

azoxyloldisulfonsaure Kalium, $(C_8H_8NSO_3K)_2 + 4H_2O$, in gelbrothen, rhombischen oder länglich sechseckigen Blättchen ab, die zu einer dem Jodoform ähnlichen blättrigen Masse zusammentrocknen. Sie sind in der Kälte schwer löslich.

Die warme concentrirte Lösung des Salzes wird durch einen grossen Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure krystallinisch gefällt. Der goldgelbe, dem Musivgold ähnliche Niederschlag ist nicht die freie Säure, sondern das saure Kaliumsalz, $(C_8H_8NSO_3)_2KH + 4H_2O$. Es bildet mikroskopische, flache Prismen. Aus verdünnter wässriger Lösung krystallisirt es sehr gut in langen, flachen Nadeln. In verdünnten Mineralsäuren ist es sehr schwer löslich, in reinem Wasser aber leichter als das neutrale Salz. Die gesättigte wässrige Lösung giebt mit Chlorkalium eine Fällung von neutralem Salz.

Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die normalen Salze der Azoxyloldisulfonsäure selbst in der Hitze sehr schwer lösliche, in der Kälte meistens fast unlösliche gelbe Niederschläge.

Das Baryumsalz besteht aus feinen Nadeln, das Strontiumsalz aus rhombischen, das noch schwerer lösliche Calciumsalz aus sechseckigen Blättchen. Das Magnesiumsalz ist selbst in siedendem Wasser fast unlöslich und nur undeutlich krystallinisch, das Mangansalz körnig krystallinisch. Das Silbersalz krystallisirt sehr gut in langen, gelben Nadeln. Das Bleisalz bildet kleine Prismen. Das Kupfersalz ist ein grünlich gelber, aus flimmernden Blättchen bestehender Niederschlag. Die Eisensalze werden ebenfalls als gelbe, krystallinische Fällungen erhalten.

Aus dem Baryumsalz wurde durch Schwefelsäure die freie Azoxyloldisulfonsäure gewonnen. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnten Mineralsäuren. Aus wässriger Lösung krystallisirt sie als eine weiche, aus gelbrothen Blättchen bestehende Masse.

Durch Erhitzen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung wird die Azoxyloldisulfonsäure nicht in eine Hydrazoverbindung, sondern wieder in die Amidoxylsulfonsäure übergeführt.

42. G. Salomon: Ueber das Paraxanthin, einen neuen Bestandtheil des normalen menschlichen Harns.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Vor einiger Zeit habe ich bei einer Darstellung der Xanthinkörper des normalen menschlichen Harns eine neue Verbindung aufgefunden, der ich mit Rücksicht auf ihre nahe Verwandtschaft mit den bisher bekannten Gliedern der Xanthingruppe den Namen »Paraxanthin« beigelegt habe. In den Sitzungsberichten der Berliner physiologischen Gesellschaft (Arch. f. Physiologie von E. du Bois-Reymond, Jahr-

gang 1882, Sitzung vom 30. Juni) habe ich eine Beschreibung der Reaktionen dieses Körpers und seiner Krystallform gegeben. Seitdem habe ich mir durch eine nochmalige Darstellung soviel Material verschafft, dass ich in der Lage bin, meine damaligen Mittheilungen durch einige analytische Daten zu vervollständigen.

Ich verarbeitete im Ganzen 1200 L Harn, nämlich 500 L von gesunden Individuen und späterhin 700 L von Patienten einer inneren Abtheilung des Charitékrankenhauses. Die Aufsammlung geschah in grossen Glasgefässen, die täglich gewechselt wurden und zur Verhütung der ammoniakalischen Gährung etwas Salpetersäure enthielten. Zur Gewinnung der Xanthinkörper diente das Verfahren von E. Salkowski (vgl. Salkowski und Leube: »Die Lehre vom Harn«, Th. I, S. 105); einige unwesentliche Modifikationen, wie besonders der Ersatz der Filtration durch die Decantation, erwiesen sich bei dem grossen Massstab der Darstellung als zweckmässig. Der Harn wurde ohne vorheriges Eindampfen in Portionen von 25 — 50 L ammoniakalisch gemacht, nach 24 Stunden vom Phosphatniederschlag abdecantirt, die abgeheberte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber (0,5 — 0,6 g pro L) gefällt, der grauweisse Niederschlag durch Decantiren mit grossen Wassermässen so lange gewaschen, bis nur noch schwache Chlorreaktion vorhanden war und schliesslich die dünn schlammige Masse ohne vorheriges Filtriren mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Vom Schwefelsilber wurde abdecantirt, durch Decantiren gewaschen, die vereinigten Flüssigkeiten auf freiem Feuer eingedampft, bis sich die Harnsäure in dicken, weisslichen Krystallkrusten reichlich ausschied. Alsdann wurde filtrirt, das Filtrat etwas verdünnt und durch reichlichen Zusatz von Ammoniak der Rest der Harnsäure ausgefällt. Nach 1—2 tägigem Stehen wurde vom harnsauren Ammoniak abfiltrirt, auf's Neue mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag auf's Filter gebracht und nach Neubauer in heisser Salpetersäure von 1.1 specifischem Gewicht gelöst. Nach 24 Stunden wurde vom salpetersauren Hypoxanthinsilber abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak gefällt und der (nach bisheriger Ansicht nur aus Xanthinsilber bestehende) Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde durch Zusatz von Ammoniak von Phosphatresten und kleinen Mengen oxalsauren Kalks befreit, im Becherglase auf dem Sandbade mässig eingedampft, bis das schwer lösliche Xanthin sich ausschied, von letzterem abfiltrirt und das Filtrat im Bechergläschen bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt.

Auf diesem Wege erhielt ich das Paraxanthin in farblosen, glasglänzenden Krystallen, meist 6seitigen Tafeln, die in Büscheln und Rosetten angeordnet waren; die Gesamtausbeute betrug nicht mehr als 1—1.2 g. Durch Umkrystallisiren, nochmaliges Ueberführen in die Silberverbindung u. s. w. bekam ich isolirte Krystalle von 3 — 4 mm

Länge und Breite und einem Gewicht von 2 — 4 cg. Liess ich das Paraxanthin aus concentrirteren Lösungen rasch ausfallen, so erschien es in mikroskopischen, aber ebenfalls vollkommen charakteristischen Formen. Ganz concentrirte Lösungen erstarrten zu einem Brei langer, farbloser, durcheinandergewirrter Nadeln, der nach dem Trocknen den Seidenglanz des reinen Tyrosins zeigte. Nachfolgender Bericht, den ich der Güte des Hrn. Dr. Arzruni, Custos am mineralogischen Museum, verdanke, giebt über das krystallographische Verhalten des Paraxanthins Auskunft.

»Die Krystalle des Paraxanthins sind im reinen Zustande wasserhell und erreichen bis 4 mm Grösse. Krystallsystem: monosymmetrisch. Der Habitus ist entweder tafelförmig nach einer Querfläche, die als Basis (001) angenommen wurde, und die Krystalle zeigen dann die Combination (001), (110), (100), oder es fehlt das letztere Flächenpaar und es entsteht ein würfelförmiger Habitus, da (001) und (110) gleich sind. — Da die erwähnten Formen die einzigen sind, die es zu beobachten gelang, so konnten die geometrischen Constanten nicht vollständig ermittelt werden. Die Glätte und der Glanz der Flächen gestatteten ziemlich genaue Messungen.

	Gemessen	Berechnet
100 . 110	* 46° 32'	—
110 . 110	86° 51½'	86° 56'
110 . 001	86° 59½'	86° 59¼'
100 . 001	* 85° 37'	—

Aus den mit * bezeichneten und der Rechnung zu Grunde gelegten Werthen folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.058 : 1 : ?$$

und

$$\beta = 85° 37'.$$

Für die Diagnose der Krystalle, die ja in den meisten Fällen als dünne Blättchen auftreten, deren Flächenwinkel nicht gemessen werden können, sei noch erwähnt, dass zwei Prismenflächen auf der Basis ebene Winkel von 93° 14' an der Symmetrieaxe resp. 86° 46' an der Symmetrieebene mit einander einschliessen, so dass dieselben direkt unter dem Mikroskop gemessen werden können.

Die optische Axenebene fällt in die Symmetrieebene. Am Rande des Gesichtsfeldes ist eine Axe sichtbar. Zur Bestimmung der Grösse des Axenwinkels eignete sich das Material nicht.«

Das Paraxanthin ist stickstoffhaltig. Mit alkalischer Bleilösung gekocht bildet es kein Schwefelblei. Krystallwasser enthält es nicht. Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch, jedenfalls über 250°; beim Abkühlen erstarrt es zu einer glasigen Krystallmasse, die die hauptsächlichen Reaktionen der nicht erhitzten Substanz in unveränderter Weise zeigt. Stärker erhitzt entwickelt es weisliche Dämpfe von deutlichem

Isonitrilgeruch, schwärzt sich dann und verbrennt ohne Rückstand. Die gewöhnliche Xanthinprobe mit Salpetersäure und Natronlauge ergibt selbst auf freiem Feuer und bei Anwendung rauchender Salpetersäure nur eine schwache Gelbfärbung; dagegen erhält man bei der Weidel'schen Reaktion (Eindampfen mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, Hineinbringen in eine Ammoniakatmosphäre) eine schön rosenrothe Färbung.

In kaltem Wasser löst sich das Paraxanthin schwer (wiewohl leichter als Xanthin), weit besser in heissem; die Lösungen reagieren neutral. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Mit salpetersaurem Silber giebt es sowohl in salpetersaurer wie in ammoniakalischer Lösung eine bald flockige, bald gelatinöse Fällung. Concentrirte Lösungen verwandeln sich beim Zusatz des Silbers in eine klare, feste Gallerte. Löst man diese Niederschläge in warmer Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten weisse, seidenglänzende Krystallbüschel von salpetersaurem Paraxanthinsilber aus, aus denen man durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff das Paraxanthin wiedergewinnen kann. Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure lösen das Paraxanthin auf. Pikrinsäure erzeugt in der salzsauren Lösung einen reichlichen, aus dicht verfilzten, gelben Krystallfittern bestehenden Niederschlag.

Diese Reaktionen genügen, um die nahe Verwandtschaft des Paraxanthins mit den drei bisher bekannten Xanthinkörpern zu erweisen. Sein Verhalten bei der Xanthinprobe nähert es dem Hypoxanthin, das Ergebniss der Weidel'schen Reaktion dem Xanthin¹⁾, während es die Fällbarkeit durch Pikrinsäure mit dem Guanin gemeinsam hat. Von allen dreien aber unterscheidet es sich durch eine Reaktion mit Natron- oder Kalilauge. Während letztere Reagentien das Guanin, Xanthin und Hypoxanthin leicht lösen und in Lösung erhalten, erzeugen sie in concentrirten Paraxanthinlösungen Niederschläge, die aus langen, glänzenden Krystallfittern bestehen. Dieselben zeigen sich unter dem Mikroskop als sehr zarte, rechteckige, schmälere und breitere, theils isolirte, theils in Büscheln gruppirte, häufig von longitudinalen Rissen durchsetzte Tafeln; zwischen ihnen verstreut findet man zuweilen eine geringe Anzahl sehr schön ausgebildeter, gleichseitiger, hexagonaler Tafeln, die ungemein an die Formen des Cystins erinnern. Diese Niederschläge lösen sich leicht bei Zusatz von ein wenig Wasser, noch leichter bei gleichzeitigem Anwärmen, fallen aber nach dem Erkalten sehr bald wieder aus. Reiben mit dem Glasstabe befördert ihre Bildung. Bringt man einen durchsichtigen Paraxanthinkrystall in ein

¹⁾ Ich finde ebenso wie Kossel (Zeitschrift f. physiol. Chem. Bd. VI, S. 426), dass die genannte Reaktion, die von Weidel dem Hypoxanthin zugeschrieben wird, nicht diesem, sondern dem Xanthin zukommt.

Tröpfchen concentrirter Natronlauge, so wird er sofort weiss und undurchsichtig. Unter dem Mikroskop sieht man ihn rissig werden und sehr allmählich in Lösung gehen, während gleichzeitig die Blättchen der Natronverbindung am Rande des Tropfens in Büscheln anschliessen oder auch wohl den schwindenden Paraxanthinkrystall selbst überziehen. Durch Auflösen der Natronverbindung in wenig Wasser und Neutralisiren mittelst Salzsäure oder einer starken, organischen Säure, z. B. Essigsäure oder Milchsäure, kann man das Paraxanthin in den bekannten Krystallformen wieder erhalten.

Zu erwähnen ist noch, dass das Paraxanthin gleich den vorher erwähnten Xanthinkörpern gefällt wird durch Phosphorwolframsäure, durch essigsäures Kupferoxyd, durch Bleiessig und Ammoniak; Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugen dagegen keine Fällung.

Die Analysen haben zu folgenden Resultaten geführt:

0.2060 Paraxanthin gaben $0.3524 \text{ CO}_2 = 46.65 \text{ pCt. C}$ und $0.0914 \text{ H}_2\text{O} = 4.92 \text{ pCt. H}$.

0.1854 Paraxanthin gaben $0.3168 \text{ CO}_2 = 46.60 \text{ pCt. C}$ und $0.0840 \text{ H}_2\text{O} = 5.03 \text{ pCt. H}$.

0.0580 Paraxanthin gaben nach Dumas 15.6 ccm Stickstoff bei 16° und 764 mm Druck ($= 31.64 \text{ pCt. N}$).

0.1082 Paraxanthin gaben nach Dumas 29.0 ccm Stickstoff bei 14.2° und 766.5 mm Druck ($= 31.72 \text{ pCt. N}$).

Zur Darstellung einer salzsäuren Verbindung wurde Paraxanthin in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Krystallisation stehen gelassen. Es bildeten sich grosse Krystalle, die nach längerem Stehen über Aetzkalk und Schwefelsäure mit Soda und Salpeter geschmolzen und der Chlorbestimmung nach Mohr unterworfen wurden. Es fanden sich jedoch nur Spuren von Chlor. Vielleicht war trotzdem eine salzsaure Verbindung gebildet worden, die sich aber nachträglich wieder zersetzt hatte.

Die oben mitgetheilten Zahlen ergeben keine einfache Formel, die eine unmittelbare Einreihung in die Gruppe des Xanthins, Hypoxanthins und Guanins zuliesse. Sie stimmen annähernd zu der Formel $\text{C}_{15} \text{H}_{17} \text{N}_9 \text{O}_4$.

	Berechnet	Gefunden
C_{15}	46.51	46.62 pCt.
H_{17}	4.40	4.97 »
N_9	32.55	31.70 »
O_4	14.54	— »

Fortgesetzte Untersuchungen müssen lehren, inwieweit diese Formel der Wahrheit entspricht.

Zur Gewinnung neuen Materials sehe ich mich vorläufig auf den Harn angewiesen, da die Verarbeitung anderer an Xanthinkörpern

reicherer Rohstoffe (Guano, Hefe) bisher kein Paraxanthin ergeben hat. Die Untersuchung der immerhin berechtigten Frage, ob das Paraxanthin im Harn präformirt vorhanden ist oder erst in Folge des Darstellungsverfahrens gebildet wird, behalte ich mir vor.

Die obigen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium des Berliner pathologischen Instituts ausgeführt worden. Meinem verehrten Freunde, Hrn. Prof. E. Salkowski, bin ich für manchen werthvollen Rath zu Dank verpflichtet.

43. V. Wartha: Zur Bestimmung der schwefeligen Säure im Wein.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In den vorjährigen Berichten S. 438 führte Hr. Dr. Leo Liebermann, Professor an der Thierarzneischule in Budapest, an, dass die von mir empfohlene Methode zum Nachweis der schwefeligen Säure im Wein, welche bekanntlich darin besteht, dass das Weindestillat mit Silbernitratlösung versetzt wird, und man aus einem weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag auf das Vorhandensein von schwefeliger Säure schliesst, unbrauchbar ist, weil »im Destillat sehr vieler Weine und nach meiner (: Liebermann's:) Erfahrung gerade der besseren Sorten noch andere Körper sind, welche mit Silbernitrat einen, auf Zusatz von Salpetersäure verschwindenden weissen Niederschlag geben«. Weiter unten sagt Hr. Liebermann, dass es ihm gelungen sei, im Weindestillate die Ameisensäure nachzuweisen, und führt an, dass viele fette Säuren, z. B. Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure, namentlich in alkoholischer Flüssigkeit mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben, ja selbst die Essigsäure giebt weisse Trübung in stark alkoholischer Lösung.

Nun frage ich, ob man aus dem oben Angeführten die freien fetten Säuren oder ihre Ammonsalze zu verstehen hat. Als ich in einer späteren Auseinandersetzung die völlige Unhaltbarkeit der Liebermann'schen Behauptung auf Grund experimenteller Versuche darlegte, trat Hr. Liebermann in No. 15 der vorjährigen Berichte S. 2554 mit einer ganz neuen Lehre auf, wonach nämlich die von ihm angedeutete Silberreaktion »allerdings nicht bei ganz freien Säuren stattfindet«. Er überzeugte sich wiederholt davon, dass im Destillat sehr vieler Weine mitunter ganz beträchtliche Mengen von Ammoniak enthalten seien, und beruft sich bei dieser Gelegenheit auf eine Arbeit E. Ludwig's¹⁾, wonach derselbe im

¹⁾ Wiener Acad. Ber. LVI, 287.