst zwei Stickstoffatome ohne gleichzeitigen Verlust eines Kohlenstoffatoms abgespalten wären.

D. Bromammonium.

Durch Eindampfen der ausgeätherten Lösung erhält man einen Rückstand, der zum bei weitem grössten Theile aus Bromammonium besteht. Dieses, aus der wässrigen Lösung durch Alkohol abgeschieden und umkrystallisirt, sublimirte vollständig und enthielt 13,81 N (ber. 14,0 %).

IV. Kommt Urocaninsäure im Menschenharn vor?

Da die Urocaninsäure wahrscheinlich als Purinderivat anzusehen ist, ist die Beantwortung der Frage, ob sie auch im Menschenharn zu finden ist, von grossem Interesse. Schon Jaffé hat die Säure sowohl im Harn einer grösseren

Anzahl von Hunden als auch im Menschenharn vergeblich gesucht. Ich habe nach der Methode Jaffé's 50 Liter Studentenharn verarbeitet, ohne Urocaninsäure nachweisen zu können. Noch vollständiger als nach der Methode Jaffé's lässt sich die Urocaninsäure aus Harn abscheiden, wenn man den von Phosphaten durch Baryt- oder Kalkhydrat befreiten Harn mit Chlorzink ausfällt und den Niederschlag entweder mit Schwefelwasserstoff oder mit Barythydrat zersetzt. Auf diese Weise habe ich weitere 60 Liter Studentenharn und etwa ebensoviel Harn von Gichtkranken verarbeitet. Die Zinkniederschläge lieferten jedoch in keinem Falle Urocaninsäure. Sie enthalten n. A. fast die gesammte Harnsäure und Kreatinin.

Das nunmehr bei zwei Hunden beobachtete Vorkommen der Urocaninsäure und ihre wahrscheinliche Zugehörigkeit zu der Klasse der Purinkörper steigert das Interesse an dieser Säure und fordert auf, bei Hunde- und pathologischem Menschenharn auf ihre Gegenwart zu fahnden.