

Zur Kenntnis des Hippomelanins I.

Vorläufige Mitteilung.

Von

P. Rona und **O. Riesser.**

(Aus dem biochemischen Laboratorium des städt. Krankenhauses am Urban, Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 17. August 1908.)

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen über das Melanin bedienten wir uns der melanotischen Sarkome des Pferdes, deren schwarzer Farbstoff als «Hippomelanin» bezeichnet wird. In der Darstellung des Hippomelanins folgten wir den Vorschriften von J. Berdez und M. Nencki¹⁾ mit der Abweichung, daß wir das gewonnene Pigment zum Schlusse noch einmal 8 Stunden lang am Rückflußkühler mit konzentrierter Salzsäure kochten, um etwaige Verunreinigungen durch Eiweiß zu zerstören.²⁾ Der ungelöst gebliebene Farbstoff wurde dann bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser gewaschen, mit siedendem Alkohol, dann mit Äther extrahiert und bei 100° getrocknet. Die Eigenschaften des so erhaltenen tiefbraun gefärbten Produktes stimmen mit denen des von den erwähnten Autoren dargestellten Hippomelanins überein. In allen indifferenten Lösungsmitteln war es vollkommen unlöslich; von konzentrierter Salzsäure, selbst beim Erwärmen unter Druck, wird es nicht zersetzt, auch mit konzentrierten Alkalien kann es lange unverändert gekocht werden. Die Elementaranalyse ergab mit denen von Berdez und Nencki befriedigend übereinstimmende Zahlen.

¹⁾ J. Berdez und M. Nencki, Über die Farbstoffe der melanotischen Sarkome. Arch. f. exper. Path. u. Pharm., Bd. XX, S. 346 (1886).

²⁾ Vgl. hierzu auch O. v. Fürth und E. Jerusalem, Zur Kenntnis der melanotischen Pigmente. Hofmeisters Beiträge, Bd. X, S. 131 (1907).

0,2033 g Substanz gaben 0,4142 g CO_2 und 0,0674 g H_2O = 55,56 % C
und 3,68 % H.

0,1907 g Substanz gaben 16,1 ccm N (18°, 760 mm) = 9,90 % N.

Um zu Abbauprodukten des Hippomelanins zu gelangen, bedienten wir uns nach vielfachen vergeblichen Versuchen des Wasserstoffsperoxyds als Oxydations- und Spaltungsmittels. Die angewandte Lösung war 3 %ig und enthielt eine geringe Menge (etwa 0,002 %) Salzsäure, wie sie den käuflichen H_2O_2 -Lösungen zugesetzt zu werden pflegt. Gerade dieser geringe Salzsäuregehalt erwies sich als überaus günstig für den Verlauf der Spaltung. Eine völlig säurefreie H_2O_2 -Lösung ergab sehr unbefriedigende Resultate; die Spaltung mit einer solchen Lösung verlief überaus langsam und war selbst nach Tagen nur sehr unvollkommen. Schwefelsäure an Stelle der Salzsäure als Zusatz erwies sich deswegen unzweckmäßig, weil sie eine zu schnelle Zersetzung des H_2O_2 hervorrief, sodaß der entweichende Sauerstoff zum größten Teil der Wirkung auf die Substanz entzogen wurde; die Spaltung dauerte daher sehr lange. Die Methode hat jedoch den großen Vorteil, daß im Verlauf der Weiterverarbeitung die anorganische Säure besonders leicht entfernt werden kann und man so zu Lösungen gelangt, die nur die Spaltungsprodukte des Melanins enthalten. Wir führten deswegen auch einen Parallelversuch mit Schwefelsäure als Zusatz aus, der im folgenden an geeigneten Stellen unter der Bezeichnung: Schwefelsäureversuch herangezogen sei. Im wesentlichen wird jedoch der Verlauf des Versuches beschrieben, der mit der salzsäurehaltigen 3 %igen H_2O_2 -Lösung angestellt worden ist.

Je 20 g bei 100° getrocknetes Hippomelanin wurden in einem Kolben zunächst mit 300 ccm H_2O_2 -Lösung übergossen und im kochenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde die Lösung auf freies H_2O_2 geprüft und nach Bedarf neues H_2O_2 hinzugegeben. Unter ruhigem stetem Schäumen tritt allmählich völlig klare Lösung ein.

Die Farbe der Lösung ist tief goldgelb. Wir ließen H_2O_2 einwirken, bis eine völlig klare Lösung eingetreten war, was im Mittel 20—22 Stunden dauerte; die Menge der verbrauchten

H₂O₂-Lösung betrug etwa 700 ccm. Am Schluß der Reaktion enthielt die Lösung noch unzersetztes H₂O₂. Um es zu entfernen, wurde nach Zusatz je einer Messerspitze FeSO₄ und Tierkohle nochmals $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde im Wasserbade erhitzt. Um bei dieser stürmischen Sauerstoffentwicklung eine zu weit gehende Oxydation auf alle Fälle zu vermeiden, suchten wir durch Zusatz von Methylalkohol die Sauerstoffwirkung abzulenken. Nach dem Erhitzen mit Tierkohle war die Farbe der Lösung noch etwas heller geworden. Sie roch deutlich in einer an Pyrrol oder ähnliche Produkte erinnernden Weise, ohne daß sich jedoch eine Spur Öl abgeschieden hätte. Die Reaktion der Lösung war stark sauer (HCl). Die Lösung im «Schwefelsäureversuch» war dunkler gefärbt, rotbraun, aber ebenfalls völlig klar.

Um etwaige flüchtige Produkte abzufangen, haben wir in einigen Versuchen das obere Ende des Kühlers mittels eines 2mal rechtwinklig gebogenen Rohrs mit verschiedenen Vorlagen verbunden. Eine bestimmte Menge vorgelegter $\frac{1}{10}$ -n-NaOH zeigte am Schlusse des Versuchs keine Neutralisation durch etwa übergegangene Säure an. Eine wässrige Vorlage reagierte neutral. Beide gaben eine deutliche Jodoformreaktion. Aceton konnten wir in ihnen nicht nachweisen; über die Natur der flüchtigen Substanz können wir bis jetzt nichts aussagen. Da im Verlauf der Spaltung nur recht wenige Blasen die Vorlagen passierten, wird es sich für spätere Versuche empfehlen, nach Beendigung der Spaltung einen Dampfstrom durch Kolben und Vorlagen zu schicken.

Die klare salzsaure Lösung wurde von der Kohle abfiltriert und auf ein bestimmtes Volumen (1 l) aufgefüllt. In aliquoten Teilen wurde bestimmt: 1. Gesamt-N-Gehalt, er betrug im Mittel aller gut übereinstimmenden Versuche 7,5%; 2. der Ammoniakstickstoff. Zu diesem Zweck wurde im Vakuum bei 40° mit MgO in vorgelegte $\frac{1}{10}$ -n-H₂SO₄ destilliert. Der auf diese Weise bestimmte Ammoniakstickstoff betrug im Mittel also 4,2%. 1 und 2 stimmten in allen Versuchen sehr gut überein, gleichviel ob mit viel oder wenig H₂O₂, ob kurz oder lange erhitzt worden war.

In der folgenden Tabelle sind die Zahlen für einige Versuche angeführt:

Angewandtes Melanin: g	Gebrauchtes Wasserstoff- superoxyd ccm	Dauer der Reaktion Stunden	Gesamt- stickstoff %	Ammoniak- stickstoff %
3	300	24	7,5	4,4
3	450	22 ¹ / ₂	7,4	4,6
5	—	31	7,6	4,3
20	700	22	7,5	4,2

In mehreren Fällen wurde nach dem Entfernen des Ammoniaks durch Destillation mit Magnesiumoxyd und nach dem Fortschaffen des Magnesiums und Baryums die Lösung nochmals nach Kjeldahl auf ihren Stickstoffgehalt untersucht.

Die Zahlen stimmen gut überein.

1. Angewandt 20 g Melanin; in Lösung 2,6% Stickstoff
2. » » » » » 2,9% »
3. » » » » » 2,6% »

Die für den Gesamtstickstoff gefundene Zahl 7,5% liegt tiefer als die im trocknen Melanin festgestellte Stickstoffzahl von 9,90%. Diese Differenz könnte wohl zum Teil auf flüchtige stickstoffhaltige Produkte zurückzuführen sein.

Der schließlich in Lösung bleibende Rest sollte 7,5% — 4,4% = 3,1% betragen. Die gefundene Mittelzahl 2,7% nähert sich diesem Werte in befriedigendem Maße. Die reichlichen Magnesiumhydroxyd- und Baryumsulfatniederschläge erklären die geringen Verluste zur Genüge.

Die Differenz zwischen 1 und 2 gibt den N an, der in Form irgend welcher Verbindungen, außer NH₃, in der Lösung enthalten ist. Während also 56% des Gesamt-N als NH₃ abgespalten sind, finden sich noch 44% in der Lösung. Es erscheint als die nächstliegende Aufgabe, diese N-haltigen Substanzen zu ermitteln.

Zunächst wurde die Gesamtlösung von NH₃ auf die schon beschriebene Weise befreit. Wir destillierten 3 Stunden lang,

nachdem wir uns überzeugt hatten, daß bei weiterem Destillieren kein NH_3 mehr übergang. Vom überschüssigen MgO wurde abfiltriert. Das Filtrat reagierte stark alkalisch und enthielt Mg sowohl als Oxyd wie als MgCl_2 gelöst. Das zur Zersetzung des H_2O_2 zugesetzte Fe dürfte schon durch das MgO ausgefällt sein. So weit dies nicht der Fall war, wird es nunmehr zugleich mit dem Mg entfernt. Zu diesem Zweck fügten wir eine kalte konzentrierte Barythydratlösung im Überschuß hinzu, wodurch bei Abwesenheit von Ammonsalzen — eine Bedingung, die ja hier erfüllt ist — alles Mg quantitativ als Hydroxyd ausgefällt wird. Dabei wurde im «Schwefelsäureversuch» gleichzeitig die Säure entfernt. Der starke Niederschlag von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wurde abfiltriert und mehrmals durch Verreiben mit Barytwasser und Absaugen ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, mit H_2SO_4 neutralisiert und zunächst auf ein kleineres Volumen eingeeengt. Sodann wurde das BaSO_4 abfiltriert, mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate nochmals eingedampft. Endlich wurde das Ba mit H_2SO_4 quantitativ entfernt.

Die klare hellgelbe Lösung enthält nunmehr neben HCl nur noch die Spaltungsprodukte. Sie ist frei von NH_3 , Mg und Ba . Im «Schwefelsäureversuch» ist auch keine anorganische Säure mehr in der Lösung. Trotzdem reagiert auch diese Lösung kräftig sauer.

Um zu einer Trennung der Substanzen zu kommen, haben wir nach einer Reihe von Vorversuchen die Darstellung der Cu -Verbindungen angewandt.

Die salzsaure Lösung wurde mit CuO gekocht; dabei färbte sie sich tiefgrün, woran natürlich das CuCl_2 seinen Anteil hat. Bei dem Parallelversuch mit Schwefelsäure, bei dem sich an dieser Stelle kein anorganisches Cu -Salz bilden konnte, ersahen wir aus der auch hier eintretenden Grünfärbung, daß auch andere nicht anorganische Cu -Verbindungen sich bilden.

Das überschüssige CuO wurde abfiltriert; da wir stets nur einen sehr geringen Überschuß anwandten, ließ sich leicht erkennen, daß dem spärlichen schwarzen Filterrückstand keine Spur einer etwa gebildeten unlöslichen grünen Cu -Verbindung beigemischt war.

Dampfte man nun das grüne Filtrat ein, so schied sich eine immer zunehmende Menge eines amorphen hellgrünen Körpers ab, der nunmehr sich auch in kochendem Wasser unlöslich erwies. In unseren Vorversuchen zeigte sich, daß beim Einengen des Filtrats von dieser Abscheidung wiederum ein wasserunlöslicher Anteil ausfiel, was sich beliebig oft zu wiederholen schien. Da wir daher auf diese Weise zu einer Trennung verschieden löslicher Cu-Verbindungen nicht kommen konnten, benutzten wir im Hauptversuch absoluten Alkohol als Trennungsmittel. Wir dampften die Lösung der Cu-Verbindungen völlig ein und nahmen mit absolutem Alkohol auf. Dabei entstand eine reichliche, voluminöse grüne Fällung, während ein Teil mit grüner Farbe in Lösung ging. Diese Lösung enthielt das CuCl_2 , daneben aber noch andere Cu-Verbindungen, da auch im Schwefelsäureversuch die alkoholische Lösung tief grün gefärbt war.

Wir betrachten den mit absolutem Alkohol enthaltenen Niederschlag, A, sowie das alkoholische Filtrat, B, gesondert.

A. Der Niederschlag wurde gründlich mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Um ihn völlig von den anhaftenden alkohollöslichen Substanzen zu befreien, gedachten wir ihn durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol zu reinigen.

Der Niederschlag wurde daher nach dem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 fein zerrieben und mit Wasser auf dem Wasserbade digeriert. Dabei blieb ein beträchtlicher Teil ungelöst; er konnte der beim Eindampfen der wässerigen Lösung beobachteten Abscheidung entsprechen. Das tiefgrüne, konzentrierte wässerige Filtrat wurde unter Umschütteln in viel absoluten Alkohol gegossen, wobei eine schöne blaugrüne, flockige Fällung entstand. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Das alkoholische Filtrat, F_1 , war grün gefärbt. Der getrocknete Niederschlag wurde abermals mit H_2O digeriert, und wiederum erwies sich ein beträchtlicher Teil nunmehr als unlöslich in Wasser. Die hiervon abfiltrierte grüne wässerige Lösung wurde wieder in absoluten Alkohol gegossen. Diese Ausfällung wurde im ganzen 4mal wiederholt. Es war dann

schon bei weitem der größte Teil der alkoholunlöslichen Cu-Verbindungen auch in H_2O völlig unlöslich geworden.¹⁾ Die letzten alkoholischen Filtrate waren farblos, die Substanz war also von alkoholischen Substanzen nunmehr völlig frei. Der geringe Anteil des Niederschlags, der auch jetzt noch in Wasser löslich war, ließ sich durch fortgesetztes Umfällen mit Alkohol ebenfalls in die wasserlösliche Form überführen.

Die vereinigten alkoholischen Filtrate, die zum Teil noch grün gefärbt waren, wurden bei B weiterverarbeitet.

B. Das erste alkoholische Filtrat zusammen mit den bei A erhaltenen wurde völlig eingedampft und nunmehr abwechselnd mit absolutem Alkohol und Wasser aufgenommen. Durch häufige Wiederholung dieses Verfahrens gelang es, die Reste alkohol- und wasserunlöslicher Substanzen, die noch in Lösung gehalten waren, zu entfernen, sodaß der Rückstand schließlich sowohl in Wasser, wie in Alkohol glatt löslich war. Die Reste unlöslicher Verbindungen wurden, nach entsprechender Reinigung, den bei A erhaltenen Fällungen zugefügt.

Das Verfahren ist ziemlich umständlich. Immerhin führte es uns zu 2 durch ihre Löslichkeit scharf getrennten Gruppen von Cu-Verbindungen, von denen die eine in Wasser und absolutem Alkohol unlöslich, die andere in beiden Lösungsmitteln leicht löslich war. Letztere enthielt natürlich auch das gebildete $CuCl_2$.

Wasser- und alkoholunlösliche Cu-Verbindungen.

Dieses Produkt enthielt nach einer orientierenden Bestimmung 4,7% N (Kjeldahl) und 33,42% Cu. Beim Erhitzen schmolz die Substanz nicht. Dagegen sublimierte ein Teil unter Abscheidung von metallischem Kupfer.

Die Gesamtmenge ca. 12 g (aus ca. 100 g Melanin) wurde in Wasser aufgeschwemmt und mit H_2S zerlegt. Nach dem

¹⁾ Eine Probe der wasserunlöslichen Cu-Verbindungen wurde in HCl gelöst, mit H_2S vom Cu befreit und die von H_2S freie salzsaure Lösung wieder mit CuN gekocht. Es entstand eine grüne Lösung, die, in Alkohol gegossen, wieder den flockigen Niederschlag gab. Es war also aus der wasserunlöslichen Verbindung zunächst wieder die wasserlösliche geworden.

Filtrieren und Eindampfen erhielt man einen sauer reagierenden bräunlichen Sirup, der nicht krystallisierte. Nach vielen vergeblichen Vorversuchen zeigte es sich, daß ein Teil dieses Säurengemenges mit Bleiacetat ausgefällt werden konnte. Die Gesamtmenge wurde daher in wässriger Lösung mit Bleiacetat ausgefällt. Der weiße flockige Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und, in Wasser suspendiert, durch H_2S zerlegt. Das Filtrat vom PbS war fast farblos. Aus der eingeeengten Lösung krystallisierte ein Körper, der sich als Oxalsäure erwies.

Die Menge der Oxalsäure war ziemlich beträchtlich. Auf quantitative Bestimmungen mußten wir vorläufig verzichten, da die vielen Vor- und Nebenversuche, die durch die Unkenntnis der vorliegenden Substanzen bedingt waren, die Mengenverhältnisse beständig änderten.

Das Filtrat vom oxalsauren Blei wurde durch H_2S vom überschüssigen Bleiacetat befreit und die essigsäure Lösung auf dem Wasserbade konzentriert. Um nunmehr wieder die Cu-Verbindung darzustellen, wurde mit Kupferacetat versetzt; es entstand eine sehr tiefgrüne Lösung. Eine Probe davon schied beim Erhitzen einen feinen hellgrünen Niederschlag ab, ganz analog der Ausscheidung, die wir beim Eindampfen der ersten Lösungen der Cu-Verbindungen beobachtet hatten. Die Hauptmenge wurde in absoluten Alkohol gegossen; dabei entstand eine schöne hellgrüne, flockige Fällung. Auch diese zeigte wieder die partielle Löslichkeit im Wasser. Durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol ließ sich alles in die wasserunlösliche Form überführen. Getrocknet stellt die Substanz ein tiefgrünes, körniges Pulver dar.

Die Analyse ergab folgendes:

0,0807 g bei 110° getrocknete Substanz gaben beim Glühen 0,0466 g CuO
 $= 46,09\%$ Cu.

0,1987 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 6,0 ccm M (23° , 755 mm)
 $= 3,46\%$ N.

0,1902 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0,1031 g CO_2 und 0,360 g
 $H_2O = 14,78\%$ C und $2,1\%$ H.

Die vorliegende Verbindung war jedoch sicher nicht einheitlich, da die Analyse anderer Präparate sowohl für C wie für N über 1% abweichende Zahlen gaben. Andere Ver-

bindungen der Säure darzustellen, ist uns bisher nicht gelungen. Der entstehende Mangel an Material setzte der Weiterführung dieser Versuche ein Ende. Wir hoffen bei Fortsetzung der Versuche Aufklärung über die Natur des Körpers erhalten zu können.

Alkohol- und wasserlösliche Cu-Verbindungen.

Die grüne, wässrige Lösung wurde mit H_2S zerlegt. Das vom CuS befreite gelbe Filtrat wurde zum Sirup eingedampft und der stark salzsaure Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Dabei blieb ein geringer Teil krystallisierten Ammoniumchlorids ungelöst. Die Herkunft dieses Ammoniumsalzes ist noch nicht aufgeklärt. Es ist unwahrscheinlich, daß es noch aus der Spaltung her stammt; es dürfte eher im Verlauf der Weiterbehandlung (Einwirkung von Barythydrat?) entstanden sein. Durch wiederholtes Aufnehmen mit absolutem Alkohol ließ sich das NH_4Cl bis auf Spuren entfernen; der Rückstand ist völlig in absolutem Alkohol löslich. Er wurde nochmals eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Phosphorwolframsäure (PWS) im Überschuß versetzt. Erst nach Zufügen eines beträchtlichen Überschusses fiel ein dichter weißer oder weißgelber Niederschlag, der sich nach 12 Stunden klar am Boden des Gefäßes abgesetzt hatte. Die Fällung war jedoch durchaus nicht quantitativ; denn im Filtrate ließ sich nach Entfernen des überschüssigen Fällungsmittels und Wiederherstellung der sauren Lösung wiederum eine beträchtliche Fällung mit PWS erzielen, die auch beim dritten Male noch eintrat. Auch bei Einhaltung eines Säuregrades von 5 % freier H_2SO_4 war die Fällung gleichermaßen unvollkommen.

Die PWS-Fällungen wurden vereinigt und in der üblichen Weise durch Baryt zerlegt. Man gelangt so zu einem stark alkalisch reagierenden braungelben Sirup, der beim Eintrocknen Andeutung von Krystallisation zeigte. Er war völlig frei von Säuren und von Ba. Mit Säure übergossen schäumte die Substanz stark auf. Es handelt sich um das Carbonat einer Base. Eine sehr große Anzahl von Versuchen wurde angestellt, um Reaktionen dieser Base zu studieren und analysierbare Verbindungen darzustellen. Einige dieser Versuche seien hier angeführt.

Das Chlorid ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Dampft man die alkoholische Lösung ein, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten sehr schnell zu einer großstrahligkrystallinischen Schicht.

PWS und HgCl_2 geben schwer lösliche Fällungen.

Pikrinsäure gibt einen öligen Niederschlag, der selbst bei Anwendung von Kälte nur unvollkommen erstarrt. Er ist in Alkohol schwer löslich.

Pikrolonsäure gibt eine tiefrote in Wasser schwer lösliche Verbindung. Umkrystallisiert zeigt sie mikroskopisch feinste Nadelchen, die zu Sternen und dichten Büscheln vereinigt sind. Die Substanz schmilzt bei $265\text{--}267^\circ$ unter Zersetzung. Analysenzahlen s. unten.

Platinchlorid gibt mit dem Chlorid der Base eine Doppelverbindung, die aus sehr konzentrierter wässriger Lösung in großen prismatischen Krystallen auskrystallisiert. Sie ist in Alkohol unlöslich. Zu ihrer Darstellung dampften wir daher das Basenchlorid mit ein wenig überschüssiger Platinchloridlösung ein und nahmen mit absolutem Alkohol auf. Die Verbindung fällt als ockergelber krystallinischer Niederschlag. Das überschüssige Platinchlorid wird vom Alkohol gelöst. Zur Reinigung wurde nochmals in Wasser gelöst und nach der Konzentration auf dem Wasserbade mit absolutem Alkohol gefällt. Die Substanz war bei 280° gerade geschmolzen. Im folgenden geben wir die Analysenzahlen für Pikrolonat und Platinchloridverbindung.

A. Pikrolonat.

1. 0,1204 g, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, verlieren beim Erhitzen auf 110° 0,0033 g an Gewicht.

$$\text{H}_2\text{O} = 2,74\%.$$

2. 0,0512 g der bei 110° getrockneten Substanz geben bei der Verbrennung 0,0714 g CO_2 und 0,0247 g H_2O .

$$\text{C} = 38,03\%.$$

$$\text{H} = 5,36\%.$$

3. 0,0654 g der bei 110° getrockneten Substanz geben nach Dumas 17,6 ccm N bei $t. = 24^\circ$ und $B. = 757$ mm.

$$\text{N} = 29,93\%.$$

B. Platinchloridverbindung.

1. 0,0203 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterlassen nach dem Glühen 0,0075 g metallisches Platin.

$$\text{Pt} = 36,95\%.$$

2. 0,0799 g der bei 110° getrockneten Substanz geben nach Dumas 11,4 ccm N bei $t. = 22^\circ$, $B. = 762$ mm.

$$N = 16,14\%.$$

Es handelt sich also in der Tat, wie besonders die Analysen der Pt-Verbindung zeigen, um eine sehr stickstoffreiche organische Base.

Angesichts der geringen Zahl von Analysen verzichten wir auf die Aufstellung einer Formel, zumal die auf beide Substanzen recht gut passende Formel, die sich aufstellen ließe, auf keine der näher bekannten Basen paßt. Die Menge der Base ist ziemlich beträchtlich; genaue Zahlen können erst bei Wiederholung der Versuche angegeben werden. Die Untersuchung an weiterem Material, bei denen wir uns die das Material so sehr dezimierenden Vorversuche nunmehr zum größten Teil ersparen können, werden mit weiteren Analysen hoffentlich die Kenntnis der Base erbringen.

Worauf es uns in dieser vorläufigen Mitteilung besonders ankam, das war, zu zeigen, daß es bei Anwendung von 3%iger Wasserstoffsperoxydlösung als Spaltungsmittel leicht gelingt, das Melanin zu klarer Lösung zu bringen. Hierbei wurden bei unserer bisherigen Versuchsanordnung 56% des Gesamtstickstoffs als NH_3 abgespalten. Es blieben immerhin noch 44% in Lösung und es gelang, den Nachweis zu erbringen, daß sich hieraus neben der Oxalsäure mindestens zwei stickstoffhaltige Körper isolieren lassen, eine Säure, die (wenn auch nicht in reinem Zustande) uns als Cu-Verbindung vorlag, und eine Base, von der wir das Pikrolonat und die Platinchlorid-Verbindung analysieren konnten.

Unsere fortgesetzten Versuche werden in erster Linie die Natur dieser beiden Substanzen festzustellen haben. Daneben werden wir etwaige andere Spaltungsprodukte, auf deren Anwesenheit manche Beobachtung schon hingewiesen hat, zu fassen suchen. Endlich werden wir versuchen, ob es vielleicht durch veränderte Anordnung des Spaltungsversuchs gelingt, die Bildung des Ammoniakstickstoffes zu verringern.

