

Der Nachweis organischer Basen im Pferdeharn.

Von

W. Achelis und Fr. Kutscher.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Marburg.)

(Der Redaktion zugegangen am 4. Mai 1907.)

Vor einiger Zeit hat Achelis¹⁾ im Pferdeharn Methylguanidin nachweisen können; eine Base, deren Vorkommen im Pferdeharn bisher nicht bekannt war. Es war nun nicht ohne Interesse zu sehen, ob damit die Zahl der unbekanntenen Basen des Pferdeharns erschöpft war, oder ob sich mit den von Lohmann-Kutscher²⁾ und Kutscher³⁾ ausgearbeiteten Methoden noch andere daraus gewinnen ließen. In der Tat haben unsere Untersuchungen gezeigt, daß auch im Pferdeharn eine ganze Anzahl organischer Basen stecken müssen, von denen wir bisher eine darstellen und als « γ -Methylpyridin» identifizieren konnten. Bei der weiteren Aufteilung des Pferdeharns wandten wir folgendes Verfahren an.

10 Liter frischer Pferdeharn wurden sorgfältig durch mit Kieselguhr bedeckte Filter abgesaugt, mit Salzsäure stark angesäuert und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Aus den Phosphorwolframatzen stellten wir nach bekannten Methoden die kohlen-sauren Basen dar. Nachdem wir die Lösung derselben mit Salpetersäure schwach übersäuert hatten, trennten wir davon durch Silbernitrat und Barytwasser die Alloxurbasen, Kreatin, Kreatinin und Methylguanidin ab. Die Silberverbindungen der genannten Körper wurden abgesaugt, das Filtrat davon durch Salzsäure vom Silber, durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, mit Schwefelsäure stark angesäuert und der Rest der Basen

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. L, S. 10.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLVIII, S. 1, und Bd. XLIX, S. 81.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LI.

von neuem durch Phosphorwolframsäure aus ihm abgeschieden. Die zweite Phosphorwolframfällung wurde abgesaugt, mit 5%iger Schwefelsäure sorgfältig ausgewaschen und mit heißgesättigtem Barytwasser zersetzt. Der Überschuß von Baryt wurde durch Kohlensäure gebunden. Die so erhaltene Lösung der kohlensauren Basen dampften wir zur Beseitigung der letzten Reste vom Baryt stark ein. Wir säuerten sie darauf mit Salzsäure an. Die Chloride engten wir auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Nunmehr nahmen wir sie mit heißem Alkohol auf. Es blieben reichliche Mengen von Kaliumchlorid ungelöst zurück. Davon filtrierten wir ab, verjagten aus dem alkoholischen Filtrat den Alkohol und nahmen den Rückstand wieder mit heißem, absolutem Alkohol auf. Diese Operation wiederholten wir, bis wir einen in heißem, absolutem Alkohol glattlöslichen Rückstand bekamen. Wir nahmen denselben schließlich mit absolutem Alkohol auf und fällten ihn mit alkoholischer 20%iger Platinchloridlösung.

Die Platinate schieden sich in Öltröpfchen und Flocken aus. Sie flossen allmählich zu einem zähen, durchsichtigen, gelbbraunen Sirup zusammen. Nach 48 Stunden hatte sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen geklärt. Sie wurde davon abgegossen, der Niederschlag mehrfach mit absolutem Alkohol abgespült, die Spülflüssigkeit mit der ersten Mutterlauge vereinigt. Wir wollen den Niederschlag der Platinate als «Niederschlag A», die Mutterlauge samt Spülflüssigkeit als «Filtrat A» bezeichnen.

Verarbeitung von Niederschlag A.

Die Platinate wurden in heißem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die so gewonnenen Chloride zum dünnen Sirup eingeeengt. Er wurde mit 30%iger wässriger Goldchloridlösung gefällt. Die Goldverbindungen schieden sich zunächst ölig ab. Nach einigen Tagen wurde ein Teil des Öles krystallinisch, ein anderer Teil aber blieb unverändert. Um zu analysierbaren Verbindungen zu kommen, gingen wir in ähnlicher Weise vor, wie Kutscher bei der Aufteilung des goldhaltigen Öles aus Menschenharn. Wir gossen vorsichtig die

Mutterlauge von den abgeschiedenen Goldverbindungen ab, nahmen dieselben mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser auf, zersetzten sie mit Schwefelwasserstoff und engten die so erhaltenen Chloride zum Sirup ein. Diesen nahmen wir mit absolutem Alkohol auf. Die alkoholische Lösung fällten wir mit alkoholischer Sublimatlösung. Nach 48 Stunden saugten wir die Quecksilberfällung ab und wuschen sie mit alkoholischer Sublimatlösung. Ich will den Niederschlag als «Fällung I», das Filtrat davon samt Spülflüssigkeit als «Filtrat I» bezeichnen.

Verarbeitung von Fällung I.

Die Quecksilberverbindungen wurden in heißem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die in Freiheit gesetzten Chloride zum Sirup eingeeengt, der von neuem mit 30%iger wässriger Goldchloridlösung gefällt wurde. Die nunmehr ausfallende Goldverbindung krystallisierte schnell und fast vollständig. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser war sie rein. Sie krystallisierte in hellgelben, derben, glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich waren. Analyse und Schmelzpunkt zeigten, daß das Aurat des γ -Picolin vorlag. Es schmolz bei 201° unter schwachem Aufschäumen, nachdem es vorher gesintert war. Die Ausbeute an Aurat hatte ca. 0,7 g betragen.

0,1086 g Substanz	gaben	0,0495 g Au	(II. Umkrystallisation).
0,0992 »	»	0,0454 »	(III. »)
0,1206 »	»	0,0738 »	CO ₂ und 0,0250 g H ₂ O.
0,1108 »	»	2,85 ccm N;	T. = 11° ; Ba. = 756 mm.

Für $C_5H_4(CH_3)N \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 16,6%	C = 16,7%
H = 1,9%	H = 2,3%
N = 3,3%	N = 3,1%
Au = 45,5%	Au = 45,6; 45,8%

Die Muttersubstanzen des γ -Picolins, das sich im Pferdeharn nachweisen läßt, sind wahrscheinlich Pflanzenalkaloide, die im Futter vorhanden sind. Denselben kommen jedenfalls Pyridinringe zu. Sie werden im Organismus des Pferdes in Freiheit

gesetzt und bis zum widerstandsfähigen γ -Picolin abgebaut, das der weiteren Zerstörung entgeht und im Harn austritt.

Verarbeitung von Filtrat I.

Aus Filtrat I verjagten wir den Alkohol, nahmen den Rückstand mit heißem Wasser auf, entfernten das Quecksilber daraus durch Schwefelwasserstoff, engten die so erhaltenen Chloride zum Sirup ein, den wir mit 30%iger Goldchloridlösung fällten. Die Fällung schied sich zunächst als Öl ab, das aber bald in glänzenden, durchsichtigen Säulen krystallisierte. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug ca. 0,5 g. Leider ging uns die ganze Masse durch einen Unfall verloren. Wenn wir daher auch nichts Näheres über diesen zweiten Körper aussagen können, so zeigt unser Versuch doch, daß unser Verfahren imstande ist, die durch alkoholische Platinchloridlösung fällbaren Basen annähernd aufzuteilen.

Auf den durch Phosphorwolframsäure fällbaren, durch alkoholische Platinchloridlösung hingegen nicht fällbaren Basenrest, der in «Filtrat A» stecken muß, werden wir später eingehen.

