

lösliche Schüppchen von obiger Formel verwandelte. Die Säure dieses Salzes schmolz bei 177°.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, den 30. April 1875.

178. E. Salkowski: Ueber das Verhalten des Sarkosins im Thierkörper.

Ich möchte mir einige Bemerkungen zu den Mittheilungen des Hrn. v. Mering erlauben, welche vielleicht geeignet sind, dieselben in etwas zu ergänzen. Zunächst hebe ich die Uebereinstimmung mit meinen Resultaten bezüglich der Bildung der Methylhydantoinensäure hervor, die mir deshalb besonders werthvoll ist, weil ich nicht verkenne, dass negativen Resultaten gegenüber positiven doch immer nur eine sehr beschränkte Beweiskraft zukommt. — Den Nachweis des unveränderten Sarkosin im Harn habe ich direct führen können, indem ich den vorher mit Bleiessig behandelten und entbleiten Harn eindampfte und fractionirte Fällungen mit Alkohol resp. Alkohol-Aether machte. Verschiedene dieser Fällungen zeigten süßen Geschmack, eine derselben war ausserdem fast frei von unorganischen Salzen; es gelang aus derselben durch Behandeln mit $\left. \begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ das wohlkrystallisirte Sarkosinkupfer darzustellen.

0.252 Grm. gab in H_2O gelöst und mit einem Tropfen HCl versetzt u. s. w. 0.0738 $\text{Cu}_2\text{S} = 23.49$ pCt. Die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{CuNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ erfordert 23.02 pCt.

Aus dem Filtrat krystallisirte nach Entfernung von HCl durch Ag_2O u. s. w. beim Einengen sofort Sarkosin aus, das durch den süßen Geschmack und Sublimation festgestellt wurde. Später habe ich noch mehr von der Verbindung erhalten, — weitere Bestimmungen schienen mir überflüssig. — Ich stimme also mit den HH. Baumann und v. Mering überein, dass das Sarkosin unverändert ausgeschieden wird; — etwas anders stellte ich mich aber zu der Frage, wie gross der Antheil des unverändert ausgeschiedenen Sarkosin sei. Ausser der unveränderten Ausscheidung und der Ausscheidung als Methylhydantoinensäure waren als weitere Möglichkeiten noch in Betracht zu ziehen: die Bildung von Methylhydantoin und von Methylharnstoff, analog der Bildung von Harnstoff aus Glycocoll. Ich bin der Ansicht, dass ein nicht unerheblicher Theil des Sarkosin als Methylharnstoff austritt. Dieselbe stützt sich vor Allem auf das Resultat der Harnstoffbestimmung nach der Bunsen'schen Methode: nach dieser erhielt ich nämlich in dem Fütterungsharn fast $1\frac{1}{2} \times$ soviel Harnstoff, wie in dem Harn der vorbergehenden Normalperiode (ich bemerke dabei, dass die Menge des vom Stoffwechsel herrührenden Harnstoffs

an allen Tagen dieselbe sein musste). Dem entsprechend lieferte die Fällung des Harns (nach dem Eindampfen) mit Salpetersäure bei dem Fütterungsharn auch erheblich mehr salpetersauren Harnstoff, wie beim Normalharn. Controlversuche, in denen Harn der Normalperiode mit Sarkosin versetzt und dann nach der Bunsen'schen Methode behandelt wurde, ergaben nur eine sehr geringe, scheinbare Harnstoffzunahme. Etwas grösser war sie beim Methylhydantoin, doch spricht gegen die Gegenwart grösserer Mengen von Methylhydantoin die Zunahme der Salpetersäurefällung. Was den Nachweis des Methyls in derselben betrifft, so war mein Material durch die verschiedenen Analysen und Bearbeitungen bereits so erschöpft, dass ich nur einige Versuche anstellen konnte. Der salpetersaure Harnstoff wurde in Harnstoff übergeführt und dieser mehrmals aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt. Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk ergab darin 43.6 pCt. N (erfordert für Harnstoff 46.66). — Eine andere Quantität wurde mit Natronkalk geglüht, das NH_3 in HCl aufgefangen, eingedampft, mit Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug gab intensive Isonitrilreaction — der Harn der Normalperiode ebenso behandelt, gab sie nicht. Ich bin damit beschäftigt, die Bildung von Methylharnstoff sicher zu stellen. —

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Mischungen von Harnstoff und Sarkosin, sowie von Harnstoff und Methylhydantoin bei der Liebig'schen Harnstoffbestimmung. Die HH. Baumann u. v. Mering haben für das Sarkosin schon angeführt, dass beim Einfliessen der Quecksilberlösung kein Niederschlag entstehe; dasselbe gilt auch für das Methylhydantoin. Führt man nun aber trotzdem die Titirung weiter, so tritt die Endreaction weit später ein, als dem Harnstoffgehalt entspricht. Hat man die Mischungen von Harnstoff und Sarkosin resp. Methylhydantoin in gleichen Molekülverhältnissen gemacht, so erscheint der Harnstoffgehalt doppelt so hoch, als er in Wirklichkeit ist (das Acetamid verhält sich nach Schultzen und v. Nencki ganz ähnlich); dem entsprechend erschien der Harnstoffgehalt des Sarkosinharns auch so hoch, als seinem Stickstoffgehalt entsprach. — Fütterungsversuche mit Sarkosin an einem Hahn stimmen mit den von Baumann u. v. Mering angestellten durchaus überein. Die Harnsäure, wenigstens annähernd bestimmt, zeigte keine Abnahme.

Was nun schliesslich die Angaben Schultzen's über die Bildung der Methylhydantoinensäure überhaupt betrifft, so möchte ich mich darüber nicht so bestimmt negirend aussprechen, wie Baumann u. v. Mering es thun. Allerdings glaube ich nicht, dass der Harnstoff nach Fütterung mit Sarkosin verschwinden könne, wie Schultzen angiebt. — Die Erklärung, die Baumann u. v. Mering für diese Angabe als möglich hinstellen, mag wohl richtig sein — ich halte es aber doch für sehr wohl mög-

lich, dass Schultzen in der That grössere Quantitäten von Methylhydantoinensäure oder, was wahrscheinlicher ist, von Methylhydantoin erhalten hat. An sich ist die Angabe nicht unwahrscheinlich und wenn das Resultat nicht constant ist, so muss man sich fragen, ob nicht die Möglichkeit individueller Unterschiede vorliegt. Es giebt Hunde, die unterschwellige Säure ausscheiden, solche, die den Körper $C_3H_8N_2O$ von Baumstark¹⁾, solche die den Körper $C_6H_6N_2O_2$ von Jaffé²⁾ im Harn entleeren — warum sollten nicht manche Hunde reichlicher Methylhydantoinensäure bilden, wie andere? Beim Experiment am lebenden Organismus führen wir eine Bedingung ein, die wir nicht vollständig übersehen und die nicht immer dieselbe ist, kann es Wunder nehmen, dass das Resultat ein veränderliches ist?

Correspondenzen.

179. A. Henninger, aus Paris, 27. April 1875.

Akademie, Sitzung vom 12. April.

Die HH. Musculus und de Mermé haben im Harne von Kranken, welche 4—5 Grm. Chloral täglich einnahmen, eine neue chlorhaltige Säure aufgefunden. Der Harn dieser Patienten besitzt eine stark saure Reaction, reducirt alkalische Kupferlösung und lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Zur Isolirung der neuen Säure wird der Harn concentrirt, der Rückstand mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark sauer gemacht und mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgeschüttelt, welche die Säure aufnimmt.

Das Kaliumsalz bildet ein weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver; es besitzt das spezifische Rotationsvermögen $[\alpha] = -60^\circ$. Die freie Säure schießt in sternförmig gruppirten Krystallen an, welche einige Aehnlichkeit mit den Tyrosinkrystallen besitzen. Bei der Analyse hat sie folgende Zahlen ergeben:

Kohlenstoff	= 31.60
Wasserstoff	= 4.36
Chlor	= 26.70

Wasser löst sie leicht auf, Alkohol ebenfalls, dagegen ist sie in absolutem Aether fast unlöslich. Sie reducirt alkalische Kupferlösung in der Hitze und ist, wie ihr Kaliumsalz, links drehend. Sie besitzt stark saure Eigenschaften und bildet mit den Metallen leicht lösliche krystallinische Salze; sie wird nur durch basisches Bleiacetat ausgefällt.

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 883.

²⁾ Ebendas. VII, S. 1669.