

reducirend auf meine Papiere ein. Die Samenproducte der brünstigen Thiere oxydiren nun Beide stark. Der Hodeninhalte des brünstigen Frosches färbt das Tetrapapier nach einer Minute tief blau, das aus dem Uterus des Weibchens entnommene reife Ei wirkt ebenfalls bläuernd auf das Papier ein. Oxydirend hierbei ist jedoch nur die Schleimhülle des Froscheies, nicht der Inhalt des Eies, die Schleimhülle oxydirt stärker denn eine Lösung von $\frac{1}{500}$ Normal Jod, ohne dass es gelungen wäre Spermatozoen in dieser Schleimhülle nachzuweisen. Wir haben es also in dem reifen Ei wieder mit der Activirung des Sauerstoffs durch die stark reducirenden thätigen Zellen des reifen Eies zu thun. Der Schleim des Eies wirkt ebenfalls rothfärbend auf das Dimethylparaphenylendiaminpapier, und wirkt nach einiger Zeit auf die Griess'schen Reagentien, auf salpetrige Säure ein, es dürfte also die Reaction des Eies auf Wasserstoffsuperoxyd bezogen werden, während der Inhalt des Hodens das Dipapier wenig färbt, auch die Griess'schen Reagentien kaum, sich also dem Dipapier gegenüber verhält wie das Ozon, welches auf das Dipapier kaum färbend wirkt. Die Schleimbildung um das Froschei beginnt mit dem Auftreten des oxydirenden Körpers, es liegt desshalb hier die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, dass der Schleim aus dem Eiweiss oder dem Protoplasma durch einen ähnlichen Process wie dies oben angegeben sich bildet, nämlich durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, auf einen Casein ähnlichen Körper, der wohl zuerst aus dem Eiweiss entsteht.

Berlin, den 29. März 1887.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.

221. C. Wurster: Verhalten des salpetrigsauren Natrons zum Hühnereiweiss und zum Farbstoff des Blutes.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. März.)

Versetzt man Hühnereiweiss mit einer einhalb- bis einprocentigen Lösung von Natriumnitrit, so tritt keinerlei Reaction ein. Nach wochenlangem Stehen, auch bei 37° C., lässt sich das unveränderte salpetrigsaure Salz nachweisen, auch das Hühnereiweiss ist unverändert vorhanden; beim Erwärmen gerinnt das Eiweiss noch bei der richtigen Temperatur und wird, nachdem es durch Hitze noch weiss coagulirt ist, im Brütofen auch durch Pepsin und Salzsäure verdaut.

Säuert man jedoch die Lösung von Eiweiss und Nitrit mit Milchsäure an, so entsteht rasch eine gelbe Färbung, dann eine Gerinnung. Im Brütöfen wird bei Luftzutritt das Schwefelgelb des Niederschlages und der Flüssigkeit etwas dunkler. Abfiltrirt hinterbleibt ein dunkelgelber Körper auf dem Filter zurück, welcher beim Eintrocknen an der Luft zuerst rothorange, dann fuchsroth wird und lebhaft an das intensiv rothe Haar erinnert. Der rothe Eiweisskörper ist nur noch theilweise durch Verdauung in Lösung zu bringen; es hinterbleibt eine rostfarbene Substanz, die jedoch frei von Eisen ist, und sich als unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform erweist.

Diese Bildung eines rothgelben Körpers aus Eiweiss und salpetriger Säure füllt nun glücklicherweise eine Lücke aus in meinen bisherigen Studien über die Hautverhältnisse. Ich habe schon früher kurz angeführt, dass frisches Blut oder der geronnene Blutkuchen Wasserstoffsuperoxyd nicht zersetzt, wenn das Blut vorher mit Milchsäure oder Essigsäure angesäuert wird. Der Blutfarbstoff geht hierbei in einen braunschwarzen Körper über, der durch die Verdauung, d. h. Pepsin und Salzsäure, nicht verändert wird, durch Wasserstoffsuperoxyd aber langsam sich entfärbt, wobei alle Schattirungen entstehen von der weissen Farbe der Nägel, durch das Blond, Gelbblond, Aschbraun und das Braunschwarz der Brünetten, die wir bei den Schattirungen der Haare zu sehen gewöhnt sind, bis zuletzt eine weissliche Masse übrig bleibt, wobei jedoch eine rothe Färbung nicht auftritt.

Diese Entfärbung durch Wasserstoffhyperoxyd theilt also der Blutfarbstoff mit dem menschlichen und dem thierischen Haar, denn gerade dieser Eigenschaft des Wasserstoffhyperoxyds, auf Haare und Straussenfedern bleichend einzuwirken, verdanken wir es, dass dasselbe Handelsproduct geworden. Mc. Munn¹⁾ hat durch Behandeln des aus Blutfarbstoff entstehenden Hämatins mittels Wasserstoffhyperoxyd in saurer alkoholischer Lösung Urobilin dargestellt, also den Zusammenhang des Blutfarbstoffs mit dem Farbstoff des Harnes nachgewiesen, und Jaffé hat aus der Galle ein mit dem Urobilin wohl identischen Farbstoff erhalten. Ist Wasserstoffhyperoxyd in der Haut vorhanden, so ist die Bildung von Farbstoffen der Galle und des Urins aus dem Blutfarbstoff in den Haaren durch die Arbeiten von Mc. Munn schon erklärlich.

Natriumnitrit wirkt in alkalischer Lösung auf Blut wenig verändernd ein, in schwach saurer Lösung entsteht bald ein tiefschwarzer Niederschlag, der schwarz eintrocknet, durch Pepsin und Salzsäure theilweise aufgehellt und durch Wasserstoffhyperoxyd langsam gebleicht wird, wobei zuerst ein Braun oder ein Rothgelb entsteht.

Ich habe durch wiederholte Versuche festgestellt, dass männliche blonde und braune Individuen das Tetramethylparaphenylendiamin am

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1213.

leichtesten bläuen, welche Reaction ich auf neutrales Wasserstoffhyperoxyd beziehen muss, auch deren Speichel enthält am meisten Wasserstoffhyperoxyd; ich habe zuweilen Speichel untersucht, dessen oxydirende Wirkung diejenige einer $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung übertraf. Hingegen entfärben schwarze und röthliche Individuen, sowie die blonden weiblichen Wesen meistens das Tetrapapier sofort¹⁾, durch weitergehende Oxydation, färben hingegen das Dipapier, welches blonde, männliche Individuen nur im Schweisszustande röthen.

Die Entfärbung des Tetrapapiers und die Färbung des Dipapiers, welche unter denselben Umständen auftreten, können bezogen werden auf Wasserstoffhyperoxyd und Salzsäure, d. h. Milchsäure und Kochsalz, oder auf salpetrige Säure. Seitdem ich gefunden, dass stark oxydirender Speichel besonders von gesunden blonden Männern Ammoniak in saurer Lösung momentan in salpetrigsaures Salz überführt²⁾, habe ich keinen Grund mehr, daran zu zweifeln, dass die rasche Entfärbung durch weitere Oxydation des Tetrapapiers auf Körperstellen, deren Blutgefässe erweitert sind, sei es bedingt durch Alkohol, krankhafte Zustände oder gewisse Reize oder manchen sauren Schweiss, oder durch venöse Stauung möglicherweise durch salpetrige Säure erfolgt, und muss ich mich zu der Ansicht bekennen, dass ich eine Bildung von salpetriger Säure im Organismus, speciell in der Haut, und zwar bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniaksalzen in saurer Lösung, welches Ammoniak wohl die durch venöse Stauung erweiterten Blutgefässe liefern dürften, jederzeit annehmen muss. Auch die Griess'schen Reactionen auf salpetrige Säure treten mit Schweiss öfter ein, allerdings erst immer nach einiger Zeit.

Es steht mir natürlich ferne, jetzt schon mit Bestimmtheit angeben zu wollen, dass das Blond, Schwarzbraun und das Weiss der Haare auf dieselbe Art und Weise entstehen, wie die weissen, blonden, gelben und braunschwarzen Schattirungen, welche das Wasserstoffhyperoxyd mit dem Blutfarbstoff giebt, oder dass das Schwarz und das Roth der Haare nur durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Blutfarbstoff und Eiweiss entstehen können, jedoch halte ich es für nöthig, schon jetzt auf die von mir gemachten Beobachtungen hinzuweisen, da die Arbeit eines Einzelnen auf diesem schwierigen Gebiete uns kaum vorwärts bringen dürfte, und doch scheint es mir, als würden wir durch

¹⁾ Das von Dr. Schuchardt angefertigte Tetrapapier ist etwas zu stark mit Base getränkt, um direct zu Entfärbungsversuchen durch weitere Oxydation, welche ja der Einwirkung von 7 Sauerstoffatomen entspricht, zu dienen. Das Papier kann durch Auswaschen mit einigen Tropfen Wasser abgeschwächt werden.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3206.

derartige Untersuchungen einen gewissen Aufschluss über die Structur, Ernährungs- und Circulationsverhältnisse der Haut und die Gesetze, welche die Hautbildung und die Haarfärbungen beherrschen, erlangen können.

Nur wenige Körperstellen färben das Tetrapapier dauernd blau, so z. B. die Fingerbeeren, die Stirn, also die Stellen, welche den verhornten und stark behaarten Theilen zunächst liegen; die Wangen färben das Tetrapapier blau wenn die Hautmuskeln contrahirt sind, entfärben jedoch durch weitere Oxydation bei erschlaffter Hautmuskulatur und erweiterten Blutgefässen. Einen stark oxydirenden Körper, den ich für Wasserstoffhyperoxyd erklären muss, habe ich bis jetzt nur gefunden im Mundspeichel, dem Nasenschleim, Thränen, sehr selten im Schweiß, sodann in frischem Eiter aus der Nasenhöhle; alle anderen Körpersekrete, den Harn, das ejaculirte Sperma fand ich reducirend auf meine Papiere einwirkend.

Entsteht das Blond und Braunschwarz durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Blutfarbstoff, das Roth und tiefe Schwarz durch Einwirkung von salpetriger Säure, und zwar auf Eiweiss das Roth, auf Blutfarbstoff das Schwarz, so muss die vervielfältigte Beobachtung oder eine statistische Untersuchung den regelmässigen Zusammenhang von Blond mit Brünett, von Roth mit Schwarz nachweisen können. Ich sehe täglich, dass bei Individuen mit schwarzem Haar rothe Haare vereinzelt dazwischen auftreten; bekannt ist es, dass schwarze Haare durch einen natürlichen oder künstlichen Bleichprocess zuerst roth werden; ebenso fällt es mir auf, dass in Familien mit schwarzen männlichen Kindern die weiblichen oft fuchsroth sind. Die Verschiedenheit des Kopfhaares von den Barthaaren und den Haaren der übrigen Körpertheile muss sich auch durch das verschiedene Verhalten meiner Papiere auf der Haut nachweisen lassen, und müsste sodann, wenn meine Angaben sich als zutreffend erweisen würden, die Haarfarbe zugleich ein Bild von den Circulations- und Ernährungsverhältnissen der Haut abgeben.

Auch das Ergrauen der Haare, besonders die einzelnen Fälle eines plötzlichen Ergrauens, bei welchen das Vorhandensein von Pigment im Haar noch nachgewiesen wurde, das Ergrauen durch aufgetretene Luftblasen bedingt war, verliert durch meine Beobachtung der Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd in der Haut das Räthselhafte. Gelangt Wasserstoffsperoxyd in grösserer Menge in das Haar, so kann es dort Veranlassung zu einer Sauerstoffentwicklung geben, die Luft wäre also im flüssigen Zustande aus dem Körper in das Haar gelangt. Das plötzliche Ergrauen ist meistens im Zusammenhang mit schreckhaften Zuständen beobachtet worden, ein Aufrichten der Haare bei Gänsehaut und Schreck kann unter Umständen Gewebsflüssigkeit in das Haar hineinpressen, da die Kraft, welche bei der Gänsehautbildung entwickelt wird, eine ganz bedeutende ist.

Auch ein Nachdunkeln der Haare an der Luft ist zuweilen zu bemerken. Dicht an der Haut ist das Haar öfter noch hell, wird etwas weiter von der Haut ab dunkler gefärbt.

Es könnten nach meiner Ansicht entstehen:

Weiss: durch viel Milchsäure, viel Wasserstoffhyperoxyd aus Blutfarbstoff, oder aus Eiweiss,

Grau und Blond: wenig Milchsäure, viel Wasserstoffhyperoxyd,

Brünett: viel Milchsäure, wenig Wasserstoffhyperoxyd,

Schwarz: viel Milchsäure, salpetrige Säure,

Roth: Milchsäure, salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd, aus Blutfarbstoff oder

Roth aus Eiweiss durch Milchsäure und salpetrige Säure.

Einwirkung von Natriumnitrit auf Hühnereiweiss bei höherer Temperatur.

Versetzt man das Gemenge von Hühnereiweiss und Natriumnitrit mit milchsaurem oder essigsauern Ammoniak, so entsteht auch beim Verdunsten der Flüssigkeiten bei 20—23° C. nur ein zäher farbloser Syrup. Wird die Verdunstung bei 40° vorgenommen, so tritt mit der Dissociation der Ammoniaksalze die Bildung des orangerothern Körpers aus dem Eiweiss durch die freigewordene salpetrige Säure ein. Erhitzt man etwas stärker, so entsteht ein schmutziges Violett, dann ein röthliches Braun, schliesslich ein Braunschwarz.

Durch die Einwirkung von salpetriger Säure, langsam in Freiheit gesetzt durch die Verflüchtigung des Ammoniaks aus dem milchsauren oder essigsauern Ammoniak entstehen aus dem Eiweiss gelbe und orangegelbe Körper bei 37—40°, rothbraun gefärbte Massen bei 40—60°, schwarzbraun gefärbte Massen über 60° C.

Ich habe seit langen Jahren der Pigment-Bildung in der Haut unter dem Einflusse der Sonne viel Aufmerksamkeit geschenkt. Besonders auffallend war mir das Verhalten eines blonden Kindes mit sehr zarter Haut, welches auch unter dem Einflusse der stärksten Sonnenstrahlen keine Veränderung der Hautfarbe zeigte, die Haut blieb weiss und zart rosa. Da die Haut des betreffenden Kindes immer im contrahirten Zustande sich befand, auch die Blutcapillaren der Haut sich nur im Schläfe erweiterten, so versuchte ich es, ob ich auch an mir das Verbrennen von der Sonne verhindern könne. Ich habe während zweier Sommer täglich meine Arme eine Stunde lang den mittäglichen Sonnenstrahlen New-York's ausgesetzt, und es gelang mir durch Herstellung passender Circulationsverhältnisse die Pigment-Bildung an den Armen ganz, am Gesichte aber nur theilweise zu verhindern. Dies trat dann ein, wenn die Haut meines Armes im alkalischen und contrahirten Zustande war, d. h. sauerstoffreich, und das Tetrapapier intensiv färbte, nicht aber, wenn der Arm erschlaffte,

durch venöse Stauung in Schweiss gerieth, das Tetrapapier weiter oxydirte. Dass die alkalische Reaction des Armes an der Verhinderung des Verbrennens von der Sonne schuld war, geht auch daraus hervor, dass in diesem Zustande Mosquitostiche kaum gefühlt wurden, die Säure des Mosquitostichels durch das Blut also neutralisirt werden konnte, während in dem Zustande der Erschlaffung der Haut die Mosquitostiche stark schmerzten und eine Beulenbildung zur Folge hatten, ebenso war in dem ersten Falle der Harn immer alkalisch.

Die oben mitgetheilten Untersuchungen über das Verhalten des Eiweisses gegen nascirende salpetrige Säure lassen eine Erklärung für die in der Sonne stattfindende Pigmentbildung in der Haut zu. Wie stark die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die Haut ist, auch wenn das Thermometer die oberen Grenzen der Temperaturen nicht anzeigt, bei welchen ich gearbeitet habe, geht aus dem Umstande hervor, dass die von der Sonne beschienenen Körpertheile, wie der Handrücken, auch die wollene Kleidung, oft wie nach verbranntem Horne riechen.

Ich muss bei der Pigmentbildung der Haut aus Eiweiss auf das verweisen, was ich vorhin, die Bildung der Haarfarbe betreffend, hervorgehoben. Nur wenn eine grosse Reihe von Untersuchungen nach den von mir ausgearbeiteten Methoden stattfinden, können die eigenthümlichen Verhältnisse, welche die Haut des Menschen so vom Klima abhängig machen, aufgefunden werden. Dies ist auch die einzige Entschuldigung, die ich für meine fragmentarische Publicationen anführen kann, besonders, da mir jetzt die Gelegenheit fehlt, am gesunden, lebenden, menschlichen Organismus ausführlich zu experimentiren und beobachten zu können.

Auch die Concentration der Flüssigkeit, die bei der Pigmentbildung aus Eiweiss, organischen Ammoniaksalzen und salpetrigsaurem Natron eine Rolle spielt, tritt in und auf der Haut bei lebhafter Verdunstung ein. Bei meinen Wanderungen in den südlichen Alpen, z. B. in den Bergen Krains und des Friaul, sowie bei scharfem Reiten besonders an der Seeküste in Nord-Amerika beobachtete ich oftmals den Schweiss im Gesichte in sandartige Körnchen verwandelt, die unter der Loupe und bei der chemischen Prüfung als aus Kochsalzkrystallen bestehend sich erwiesen, es findet dem entsprechend auch eine starke Concentration der andern Salze, der Säuren und des Eiweisses der Gewebsflüssigkeit in der Haut statt.

Ich möchte noch darauf hinweisen, wie wichtig die Bildung der salpetrigen Säure aus dem Wasserstoffsuperoxyd des Speichels und Ammoniak, und das Vorkommen der salpetrigen Säure im Schweisse und in der Haut bei erweiterten Blutgefässen für die Erforschung des Entstehens der stickstoffhaltigen Pflanzenfarben und der Pigmente im Thierkörper noch werden kann.

In den Pflanzen gelingt es meistens kurz vor der Blüthe, oft auch noch in den Blumenblättern selbst grössere Mengen von Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen. Amidokörper, Phenole u. s. w. sind sowohl im Thier- als im Pflanzenorganismus vorhanden und haben wir deshalb keinen Grund, die Annahme zurückzuweisen, dass die so fruchtbare Reaction von Peter Griess der Bildung von Azofarbstoffen aus Amidokörpern und salpetriger Säure die in den Händen der Chemiker so viel schöne Farbstoffe ergeben hat, nicht auch in den Pflanzen und dem Thierkörper in gleicher Weise wie in den Gefässen des Chemikers zu einer Farbstoffbildung die Hauptveranlassung geben sollte. Auch die Bildung der Liebermann'schen Farbstoffe im Pflanzen- und Thierkörper durch die salpetrige Säure im Entstehungszustande ist im höchsten Grade wahrscheinlich geworden.

Berlin, den 30. März 1887.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.

222. P. Müller: Primäre und secundäre Xylylamine aus Xylenolen.

(Eingegangen am 31. März.)

Wie frühere Mittheilungen zeigen, verwandeln sich das Benzolphenol und die drei isomeren Kresole beim Erhitzen mit Halogenzinkammoniak und Ammoniumhalogenüren in die ihnen entsprechenden primären und secundären Amine.

Ich habe nun die Einwirkung speciell des Bromzinkammoniaks und Bromammoniaks auch auf zwei Xylenole untersucht.

I. α -Orthoxylenol.

Das von Langfeld und Reuter bezogene Präparat bildete nahezu farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt $61-62^{\circ}$ und destillirte von $222-224^{\circ}$.

Es wurde mit Bromzinkammoniak und Bromammonium im Verhältniss von 1:3:1 Gewichtstheilen durch 40 Stunden auf $300-310^{\circ}$ erhitzt.

Die Versuchsröhren enthielten eine zweischichtige, unten hellgelbliche, von dunklen Theilen durchsetzte, oben aber beinahe schwarze Masse. Hinzu kam etwas dunkles Oel und eine reichliche Wassermenge.