

Physiologische Chemie.

Studien über den Harnstoffpilz von Rud. v. Jaksch (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 395—421). Mit rein gezüchtetem Harnstoffpilz angestellte Versuche ergaben, dass die für die Entwicklung des Pilzes günstigste Temperatur bei 30—33° liegt; über 40° nimmt die Entwicklungsfähigkeit mit der steigenden Temperatur ab und hört bei 60° völlig auf. Zu seiner Entwicklung bedarf der Pilz Kalium- und Magnesiumverbindungen, Phosphorsäure und Schwefelsäure, und neben freiem Sauerstoff organische Substanzen, von welchen Harnstoff und Seignettesalz sich besonders tauglich erwiesen. Als Nährflüssigkeit bewährte sich eine Lösung, welche im Liter $\frac{1}{5}$ g Magnesiumsulfat, $\frac{1}{2}$ g saures Kaliumphosphat, 5 g Seignettesalz und 5 g Harnstoff enthält. Das Seignettesalz in der Nährlösung kann durch die Natriumsalze von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure, durch Glycerin und lösliche Kohlehydrate ersetzt werden. Der Pilz entwickelt sich in Lösungen, welche an Stelle des Seignettesalzes und des Harnstoffs je folgende Substanzen enthalten: die Ammoniumsalze von Bernsteinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure, Glycocol, Leucin, Asparagin, Kreatin, Pepton, Hippursäure- und Asparaginsäuresalze. Unbrauchbar als Stickstoff- und Kohlenstoffquelle für die Ernährung des Pilzes erwiesen sich: die Ammoniumsalze von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Salicylsäure und Acetamid. Der Harnstoff allein kann durch oxaminsaures Natrium ersetzt werden; dasselbe kann dem Pilz aber nur Stickstoff zuführen und keinen Kohlenstoff, ebensowenig als die Oxalsäure selbst. Am Schluss werden die morphologischen Verhältnisse des Pilzes erörtert.

Baumann.

Notiz über Protagon von Henry E. Roscoe (*Royal soc.* 32, 35—36). Nach Thudichum sollte Protagon mindestens 0.76 pCt. Kalium enthalten (l. c., 6. Jan. 1881); Roscoe fand in zweimal umkristallisirter Substanz nur 0.0236 pCt. als Verunreinigung.

Herter.

Zur Kenntniss der Fäulnissprodukte des Gehirns von Florian Stöckly (*Journ. pr. Chem.* 24, 17—24). Ausser Skatol (Nencki, diese Berichte XIII, 2002) erhielt Verfasser Parakresol, ferner flüchtige Fettsäuren (Essigsäure bis Capronsäure) und bis 4 pro Mille Hydrozimmtsäure (Sdp. 275—280°), welche E. u. H. Salkowski (diese Berichte XII, 107) als Produkt der Eiweissfäulniss constatirten. Diese Säure wurde aus dem Rückstand des Aetherextracts durch Wasser ausgefällt, in Alkohol gelöst und in das Zinksalz übergeführt (vgl. Nencki, *Centralbl. med. Wissensch.* 1878, 47).

Ferner wurde bei kurz dauernder Fäulniss Bernsteinsäure erhalten. Leucin schied sich nach Ausfällung der schwach alkalischen Flüssigkeiten mit Kupfersulfat und Durchleitung von Schwefelwasserstoff aus den eingedampften Filtraten krystallinisch ab. Herter.

Ueber die Bildung von Xanthinkörpern in keimenden Pflanzen. Zur Physiologie der Xanthinkörper von G. Salomon (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 166—168, 361—362). Pflanzliche Xanthinkörper wurden zuerst von Schützenberger (*diese Berichte* VII, 192, 362) bei der Selbstgährung der Hefe beobachtet. Salomon fand dieselben in höheren Pflanzen weiter verbreitet. Keimlinge von *Lupinus luteus* lieferten 0.2 pCt. Xanthinkörper (Hypoxanthin, Xanthin, Guanin?, keine Harnsäure). Sie fehlen in ruhenden Samen, scheinen aber in der erwachsenen Pflanze noch vorhanden (nach der Untersuchung von Lupinen, sowie von *Extractum graminis* und *Millefolii*). Zur Darstellung werden Malzkeime empfohlen. — Salomon erhielt wie Kessel (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, Heft 4) beim Kochen mit Säure — er kochte nach Salkowski (*Pflüger's Arch.* 5, 95) den Wasserauszug der Organe mit Salpetersäure — bedeutend mehr Hypoxanthin als durch Auskochen mit Wasser; er erhielt so beim Hund aus der Leber 0.11 pCt., aus dem Muskel 0.069 pCt. Bei Digestion der Organe in Zimmertemperatur vermehrt sich das freie Hypoxanthin (Salomon, *diese Berichte* XIII, 1160); die Gesamtsumme des freien und des gebundenen Hypoxanthins bleibt dabei unverändert. Die Hypoxanthin bildende Substanz hält Kessel für Nuclein (*diese Berichte* XII, 2167; XIII, 1879; XIV, 1210); Salomon schliesst sich jetzt im allgemeinen Kessel's Anschauungen an (vgl. *diese Berichte* XI, 574, XII, 95). Herter.

Ueber die Verbrennungswärme der Eiweisskörper und der Peptone von B. Danilewsky (*Centralbl. med. Wissenschaft.* 1881, 465—467, 486—490). Danilewsky hat, im wesentlichen nach Stohmann (*diese Berichte* XII, 1012) unter Zusatz von chlorsaurem Kali und Braunstein verbrannt; zur Vervollständigung der Verbrennung diente ein Zusatz von Anthrachinon; durch Bimstein wurde die Dauer derselben verlängert. Er fand folgende Mittel: Pflanzenfibrin 6231 Cal., Kleber 6141, Legumin 5573, Casein 5785 (mit Correctur für Asche 5950), Blutfibrin 5709 (5830), reines Pepton nur 4997, Glutin 5493, Chondrin 4909, Harnstoff 2537. In der Spaltung der Eiweisskörper sieht Danilewsky die hauptsächlichste Quelle der Muskelkraft (vgl. über den Ursprung der Muskelkraft 1876, russisch). Herter.

Die gerinnbaren Eiweissstoffe im Blutserum und in der Lymphe des Hundes von Gaetano Salvioli (*Du Bois-Reymond's Archiv* 1881, 269—216). Tiegel gab an, dass bei Schlangen das

Blutserum nach langem Hungern kein Serumalbumin, wohl aber noch Paraglobulin enthält. Salvioli fand bei Hunden, welche 6—96 resp. 168 Stunden nach der letzten Fleischaufnahme gefastet hatten, keinen Unterschied weder im Gesamteiweissgehalt noch im Verhältniss der beiden Eiweissarten. Das Paraglobulin wurde nach Hammarsten mittelst Magnesiumsulfat ausgefällt. Als Mittel von 9 Bestimmungen giebt Salvioli für Hundeblutserum:

Gesamteiweiss:	Paraglobulin:	Verhältniss beider:
5.82 pCt. (5.31—6.49)	2.05 pCt. (1.29—2.90)	0.37 pCt. (0.23—0.49)

Nach dem Verhältniss beider Werthe würde das Hundeserum demnach zwischen dem des Menschen und des Kaninchens stehen; der Gesamteiweissgehalt liegt noch unter dem von Hammarsten für Kaninchen festgestellten Werthe. — Während der Curare-Vergiftung fand Salvioli beide Stoffe in gleicher Weise etwas vermehrt. — Chylus und Lymphe enthalten beide Stoffe in geringerer Menge, aber in gleichem Verhältniss wie das Blutserum derselben Individuen.

Herter.

Ueber die Entstehungsweise von Chondrin und Glutin aus den Eiweisskörpern von A. Danilewsky (*Centralbl. med. Wissenschaft*. 1881, 481—486). Ein dem Chondrin nahestehender Körper „Chondronoid“ wird folgendermaassen erhalten: Eieralbumin oder Casein, in sehr geringem Alkaliüberschuss (Nachweis durch Tropaeolin, l. c. 1880, 929) gelöst, wird mit Pankreatinglycerinlösung erst bei alkalischer Reaktion bis Neutralisation nur noch schwaches Präcipitat bewirkt, dann bei schwach essigsaurer bis zu geringer Indolbildung digerirt. (Temperatur 35° während der ersten 5—6 Stunden, dann Zimmertemperatur.) Nach Aufkochen wird aus dem Filtrat durch starken Alkohol das (*diese Berichte* XIII, 2132) beschriebene Produkt und Leucin ausgefällt, dann fällt in dem eingedampften Filtrat durch Alkohol das Chondronoid als harzige Masse, welche durch mehrmaliges Fällen mit Alkohol und Dialyse gereinigt wird. Das Präparat enthält 9 pCt. Asche; die Lösung wird durch Bleiacetat gefällt, durch Essigsäure geträubt.

Ein dem Glutin ähnlicher Körper, das Glutinoid, wird erhalten, wenn Muskelsyntonin bei ganz kleinem Säureüberschuss in viel Wasser gelöst, mit viel Glycerinpepsinlösung bei 35° digerirt (noch einige Tage nach dem Verschwinden des Neutralisationspräcipitats) und nach Abstumpfen der Säure mit Soda zum Syrup eingedampft wird. Durch Zusatz von starkem Alkohol wird dann Glutinoid als flockige, durch Dialyse von Salzen zu befreende Ausscheidung erhalten. Die Lösung desselben gelatinirt noch stärker als die des Chondronoids, besonders auf Alkoholzusatz. Beiden Körpern fehlt die Tyrosin- und Inositgruppe; die Biuret- und Millon's-Reaktion sind bei ihnen nur schwach angedeutet. Zwei Tabellen im Original

vergleichen ihre Reaktionen mit denen von Pepton, Chondrin, Glutin und Chondropepton.

Herter.

Das Verhalten des Peptons und Tryptons gegen Blut und Lymphe von Fano (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 277—297). In dieser Arbeit, welche sich an die Schmidt-Mülheim's (*diese Berichte XIII, 934*) anschliesst, bezeichnet Fano als „Pepton“ das durch Magensaft gebildete, als „Trypton“ das durch Pankreas gebildete Pepton, welches nach Drechsel durch Ausfällung mit Ferrocyanwasserstoff, dann mit Eisenchlorid, Neutralisiren, Kochen und Fällen des Filtrats mit Alkohol gereinigt wurde. Fano bestätigt die Verhinderung der Blutgerinnung durch Injection von Pepton. Wird Hunden 0,3 g pro Kilo „Pepton“ in 3 ccm 0,4 pCt. NaCl-Lösung in die Jugularvene injicirt, und darauf Blut entzogen, so gerinnt dasselbe nicht innerhalb 24 Stunden, auch nicht auf Zusatz von Alex. Schmidt's Fibrinferment, weil der Zerfall der weissen Blutkörperchen aufgehalten zu sein scheint; durch die Centrifuge gewonnenes Blutplasma kann nach dieser Zeit gerinnen, besonders wenn Wasser zugesetzt oder Kohlensäure durchgeleitet wird. Das im Körper verbleibende Blut gerinnt spätestens in 3 Stunden seine Gerinnbarkeit wieder und büsst dieselbe durch erneute Peptoninjection innerhalb 24 Stunden nicht wieder ein. Das Pepton verschwindet sehr schnell aus dem Blutplasma (Schmidt-Mülheim), nach Fano in der ersten, resp. den ersten Minuten; es geht nicht in den Harn, dessen Secretion nach der Injection mehrere Stunden still steht; es wird auch nicht in gerinnbare Eiweissstoffe verwandelt, wie vergleichende Blutanalysen ergaben, welche sich auch auf den Farbstoffgehalt erstreckten. — Nach der durch Kohlensäure eingeleiteten Gerinnung fand Fano beide Eiweissstoffe des Plasma verringert.

Die Lymphe verhielt sich in allen Fällen wie das Blut; die Gerinnung der Muskeln (Todtentstarre) war unbeeinflusst.

„Trypton“. nach Kühne unter Zusatz von 0,1 pCt. Salicylsäure und bei erhaltener saurer Reaktion vermittelst Pankreas dargestellt, verhindert die Blutgerinnung nicht, hebt sogar die Wirkung des „Pepton“ auf. Trypton, bei alkalischer Reaktion dargestellt, zeigte ein inconstantes Verhalten.

Bei Kaninchen verhindert das „Pepton“ die Blutgerinnung nicht, wohl aber Aderlassblut von Hunden, nach Peptoninjection entnommen.

Herter.

Ueber die Löslichkeit des Syntonins von J. Sander (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 198—200). Sander verfolgte die näheren Umstände bei der von W. Kühne und von Mörner (*Pflüger's Archiv* 17, 468) beschriebenen Erscheinung, dass durch Neutralisation ausgefällt Sytonin allmählich an Löslichkeit verliert.

Herter.

Zur Constitution des Chitins von E. Sundwik (Vorläufige Mittheilung. *Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 385—395). Das Chitin liefert bei der Zersetzung durch starke Salzsäure oder Schwefelsäure, wie Ledderhose gezeigt hat (*diese Berichte IX*, 1200 und *XIII*, 821), Glykosamin und Essigsäure neben geringen Mengen von Buttersäure. Daber erschien die Auffassung des Chitins als eines glykosidartigen Körpers gerechtfertigt, der unter Hydratation die genannten Produkte liefere. Nach dem Verfasser ist das Chitin kein glykosidartiger Körper, sondern ein reines Aminderivat eines Kohlehydrats von der allgemeinen Formel $n(C_{12}H_{20}O_{10})$. Gegen die Glykosidnatur des Chitins spricht zunächst seine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Fermente, verdünnte Säuren und selbst starke Alkalien; mit den letzteren kann dasselbe bis zu 200° erhitzen, ohne merkbare Zersetzung zu erfahren. Bei der Zersetzung des Chitins durch Schwefelsäure entstehen mit der Dauer der Einwirkung wachsende Mengen flüchtiger Säuren, die neben Essigsäure und Buttersäure merkbare Mengen von Ameisensäure enthalten. Dieselben Säuren liefert auch Dextrose bei gleicher Behandlung, während Cellulose fast nur Ameisensäure gibt. Das Chitin gibt ferner, wie die eigentlichen Kohlehydrate, einen wohlcharakterisierten Salpetersäureäther, der beim Schlag nicht explodirt, wohl aber beim Erhitzen, getrocknet manchmal unter 112° . Unter günstigen Bedingungen erhält man bei der Zersetzung des Chitins durch Säuren annähernd soviel Glykosamin, als der völligen Umwandlung des Chitins unter Wasseraufnahme in Glykosamin entsprechen würde, jedenfalls mehr als nach der von Ledderhose aufgestellten Zersetzungsgleichung entstehen könnte. Analysen von Chitin, das bei $132-135^{\circ}$ getrocknet war, ergaben im Mittel 46.78 pCt. Kohlenstoff und 6.41 pCt. Wasserstoff; der Kohlenstoff wurde um $\frac{1}{2}$ bis 1 Prozent höher gefunden, als von Ledderhose (l. c.), übrigens in Uebereinstimmung mit älteren Analysen von Schmidt und Lehmann. Ausser den schon bekannten Produkten treten bei der Zersetzung des Chitins durch Säuren dextrinartige Zwischenprodukte auf, die Kupferoxyd nicht oder nur wenig reduciren und beim fortgesetzten Kochen mit Säuren Glykosamin liefern.

Baumann.

Untersuchungen über das Mucin der Galle und das der Submaxillardrüse von H. A. Landwehr (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 371). Zur Darstellung des Mucins wird frische, filtrirte Galle oder der Wasserauszug zerschnittener Submaxillardrüsen unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstab mit etwas Essigsäure versetzt. Das sich hierbei um den Glasstab windende Mucin wird mit diesem herausgezogen, zuerst mit essigsäurehaltigem, danu mit reinem Wasser gewaschen, in Sodalösung von 1 p. Mille gelöst und mit Essigsäure wieder gefällt. Frisch gefälltes Mucin ist in Wasser kaum löslich. Nach

längerem Stehen verliert es seine zäbe Beschaffenheit und wird zum Theil aufgelöst. Salzwasser nimmt es leicht auf; Salze erhöhen auch seine Löslichkeit in alkalischer und saurer Lösung. Durch Stehen unter Alkohol und durch Kochen mit Wasser oder Erhitzen geht Mucin in coagulirtes Albumin über. Ferrocyanium und schwere Metallsalze trüben die essigsaurer Lösung nicht. Weder Phosphorwolframsäure, noch Jodquecksilberjodkalium fällen die essigsaurer Lösung. Basisch essigsaurer Blei und Ammoniak fällen das Mucin aus. Durch Kochen mit verdünnten Säuren entsteht aus dem Mucin der Galle keine reducirende Substanz, welche bei gleicher Behandlung des Mucins aus der Submaxillardrüse gebildet wird. Diese reducirende Substanz ist indessen kein Spaltungsprodukt des Mucins, sondern entsteht aus einem mit dem Mucin niedergerissenen Körper, der auch in der Parotisdrüse — welche kein Mucin enthält — vorkommt. Durch Behandeln mit Alkali oder Kalkwasser wird es in Albuminat übergeführt, das durch Essigsäure zu Syntonin wird. Das Mucin enthält Schwefel und einen höheren Stickstoffgehalt, als bisher angenommen wurde. Die Analyse von Gallenmucin, das am leichtesten rein dargestellt werden kann, ergab: 53.09 pCt. C; 7.6 pCt. H; 13.8 pCt. N; 1.1 pCt. S.

Schotten.

Der Eisengehalt der Leber und Milz nach verschiedenen Krankheiten von Hans Stahel (*Virchow's Arch.* 85, 26—48). Der normale Eisengehalt liegt nach Verfasser für die Leber zwischen 0.167 und 0.201 pCt., für die Milz zwischen 0.217 und 0.268 pCt. — In Fall III (*Anaemie*) fand sich in der Leber 0.614, Milz 0.091 pCt.; nur in 3 Fällen von 10 war die Leber reicher an Eisen als die Milz; in 2 Fällen sogar reicher als Blut. Fall X: Leber 0.048, Milz 0.063, Herz 0.0255, Blut 0.114 pCt.

Herter.

Das Verhalten des Chrysarobins bei äusserlicher und innerlicher Anwendung von L. Lewin und O. Rosenthal (*Virchow's Arch.* 85, 118—132). Bei äusserer Application wird das Chrysarobin resorbirt. Es wird zum Theil als solches, zum Theil zu Chysophansäure oxydirt (*diese Berichte* XI, 1603), durch die Nieren ausgeschieden und hewirkt Albuminurie.

Herter.

Ueber Kohlendunst- und Leuchtgasvergiftung von R. Biefel und Th. Poleck (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 279—366). In ausgedehnten Versuchsreihen verglichen Verfasser die Symptome der Vergiftung mit Kohlendunst und Leuchtgas sowie mit ihren Componenten. In allen Versuchen wurde die beim Tode der Versuchstiere (Kaninchen) bestehende Zusammensetzung der Luft im Versuchsräum festgestellt, z. B. bei Kohlendunstvergiftung fand sich im Mittel: CO₂ 6.75, CO 0.34, O 13.19, N 79.72 pCt.

Herter.

Beitrag zur Lupinenkrankheit der Schafe von G. Liebscher (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 497). **Die Schmarotzerpilze der Lupinenpflanze u. s. w.** von J. Kühn (l. c.). **Untersuchungen über die Alkaloide der Lupinen** von G. Baumert (l. c.). **Acute Gelbsucht der Schafe** von Roloff (l. c. 593). Die nach Fütterung von Schafen (und Pferden) mit Lupinen auftretende Krankheit erinnert an acute gelbe Leberatrophie oder Phosphorvergiftung. Harnstoff und Hippursäure verschwinden dabei nicht aus dem Harn, Leucin und Tyrosin treten darin nicht auf (Roloff). Die krankmachende Substanz scheint nach Roloff eine organische Säure oder ein Alkaloid zu sein, nach Liebscher ist sie ein lösliches Ferment, welches nach Kühn durch Schmarotzerpilze erzeugt wird, und von ihm als Iktrogen bezeichnet wird. Die Lupinen enthalten giftige Alkaloide, unkristallisirbare und ein kristallisirbares, nach Liebscher $C_{10}H_{20}NO$, nach Baumert $C_{21}H_{40}N_2O_2$. Baumert erkannte dieses „Lupinin“ als eine tertiäre Aminbase und beschrieb ihre Verbindungen.

Herter.

Ueber den Einfluss der Entziehung des Kalks in der Nahrung und der Fütterung mit Milchsäure auf den wachsenden Organismus von A. Baginsky (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 357 — 358). Drei junge Hunde desselben Wurfes erhielten je 33 g ausgekochtes Pferdefleisch, 17 g Speck, 100 ccm destillirtes Wasser, also eine sehr kalkarme Nahrung; Hund I ausserdem 2 g Milchsäure, II 2 g Calciumphosphat pro Tag. Die Thiere nahmen ziemlich gleichmässig an Gewicht zu, III und besonders I zeigten den rachitischen sehr ähnlichen Verbildungen der Knochen, bei verminderten aber in der Zusammensetzung unveränderten Aschenbestandtheilen derselben (vgl. Voit, *diese Berichte XIV*, 1578).

Herter.

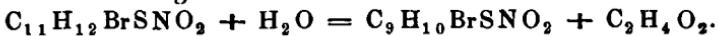
Ueber die Anwesenheit von Ammoniak im menschlichen Speichel von B. H. Heyward (*Chem. News* 44, 208). Durch Erwärmen auf 30° und Auffangen des abdunstenden Ammoniaks auf mit Nessler's Reagens befeuchtetem Papier wurde menschlicher Speichel auf Ammoniak geprüft und sein Gehalt daran colorimetrisch ermittelt. Dieser betrug 0.004 bis 0.01 pCt.

Mylius.

Zur Kenntniß der synthetischen Processe im Thierkörper von E. Baumann und C. Preusse (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 309 bis 343). Die Arbeit handelt über die nach Einführung von Brombenzol auftretenden Stoffwechselprodukte (Fortsetzung zu *diese Berichte XII*, 806) und ihre Beziehungen zum Cystin. Nach Brombenzol findet sich in dem etwas dunkel gefärbten Harn eine die Polarisationsebene nach links drehende, leicht zersetzbare Verbindung, aus welcher beim Erhitzen, besonders in saurer Lösung Bromphenylmercaptursäure abgespalten wird (Baumann und Preusse l. c.,

Jaffé, diese Berichte XII, 1092). Zur Darstellung der letzteren wird der Harn mit $\frac{1}{20}$ Volum Bleiacetatlösung ausgefällt, das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ Volum concentrirter Salzsäure versetzt, nach 8—10 Tagen der abgeschiedene Niederschlag aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert und die alkoholische Lösung der Krystalle in heisses Wasser gegossen; beim Erkalten schiesst die Säure in zolllangen Nadeln und Spiessen an, welche an der Luft ohne Aenderung der Zusammensetzung undurchsichtig werden. Bei Hunden wurden aus 100 g Brombenzol 20—30 g der reinen Säure erhalten; Kaninchen lieferten weniger; sie vertrugen das Brombenzol auch schlechter. Auf Grund neuer Analysen nehmen Verfasser für die Bromphenylmercaptursäure eine Formel von Jaffé $C_{11}H_{12}BrSNO_3$ an (frühere Formel der Verfasser $C_{11}H_{10}BrSNO_3$). Verfasser beschreiben die wasserlöslichen Salze $C_{11}H_{11}BrSNO_3 \cdot NH_4$, $(C_{11}H_{11}BrSNO_3)^2 Ba + 2 H_2O$, $(C_{11}H_{11}BrSNO_3)^2 Mg + 9 H_2O$; das Krystallwasser entweicht bei 100° .

Spaltung der Bromphenylmercaptursäure durch Säuren. Kocht man die Substanz $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden mit der 25—30fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:4) am Rückflusskühler, giesst die noch warme Lösung in das 6fache Volum Wasser, neutralisiert beinahe mit Ammoniak und übersättigt schwach mit Ammoniumcarbonat, so erhält man als weissen krystallinischen Niederschlag eine schwache Base, nach Jaffé $C_9H_{10}BrSNO_2$, welche Verfasser als Bromphenylcystin erkannten. Es löst sich leicht in kaustischen Alkalien und wird durch Kohlensäure gefällt. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Kupfersulfat einen hellblauen krystallinischen Niederschlag $(C_9H_9BrSNO_2)^2 Cu$. Neben Bromphenylcystin entsteht Essigsäure nach der Gleichung:

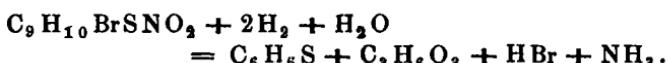


Zersetzung von Bromphenylcystin durch Alkalien. Durch Natronlauge (5—6 pCt.) wird beim Kochen ($\frac{1}{2}$ Stunde) aller Stickstoff als Ammoniak entwickelt; zugleich bildet sich, wie Verfasser l. c. mittheilten, Parabromphenylmercaptan C_6H_5BrS , welches durch Destillation des angesäuerten Reaktionsrückstandes gewonnen werden kann (Siedepunkt 230—231°). Es geht an der Luft sehr leicht in das Disulfid über, welches durch Umkristallisiren aus heissem Alkohol in grossen glänzenden Tafeln und Blättchen rein erhalten wird, sich nicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und bei 93° schmilzt (93.5° nach Hübner und Alsberg, Ann. Chem. 156, 308).

Bromphenylmercaptan und Disulfid färben concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen erst kirschroth, dann blau, Bromphenylmercaptursäure und Bromphenylcystin färben erst blaugrün, dann blau; die Reaktion scheint charakteristisch für die aromatischen Sulfide und

Sulphydrate, in welchen Schwefel an den Kohlenstoff des aromatischen Kerns gebunden ist.

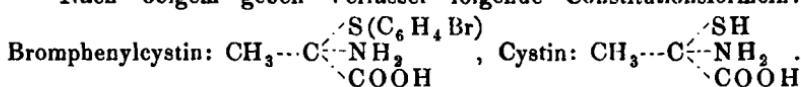
Aus dem Bromphenylcystin entsteht drittens Brenztraubensäure, $\text{CH}_3\text{---CO---COOH}$. Wird der schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsrückstand (siehe oben) filtrirt, mit Natriumcarbonat neutralisiert, eingedampft und die vom Na_2SO_4 abgegossene Mutterlauge mit Schwefelsäure und Aether geschüttelt, so wird als Aetherextraktionsrückstand ein stark saurer Syrup erhalten. Er giebt mit Eisenvitriol rothe Färbung (Debus, *Ann. Chem. Pharm.* 106, 84), reducirt alkalische Kupferlösung, zersetzt sich leicht ebenso wie die daraus gewonnenen Kalk- und Barytsalze. Bei längerer Einwirkung von Alkalien bildet sich Oxalsäure. Nach 10 stündigem Kochen von 45 g Bromphenylcystin mit überschüssigem Barytwasser wurden durch Einleiten von Kohlensäure, Filtriren, Eindampfen und Versetzen mit Salzsäure 0.3 g Krystalle einer Säure erhalten, welche aus viel heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln ausfiel und, bei $288-289^\circ$ schmelzend, bei weiterem Frhiten unzersetzt flüchtig, nach Analyse der Säure und des Barytsalzes, $\text{C}_9\text{H}_6\text{BaO}_4$, sich identisch mit Finck's Uvitinsäure, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, erwies. Auch wurde nach Fittig und Boettinger (*diese Berichte* V, 956, Fällen der Brenztraubensäure mit überschüssigem Barytwasser, Lösen des Niederschlages in Essigsäure und Fällung mit Alkohol) hydruvinsaurer Baryt, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Ba}$, erhalten. Boettinger (*diese Berichte* VI, 788) erhielt ferner Essigsäure, durch Spaltung der Brenztraubensäure mittels Barytwasser; Verfasser constatirten nur Spuren einer flüchtigen Säure. Durch Natriumamalgam erhielten die Verfasser aus der Brenztraubensäure eine Säure von den Eigenschaften der Milchsäure (*Wislicenus Ann. Chem.* 126, 225 und Debus l. c. 127, 332). Bromphenylcystin, mit verdünnter Natronlauge und Natriumamalgam erwärmt bis die Ammoniakentwicklung aufhörte, lieferte bei Destillation mit Schwefelsäure Phenylmercaptan (Siedepunkt 166°); der mit Soda neutralisierte, eingedampfte Reaktionsrückstand gab nach dem Ansäuern an Aether eine sicher als Gährungsmilchsäure erkannte Säure ab. Diese Spaltung des Bromphenylcystins geschieht also nach folgender Gleichung:



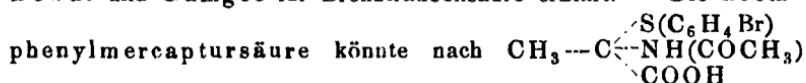
Constitution des Bromphenylcystins und des Cystins. Gegenüber Dewar und Gamgee (*Journ. anat. and physiol.* 5, 142), welche dem Cystin die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{NSO}_2$ zuschrieben, hat Hoppe Seyler (Mittheilung an die Verfasser) auf Grund neuer Analysen die Formel $\text{C}_3\text{H}_7\text{NSO}_2$ bestätigt.

	$C_2H_7NSO_3$ verlangt	$C_3H_5NSO_3$ verlangt
C	29.79—29.91	29.75
H	5.49—5.79	4.20
S	26.75	26.89

Nach obigem geben Verfasser folgende Constitutionsformeln:



Demnach müsste das Cystin beim Erhitzen mit Alkalien SH_2 , NH_3 und Brenztraubensäure liefern. Ersteres beides ist bekannt, und von Hoppe Seyler neuerdings erwiesen, dass das durch Barytwasser entwickelte Ammoniak nicht substituiert ist. Daneben erhielten obige Autoren eine stickstofffreie Säure; die Säure, welche zuerst Bence Jones durch salpetrige Säure erhielt, wurde von Dewar und Gamgee für Brenztraubensäure erklärt. — Die Brom-



oder nach $CH_3 \cdots C \begin{cases} S(C_6H_4Br) \\ NH_2 \end{cases} \cdots CO \cdots CH_2 \cdots COOH$ zusammengesetzt sein.

Sie bildet sich nicht bei kurzem Erhitzen von Bromphenyleystin mit Essigsäureanhydrid bei $135—145^\circ$. Das Reaktionsprodukt, mit 3 Volumen Alkohol in viel Wasser gegossen, schied eine harzige Masse ab, welche aus heissem Wasser in weissen Nadeln ausfiel, in Wasser und Salzsäure fast unlöslich, in kaltem Alkohol sowie in Alkalien sehr schwer löslich war. Die Bromphenylmercaptursäure liefert bei gleicher Behandlung denselben neuen Körper: $Bromphenyleystoin, CH_3 \cdots C \begin{cases} S(C_6H_4Br) \\ NH_2 \end{cases} \cdots COOH$. Dass die Acetylgruppe

hierbei abgespalten wird, spricht gegen ihren Sitz in der Amidgruppe, also gegen die erste Formel. Die zweite Auffassung der Bromphenylmercaptursäure als einer Ketonsäure konnte auch nicht als richtig erwiesen werden, denn Natriumamalgam bildete nicht die entsprechende Alkoholsäure, sondern zunächst Phenylmercaptursäure (Jaffé, l. c.), bei weiterer Einwirkung Phenylmercaptan. Die mässig verdünnte Lösung der Säure, 4—5 Tage mit Natriumamalgam in Berührung, lässt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine milchige Trübung fallen, welche krystallinisch wird (Tetraëder und Oktaëder) und fast ganz aus Phenylmercaptursäure ($C_{11}H_{13}NSO_3$) besteht. Diese starke, einbasische Säure bildet mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze (Beschreibung des Baryumsalzes mit 3 Äquivalent Wasser, sowie des Kupfer- und Silbersalzes im Original). Die

Spaltung der bromfreien Säure durch Säuren (Jaffé) geschieht noch leichter als die der bromhaltigen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) wird Essigsäure abgespalten neben Phenylcystin, $C_9H_{11}NSO_2$, welches, durch Neutralisation mit NH_3 gefällt durch Umkristallisiren aus NH_3 in 6seitigen Tafeln, wie das Cystin erhalten wird. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, auch in Säuren und Alkalien und zersetzt sich bei 160° ohne zu schmelzen; beim Kochen mit Natronlauge bildet es Phenylmercaptan. Die Ammoniaklösung giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag. — Bromphenylmercaptursäure entsteht nicht nach Einführung von Bromphenylcystin; wird die Säure eingeführt, so geht sie spurweise in den Harn über und bildet nicht die linksdrehende Verbindung (siehe oben), aus welcher sie durch Zersetzung erhalten wird; sie vermehrt die Aetherschwefelsäuren nicht, eben so wenig das Bromphenylmercaptan. — Nach Einführung von Brombenzol entsteht eine zweite schwefel-, brom- und stickstoffhaltige Substanz, die keinen sauren Charakter hat, in Alkohol sehr leicht, auch in Wasser leichter löslich ist als Bromphenylmercaptursäure; sie wird in langen Nadeln erhalten, wenn die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt wird. — Schwefelhaltige, gepaarte Verbindungen, welche auch reichlich nach Chlorbenzol (Jaffé) entstehen, scheinen nach Einführung anderer organischer Substanzen nur wenig aufzutreten; nach Bromnaphthalin dreht der Harn deutlich nach links und scheidet auf Zusatz von Salzsäure kleine Mengen schwefelhaltiger Substanz ab. — Das Brombenzol wird theilweise im Körper zu Bromphenol oxydiert (Steinauer). Verfasser unterscheiden a) Parabromphenol, beim Schmelzen mit Kalihydrat neben etwas Brenzcatechin viel Hydrochinon gebend, b) wahrscheinlich Orthobromphenol; nur letzteres, welches in geringerer Menge gebildet wird, ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Letzteres wird zum Theil weiter zu gebromten Dihydroxybenzolen oxydiert. — Wird nach Entfernung der Bromphenylmercaptursäure der Harn eingedampft und mit Aether extrahirt, der Extractionsrückstand mit Wasser aufgenommen, mit Na_2SO_4 gesättigt (Fällung der Bromphenole), filtrirt, das Filtrat mit Aether extrahirt und das Aetherextrakt mit siedendem Benzol behandelt, so fällt beim Erkalten Bromhydrochinon, mit Eisenchlorid erhitzt Chinon liefernd, Silberlösung in der Kälte reducirend (Schmelzpunkt 134°); in Lösung bleibt Brombrenzcatechin, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig (Jaffé), welches durch Natriumamalgam unter Luftabschluss in Brenzcatechin übergeführt wird. Diese aus dem Brombenzol gebildeten Phenole bewirken Vermehrung der Aetherschwefelsäuren des Harns. — Die Brombenzole sowie das Bromphenylmercaptan rufen hartnäckige Hautoausschläge hervor. Herter.

Zur Kenntnis des aktiven Sauerstoffs von E. Baumann (Zeitschr. physiol. Chem. 5, 244—256). Zur Unterscheidung von Ozon (O_3) und aktivem Sauerstoff (O), im wesentlichen identisch mit Schönbein's Antozon, dienen Oxydationen, welche nur von letzterem ausgeführt werden: 1) die des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd, 2) die des Stickstoffs zu salpetriger und Salpetersäure. Dazu fügt Baumann 3) die des Kohlenoxyds zu Kohlensäure, welche von Ozon nicht herbeigeführt wird (Remsen und Southworth, diese Berichte VIII, 1415). Die Aktivierung des Sauerstoffs wurde in Baumann's Versuchen durch Palladiumwasserstoff oder Phosphor bewirkt. — Wurde durch feuchten Phosphor ozonisierte Luft mit Kohlenoxyd gemischt über metallisches Eisen geleitet, so fand bei der Oxydation des Eisens keine Kohlensäurebildung statt; es wurde also bei der Zerlegung von Ozon kein aktiver Sauerstoff frei. Damit stimmt überein, dass bei Zerlegung von O_3 durch Barytwasser weder Stickstoff noch Kohlenoxyd oxydiert wird (Berthelot, diese Berichte X, 233, R. und S., l. c.), nicht aber, dass bei Oxydation verschiedener Körper durch O_3 Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. — Verfasser bespricht die Bedeutung des aktiven Sauerstoffs für die physiologischen Oxydationen (vgl. Hoppe-Seyler, diese Berichte XII, 1551) und kritisiert die gegen die Aktivierung des Sauerstoffs in den Organismen durch nascirenden Wasserstoff von Nencki erhobenen Einwendungen (diese Berichte XIV, 272).

Herter.

Analytische Chemie.

Neue titrimetrische Bestimmung der Chromsäure in einfach chromsauren Alkalien von M. Richter (Chemiker-Ztg. 1881, Nr. 45). Dieselbe wird ausgeführt, indem die Lösung des neutralen Chromates mit titrirter Silbernitratlösung ausgefällt und in dem Filtrat das überschüssig zugesetzte Silber mittels Kochsalzlösung ermittelt wird.

Mylius.

Das Verhalten der Gallensäuren bei toxikologischen Untersuchungen und die chemische Natur der Ptomaine von A. Casali (Gazz. chim. 1881, 314—319). Nachdem festgestellt worden war, dass die Gallensäuren bei dem gewöhnlichen Wege der Aufsuchung von Alkaloiden in Leichentheilen in die Auszüge mit eingehen, welche die Alkaloide enthalten sollten, und ihr den Amidosäuren ähnlicher Charakter dadurch bestätigt worden war, dass sie sowohl mit Salpetrigsäure als mit unterbromigsaurem Natron Stickstoff entwickelten, wurden auch