

Zum Schlusse möchte ich nochmals die ausserordentlich giftige Wirkung des Dimethylparaphenylendiamins hervorheben.

Als Baumann im Verlaufe seiner schönen Arbeit über die Aetherschwefelsäuren vorschlug, bei Phenolvergiftungen schwefelsaure Salze zu verabfolgen, war derselbe hierzu wohl berechtigt, da die Wirkung dieser schwefelsauren Salze auf den Organismus seit Jahrhunderten bekannt sind.

Da Herr Ehrlich nun davon spricht, mit Hülfe der Sulfosäuren des Dimethylparaphenylendiamins Naphtolvergiftungen »thatkräftig und prompt« bekämpfen zu wollen und dieser Schluss auf die Bildung von Indophenol im Thierkörper zurückzuführen ist, obwohl Ehrlich's Indophenolthiere ebenfalls starben, so möchte ich vor der Anwendung eines solchen Arzneimittels wie das Dimethylparaphenylendiamin es ist, denn doch ausdrücklich warnen, da alle meine Thiere sowohl thatkräftig, als auch oft sehr prompt zu Grunde gingen.

Die Thierversuche wurden im Verein und unter Beihülfe des Herrn Dr. Gad ausgeführt, welcher hierüber in den Berichten der physiologischen Gesellschaft referirt hat.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.
Berlin, im Januar 1887.

64. C. Wurster: Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Eiweiss.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich habe vor Kurzem die eigenthümliche Thatsache schon erwähnt, dass Hühnereiweiss gegen Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer oder neutraler Lösung so ausserordentlich beständig ist, dass hingegen durch Wasserstoffhyperoxyd in saurer Lösung, und zwar benutzte ich in der Regel Milchsäure und Kochsalz, das Eiweiss oft in wenigen Minuten oder in einigen Stunden in einen, in Wasser unlöslichen, Eiweisskörper verwandelt wird. Es ist mir nun gelungen, diese Gerinnung der Eiweisslösungen durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Milchsäure und Kochsalz etwas genauer festzustellen.

Der rasche Eintritt der Fällung hängt einestheils ab von dem frischen Zustand der Eier, von der Concentration der Flüssigkeit, mehr jedoch von der Temperatur. Während bei einer Zimmertemperatur von 18—23° C. die Gerinnung sehr allmählich eintritt,

erst nach einigen Tagen beendet ist, fängt bei Handtemperatur von 31° C. die Trübung und die Gerinnung bei frischem Eiweiss oft an, noch sicherer und rascher erfolgt dies im Brütöfen bei 37 oder 40° C.

Zur Fällung des Eiweiss versetze ich das nicht filtrirte Weiss des Eies mit dem gleichen Volumen Wasserstoffsuperoxyd, schüttle gut um, setze dann auf 100 ccm Eiweiss 1—2 ccm käufliche Milchsäure und 1—2 g Kochsalz oder 20 ccm einer 5 procentigen Kochsalzlösung hinzu. Die kalte Lösung bleibt Anfangs klar, trübt sich jedoch in der Hand und ist nach 12 Stunden im Brütöfen zu einer festen, geronnenen, käseähnlichen Masse erstarrt. Ich habe immer mit grossem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd gearbeitet, doch genügt es zur Fällung des weissen Theiles eines Hühnereies 3—5 ccm H_2O_2 zuzusetzen. Ein Cubikcentimeter ist nicht genügend zur vollständigen Fällung, und werde ich versuchen, den Sauerstoffverbrauch quantitativ zu verfolgen.

Zertheilt man den Niederschlag in viel Wasser, so filtrirt die Masse rasch, lässt sich aber trotz der Anwendung grosser Mengen Waschwassers nicht ganz auswaschen, da dem Niederschlag sowohl Wasserstoffsuperoxyd als auch die Milchsäure hartnäckig anhaften, das Chlor hingegen nur wenig zurückgehalten wird.

Die Mutterlauge zeigt die eigenthümlich grüngelbe Färbung, welche die Molken bei der Käsebereitung besitzen. Beim Eindampfen hinterbleibt ein geringer Rückstand in Form eines zähen, sauren Syrups, der auch nach wiederholtem Befeuchten und Eintrocknen noch Wasserstoffsuperoxyd enthält, nachweisbar durch das Tetramethylparaphenyldiaminpapier und die Reaction mit Chromsäure und Aether. Alkohol fällte aus dem Syrup einen peptonähnlichen Körper, der alle Reactionen der Peptone gab, jedoch nur in geringer Menge entsteht, so dass die Fällung des Hühnereiweiss beinahe als eine quantitative betrachtet werden darf. Ganz ebenso wie das Hühnereiweiss verhält sich das Blutserum, das von geschlagenem Blute und vom Blutkuchen getrennt erhalten wurde. Jedoch ist hierbei der Niederschlag viel gallertiger, erinnert mehr an Acidalbumin, denn an Käsestoff.

Die Lösungsverhältnisse des mit H_2O_2 gefällten Hühnereiweiss sind nicht so einfach zu bestimmen aus dem schon vorhin erwähnten Umstand, dass dem Niederschlag das Wasserstoffsuperoxyd so zähe anhaftet, und so zugleich immer noch die Wirkung des sich zersetzenden H_2O_2 in Betracht zu ziehen ist. Chandelon¹⁾ hat die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Eiweiss in saurer Lösung studirt und kam zu dem Resultate, dass letzteres hierbei rasch peptonisirt wird; Chandelon baute hierauf eine Theorie der Fermentwirkung und der Peptonisirung. Der Widerspruch zwischen den

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1999; XVII, 2144.

Resultaten Chandelon's und den von mir erhaltenen lässt sich jedoch einfach erklären, indem dieser Forscher nicht Wasserstoffsuperoxyd zu seinen Versuchen benutzte, sondern Kohlensäure in aufgeschlämmtes Baryumhyperoxydhydrat leitete. Da nun das Wasserstoffsuperoxyd durch das Kohlensäuregas so leicht zersetzt wird, so hat Chandelon nur die Wirkung des sich zersetzenden Wasserstoffsuperoxyds, wobei activer Sauerstoff auftritt, auf das Eiweiss untersucht. Unter diesen Umständen tritt denn auch der Uebergang in Peptone rasch ein. Dies ist aber auch der Fall, wenn der wasserstoffsuperoxydhaltige Niederschlag des gefällten Eiweiss mit kohlen-saurem Natron oder mit Säuren behandelt wird, wobei rasch Verflüssigung eintritt. Die Verdauung des mit H_2O_2 gefällten Hühner-eiweiss geht in neutraler Lösung, rascher jedoch in salzsaurer Lösung durch das Wittich'sche Glycerinpepsin in Peptone über. Die Verdauung in salzsaurer Lösung geschieht in der warmen Hand schon in einer viertel bis einer halben Stunde, und zwar zuweilen so vollständig, dass kaum mehr Spuren der Vorstufen der Peptone nachzuweisen sind. So ergab bei einer Verdauung im Brütofen mit Pepsin und Salzsäure nach 24 Stunden nur Sättigen mit Ammoniumsulfat einen nennenswerthen Niederschlag, alle anderen Reagentien auf Vorstufen der Peptone nicht mehr. Die Peptonisation ist also eine sehr vollständige.

Um die Wirkung des anhaftenden H_2O_2 aufzuheben, löste ich den Niederschlag vorsichtig in Natronlauge und neutralisirte hierauf mit Essigsäure. Der gefällte Eiweisskörper schwärzt eine alkalische Bleilösung und löst sich nicht in essigsaurem oder weinsaurem Natron, ist also nicht die Oxyprotosulfonsäure Brücke's und Maly's. Er ist unlöslich in Wasser und Salzlösungen, schwer, aber deutlich löslich in kochendem Alkohol, grösstentheils löslich in kohlen-saurem Natron und concentrirten Säuren in der Kälte, ganz löslich in kohlen-saurem Natron und verdünnten Säuren beim Erwärmen auf 70—80° C., hingegen sehr leicht löslich in ätzenden Alkalien, besonders in Ammoniak.

Ich muss darauf verzichten mit Bestimmtheit anzugeben, welches bekannte Eiweissderivat dem von mir erhaltenen, in Wasser unlöslichen Eiweiss entspricht. Aus allen meinen Versuchen muss ich schliessen, dass ein Gemenge von wenig schwer löslichem, durchsichtigen, gelatinösen Acidalbumins, welches an in Salzsäure gequollenes Fibrin erinnert, mit viel eines weissen, derb flockigen, caseinähnlichen Eiweisskörpers, vorliegt.

Hinzufügen möchte ich noch, dass die gelbe Farbe des Eidotters durch Wasserstoffsuperoxyd, Milchsäure und Kochsalz ganz verschwindet, der Blutfarbstoff des Blutkuchens bei der gleichen Behandlung im Brütofen entweder schmutzig weiss oder schmutzig gelb wird.

Die Untersuchung über das Verhalten des Eiweiss zu dem Wasserstoffsuperoxyd in milchsaurer Lösung bei Gegenwart von Kochsalz

wurde unternommen als Theil meiner Studien über die Circulationsverhältnisse der Haut. Wasserstoffsuperoxyd allein coagulirt das Eiweiss nicht oder kaum zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung, ebensowenig thut dies Milchsäure oder Milchsäure und H_2O_2 im Brütöfen, erst wenn zu der letzteren Mischung Kochsalzlösung gesetzt wird, tritt die Fällung mehr oder minder rasch ein. Ebenso wie Milchsäure verhalten sich Essigsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure; Salzsäure für sich allein coagulirt Hühnereiweiss im Brütöfen rasch bei einem Gehalt von 5–10 pCt. Salzsäure langsam bei $\frac{1}{2}$ –1 pCt. Doch ist der hierbei entstehende gallertartige Niederschlag nur Acidalbumin.

Milchsäure und Kochsalz sind im Schweiss nachgewiesen. Aus den von mir mitgetheilten Beobachtungen¹⁾ über die Entfärbung des Tetramethylparaphenylendiaminpapieres durch manche Arten von Schweiss dürfte die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxyds im Schweiss und den Geweben als sicher festgestellt zu betrachten sein. Die Frage die ich mir vorlegte, ob bei saurem Schweiss, in der Haut und dem Unterhautzellgewebe Gerinnung von Eiweiss und eine mehr oder minder bedeutende Störung der Circulation der Gewebsflüssigkeit durch die Fällung des Eiweiss im subcutanen und cutanen Gewebe oder den ersten Anfängen der Lymphgefässe entstehen könne, glaube ich in bejahendem Sinne beantworten zu müssen.

Da dieses unlösliche Eiweiss wieder in Lösung gehen kann, so bald durch vermehrten Blutzufluss die Gewebe alkalisch werden, oder durch vermehrte Oxydationen verdauende Fermente entstehen oder dahin gelangen können, jede Erkältung gewöhnlich durch eine intensive Contraction der Hautmuskulatur, also vermehrter Säuerung bei schon vorhandener, schwitzender, saurer Haut eingeleitet wird, und oft durch einfaches Erweitern der Blutgefässe, sei es durch Alkohol oder Erhöhung der Temperatur, Schwitzen etc. gehoben werden kann, so glaube ich mit meinen Laboratoriumsversuchen die Ansichten bestätigt zu haben, zu denen mich absichtliche Erkältungsversuche an meinem Körper drängten.

Ob die Bildung des Caseïns, wenigstens des phosphorfreien Käsestoffs der Milch aus dem circulirenden Eiweiss des thierischen Organismus auf einem ähnlichen Process durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in schwach saurer Lösung zurückzuführen sei, will ich vorerst dahingestellt sein lassen, ebenso wie die Frage der Gerinnung des Muskelmyosins und des Blutes noch nicht eingehender erörtern, obwohl meine Beobachtungen über die nahezu quantitative Fällung des Eiweiss durch Wasserstoffsuperoxyd, Milchsäure und Kochsalz eine Erklärung der Gerinnung des Blutes nahe legen. Mit der Entfernung des Blutes

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3195.

aus der Gefässwand beginnt die Verminderung der Alkaleszenz des Blutes, welche bei dauernder Berührung mit den Geweben, durch deren, auch noch postmortal stattfindenden, oxydirenden Wirkung, hintangehalten wird, welche aber ausserhalb des Organismus im Blute nachgewiesen ist. Hiermit tritt die Bedingung ein, unter welcher das Wasserstoffhyperoxyd, welches sich in dem sich zersetzenden Blute, wie ich mit Hülfe meiner Reagentien wahrscheinlich gemacht habe, bildet, zu einer Eiweissgerinnung Veranlassung geben kann.

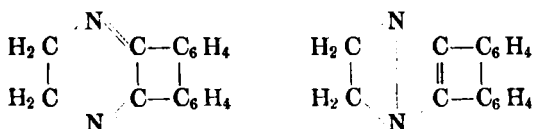
Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.

Berlin, den 25. Januar 1887.

65. Arthur T. Mason: Ueber Condensationsderivate des Aethylendiamins.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, condensirt sich das Aethylendiamin leicht mit dem Phenanthrenchinon zu einem gut krystallisirenden Körper, dessen Entstehungsweise auf die eine oder andere der folgenden zwei Formeln schliessen lässt:



Dieser Körper erscheint als das Xenylenderivat (Xenylen gleich Diphenylen) einer vom Diäthylendiamin um minus vier Atome Wasserstoff verschiedenen Substanz. Letztere Substanz selbst ist offenbar ein Durchgangsproduct vom Diäthylendiamin zu einer zweisäurigen Nitrilbase, welche sich zum Diäthylendiamin so verhält wie das Pyridin zum Piperidin.

Nach Vorschlag des Hrn. Prof. Merz heisse ich die zweisäurige Nitrilbase, weil stickstoffreicher als das Pyridin, kurzweg »Pyrazin« und demgemäss ihr Hexahydrür, das Diäthylendiamin, welches dem Piperidin gegenübersteht, »Piperazin«²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 112.

²⁾ Nach der von Oekonomides über die Natur der Ketine ausgesprochenen Ansicht (diese Berichte XIX, 2524) erscheinen diese Basen als directe Homologe des Pyrazins — und wäre z. B. das einfache Ketin ein dimethylyirtes Pyrazin, beziehungsweise ein Lutazin.