

Die freie Base ist eine dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser, bei Gegenwart fixer Alkalien sehr luftempfindlich, so dass sie sich schnell färbt und den Geruch nach Schierling annimmt. Im Wasserstoffstrom destillirt siedet sie zwischen weiten Grenzen ( $250-320^{\circ}$ ) und Verfasser glaubt, dass sie diese Eigenthümlichkeit zeige, weil sie ein Hydrat bilde und dass die freie Base ein Gemisch des Anhydrids mit dem Hydrat sei.

Pinner.

### Physiologische Chemie.

**Ueber eine neue linksdrehende Säure (Pseudooxybuttersäure)** von E. Külz (*Zeitschr. f. Biolog.* 20, 165—178). Der normale menschliche Harn zeigt Linksdrehung der Polarisationsenebene, wie Külz in Uebereinstimmung mit Hass (*Centralbl. med. Wissensch.* B. 76, 149) constatirte. (Stärker links dreht der Harn von Kälbern, Kühen, Pferden und Schweinen, auch nach Ausfällung mit Bleizucker; diese Linksdrehung wird vermindert durch Bleiessig, aufgehoben durch Bleiessig und Ammoniak.) Bei Kranken mit schwerem Diabetes findet sich eine Linksdrehung des Harns, welche auch nach Behandeln mit Bleiessig und Ammoniak bestehen bleibt und keinem der bisher bekannten Bestandtheile des Harns angehört. Sie kommt einer Säure von der Zusammensetzung der Oxybuttersäure  $C_4H_5O_3$  zu (vergl. Minkowski *diese Berichte* XVII, Ref. 334). Zur Isolirung derselben wurde nach Vergährung des Zuckers der Harn concentrirt, mit Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak ausgefällt, das Filtrat entleitet und zum Syrup eingedampft, der zunächst mit wenig 95 pCt. Alkohol aufgenommen, dann mit absolutem Alkohol ausgefällt wurde. Nach 24 stündigem Stehen wurde die erhaltene Lösung mit 5 Theilen Aether versetzt, welcher den grössten Theil der neuen Säure ausfällte (andere Darstellungsmethoden im Orig.). Das in Alkohol lösliche Barytsalz diente als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Salze, welche aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt wurden. Das Natrium-, Kalium-, Cadmium-, Zink- und Silbersalz wurde krystallinisch erhalten, nicht das Magnesium- und Kupfersalz. Die Analyse des Silbersalzes (aus Wasser umkrystallisirt) ergab nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure: Kohlenstoff 22.5—22.97 pCt. (für  $C_4H_7AgO_3$  berechnet 22.75), Wasserstoff 3.41—3.52 pCt. (berechnet 3.32), Silber 50.86—51.23 pCt. (berechnet 51.18). Die specifische Drehung betrug  $(\alpha)_j = -8.637^{\circ}$ .

Die syrupöse freie Säure, über Schwefelsäure getrocknet, enthielt Kohlenstoff 46.19 pCt. (berechnet 46.15), Wasserstoff 7.74 pCt. (berechnet 7.69). Sie giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion und ist mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ihre Eigenschaften stimmen nicht mit denjenigen der bisher beschriebenen 4 Oxybuttersäuren, Verfasser nennt sie daher Pseudooxybuttersäure. Sie findet sich im diabetischen Harn bei allen schweren Fällen der schweren Form, welche gleichzeitig die durch Acetessigsäure bedingte burgunderrothe Reaktion mit Eisenchlorid zeigen. Möglicherweise steht sie in Beziehung zu der sog. Acetonurie (vergl. Minkowski), denn nach Külz liefert sie bei der Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure neben Kohlensäure wahrscheinlich Aceton. Sie bildet nach Külz vielleicht ein normales Oxydationsprodukt des Traubenzuckers. Das Vorkommen dieser Säure erklärt die Thatsache, dass die polarimetrische Bestimmung des Traubenzuckers bisweilen niedriger ausfällt als die titrimetrische. Zeigt sich nach Vergäherung des Zuckers eine Linksdrehung, so ist dieselbe zu der ursprünglich abgelesenen Rechtsdrehung hinzu zu addiren.

Herter.

**Ueber das Vorkommen von Oxybuttersäure im Harn bei Diabetes mellitus** von O. Minkowski (*Arch. f. exp. Pathol.* 18, 35—48). **Nachtrag über Oxybuttersäure im diabetischen Harne** von O. Minkowski (l. c. 147—150). Die bei schweren Diabetesfällen mit gesteigerter Ammoniakausscheidung im Harn auftretende Oxybuttersäure (Minkowski, *diese Berichte* XVII, 334) wurde nach dem von Stadelmann (*diese Berichte* XVII, 180) angewandten Verfahren gewonnen. Zur Reinigung wurde die wässerige Lösung der Säure mit Thierkohle entfärbt und mit einer kleineren Menge von Baryumcarbonat gekocht, dann die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und die nach Verdunsten des letzteren zurückbleibende Säure wieder mit Baryumcarbonat versetzt und eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und aus der alkoholischen Lösung das amorphe zerfliessliche Baryumsalz mit Aether ausgefällt. Durch Zersetzung desselben mit Zinksulfat wurde das krystallinische Zinksalz erhalten, dessen Analyse mit Hilfe von Blochmann ausgeführt wurde. Sie ergab Kohlenstoff 35.0 pCt. (berechnet für  $(C_4H_7O_3)_2$  Zn 35.4), Wasserstoff 5.6 pCt. (berechnet 5.2), Zink 23.9 pCt. (berechnet 24.0). Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hatte bei 125° 1.2 pCt. an Gewicht verloren. Das krystallisirende zerfliessliche Natronsalz enthielt Kohlenstoff 37.7 pCt. (berechnet 38.10), Wasserstoff 5.5 pCt. (berechnet 5.55), Natrium 18.3 pCt. (berechnet 18.25). Das in feinen Nadeln krystallisirende Silbersalz eignet sich gut zum Nachweis der Säure, inbezug auf deren Rotations-

vermögen M. die Angaben von Kütz (siehe oben) bestätigt. Für die freie Säure fand er  $(\alpha)_D = -20.6^\circ$ , für das Natriumsalz  $= -15^\circ$ , für das Silbersalz  $= -10.1^\circ$ . Abgesehen von der optischen Aktivität zeigt die neue Säure grosse Aehnlichkeit mit der  $\beta$ -Oxybuttersäure; Minkowski schlägt vor, sie nicht »Pseudoxybuttersäure« (Kütz) sondern Acetonsäure (Städeler) zu nennen. Sie liefert bei der Destillation ohne Oxydationsmittel kein Aceton wie die Acetessigsäure, wohl aber nach Zusatz von Kaliumchromat. (Die von von Jaksch, *diese Berichte* XVI, 2314, aus dem Harn gewonnene Acetessigsäure war nach Minkowski wahrscheinlich mit Oxybuttersäure verunreinigt.) Die freie Säure giebt keine farbige Reaktion mit Eisenchlorid (entsprechend den Angaben von Kütz), wohl aber die concentrirte Lösung der Salze; diese Färbung verschwindet nicht beim Kochen oder bei mehrtägigem Stehen. Verfasser ist geneigt, mit Stadelmann das diabetische Coma nicht als spezifische Wirkung einer basischen Substanz, sondern als Säurewirkung aufzufassen (vergl. Walter, *Arch. f. exp. Pathol.* 7, Coranda, ebenda 12, 1880), trotzdem von Frerichs (*Ueber den Diabetes*, Berlin 1884) sich gegen diese Auffassung ausspricht.

Herter.

**Ueber ein digitalinartig wirkendes Glycosid aus einem afrikanischen Pfeilgifte** von Erich Harnack (*Arch. f. exp. Pathol.* 18, 1—5). Das Glycosid ist in Alkohol löslich und wird durch Wasser in Flocken theilweise daraus gefällt; in angesäuertem Wasser löst es sich reichlicher (neben schwer in Alkohol löslichen stickstofffreien Glycosiden der Saponingruppe), fast gar nicht in Aether; es wird aus saurer Lösung durch Gerbsäure und durch Phosphorwolframsäure gefällt. Durch Kochen mit Salzsäure wird es in eine harzartige Substanz verwandelt, welche nach Art des Digitaliresins resp. Pikrotoxins wirkt.

Herter.

**Ueber das Vorkommen von Xanthin, Guanin und Hypoxanthin** von Adolph Baginsky (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 8, 395—403). Auf Anregung von Kossel suchte Verfasser in dem durch Kochen mit 1 pCt. Schwefelsäure erhaltenen Extract von Thee nach obigen Basen. Peccothee lieferte ein salpetersaures Silbersalz mit 33.6 pCt. Silber (die Xanthinverbindung verlangt 33.5 pCt.). Das daraus erhaltene Xanthin zeigte die Weidel'sche Reaction. Aus Theeextract wurde ferner gewonnen Hypoxanthin (die salpetersaure Silberverbindung enthielt 35.4 pCt. Silber statt 35.25 pCt.) und eine in Ammoniak unlösliche Substanz, möglicherweise Guanin. Rindspankreas lieferte frisch 0.2797 pCt. Guanin, 0.1145 pCt. Xanthin und 0.1281 pCt. Hypoxanthin, nach der Fäulniss unter Luftabschluss lieferte dasselbe nur 0.0069, 0.0455 und 0.0810 pCt. der

genannten Körper, das Hypoxanthin erwies sich als am resistentesten. Ein Hund lieferte bei Fleischnahrung (1 kg täglich) 0.00085 pCt. Hypoxanthin im Harn neben Spuren von Xanthin, bei Einfuhr von gelöstem Hypoxanthin (428 g) binnen 3 Tagen lieferte er nur 0.00048 pCt. Hypoxanthin neben 0.00078 pCt. Xanthin. Die Fällung der Xanthinkörper geschah nach Hofmeister durch Salzsäure und Phosphorwolframsäure, und war, wie Verfasser sich überzeugte, eine vollständige. Bei acuter Nierenentzündung von Kindern (*diese Berichte* XVII, 289) fand Baginsky das Xanthin des Harns ziemlich regelmässig vermehrt (0.0113 bis 0.0285 pCt. gegen 0.0028 und 0.0030 pCt. in der Norm). — Eine schädliche Wirkung dieses Körpers auf Thiere konnte Baginsky unter Beistand von Kronecker ebenso wenig constatiren als Kobert (*Arch. f. exp. Pathol.* 15) für das Hypoxanthin; diese Körper scheinen die Muskelthätigkeit zu kräftigen.

Herter.

**Ueber Guanin** von A. Kossel (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 8, 404—410). Die Trennung von Guanin und Hypoxanthin durch die Schwerlöslichkeit des ersteren in Ammoniak wird durch fremde Substanzen, besonders peptonartige behindert. Kossel fällt deshalb beide Körper durch ammoniakalische Silberlösung, krystallisirt das Gemisch aus heisser Salpetersäure bei Gegenwart von Harnstoff um und trennt durch Ammon erst nach Entfernung des Silbers. Beim Umkrystallisiren von salpetersaurem Guaninsilberoxyd aus heisser Salpetersäure (spec. Gew. 1.1) bei Gegenwart von Harnstoff und überschüssigem Silbernitrat ergab sich ein Verlust von 5.5 pCt. Der Theil des Guanins, welcher erst beim Neutralisiren ausfällt, vermehrt das Gewicht des Xanthinniederschlages; auch wird ein Theil desselben durch die Salpetersäure zu Xanthin oxydirt. Das durch Ammoniak gefällte Xanthinsilberoxyd kann mit Phosphaten verunreinigt sein, zur Reinigung wird es am besten mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat eingedampft, und die ammoniakalische Lösung des Rückstandes nochmals mit Silbernitrat gefällt. Kossel theilt ferner eine Bestimmung über den Einfluss vorgängiger Ausfällung mit Bleiessig auf die Dosirung der Xanthinkörper mit; die übrigen analytischen Resultate siehe *diese Berichte* XVII, 289.

Herter.

**Studien zur Chemie des Bacillus subtilis** von G. Vanderveelde (*Zeitschr. physiol. Chem.* VIII, 367—390). Verfasser züchtete den Bacillus subtilis nach der Vorschrift von Roberts und Buchner aus Heuinfus; der von Fitz (*diese Berichte* XI, 49) studirte Bacillus scheint nicht identisch mit dem vom Verfasser erhaltenen zu sein (vergl. auch Cohn, *Beiträge zur Biologie der Pflanzen*, Bd. 2, H. 2, p. 272; 1876). Der Bacillus enthielt Nuclein, aber keine Cellulose.

In Verfassers Versuchen fand im allgemeinen Luftzutritt durch Wattefröpfe statt; in den zur Aufsammlung der Gährungsgase verwendeten Portionen waren die Nährflüssigkeiten in Berührung mit wenig Luft durch Quecksilber abgeschlossen. In Lösungen von Liebig'schem Fleischextrakt ( $2\frac{1}{2}$  bis 10 g auf 500 g Wasser) bildete der Bacillus Häute an der Oberfläche, doch fanden sich auch in den tieferen Schichten der Flüssigkeiten, zu welchen der Sauerstoff der Luft nicht eindringen konnte, lebende Bacillen, welche hier Gährungsprozesse verursachten (gegen Hans Buchner, *Untersuchungen über niedere Pilze aus dem pflanzenphysiologischen Institut zu München*, p. 140 und Prazmowski, *Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte etc. einiger Bacterienarten*). Der Bacillus bildete Ammoniak und flüchtige Fettsäuren auf Kosten von Kreatin und Fleischmilchsäure. — In Lösungen von Glycerin (5 ccm auf 700 Wasser, mit  $2\frac{1}{2}$  g Fleischextrakt und Calciumcarbonat versetzt) bildete sich Milchsäure und Buttersäure (das Baryumsalz enthielt 46.17 pCt. Baryum statt 44.05 pCt., vielleicht durch Beimengung von Essigsäure), sowie etwas Bernsteinsäure, keine Oxalsäure und kein Alkohol. Das erste Gas, welches sich entwickelte, enthielt Kohlensäure 22.52 pCt., und Wasserstoff 15.35 pCt. neben Stickstoff 62.13 pCt.; später verschwand der Wasserstoff allmählich ganz, wahrscheinlich in Folge der durch denselben bedingten Reduktionsprozesse (Hoppe-Seyler, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* II, 25). — In Lösungen von Traubenzucker (10 g in 700 Wasser mit  $2\frac{1}{2}$  g Fleischextrakt bildete der Bacillus zunächst Milchsäure, dann Buttersäure (das Baryumsalz enthielt nur 42.71 pCt. Baryum, wahrscheinlich wegen Beimengung von Capronsäure); ferner Bernsteinsäure (nicht constant) und Alkohole, ein über, sowie ein unter  $100^{\circ}$  siedender und Mannit 5.1 g. Das entwickelte Gas enthielt nur wenig Wasserstoff. Herter.

**Ueber das Oxyhämoglobin des Pferdes** von G. Hüfner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* VIII, 358 — 365). Verfasser bringt nach Versuchen von Max Bücheler (*Beiträge zur Kenntniss des Pferdeblutfarbstoffes*, J. D. Tübingen 1883) theils Bestätigung, theils Ergänzung der Mittheilungen von Hoppe-Seyler (l. c. II, 149) und von Otto (*diese Berichte* XVI, 2688). Bücheler erhielt einmal hexagonale Tafeln, meist aber makroskopische Nadeln; nur letztere dienten zu den Bestimmungen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei  $0^{\circ}$  gaben sie bei  $115^{\circ}$  im Wasserstoffstrom im Mittel 3.94 pCt. Krystallwasser ab. 100 ccm Wasser lösten bei  $1^{\circ}$  2.614 g, bei  $20^{\circ}$  14.375 g Oxyhämoglobin. Die Analysen Bücheler's ergaben im Mittel Kohlenstoff 54.40 pCt. (54.68), Wasserstoff 7.20 pCt. (7.07), Stickstoff 17.61 pCt. (17.40), Schwefel 0.65 pCt. (0.66), Eisen 0.47 pCt. (0.46). Die eingeklammerten Zahlen stellen das Mittel aus allen bekannten Analysen dar; demnach müsste 1 g Hämoglobin 1.41 ccm

Sauerstoff (bei 0° und 1 m Druck) locker zu binden vermögen. Die Bestimmungen Bücheler's ergaben im Mittel 1.31 resp. 1.39 cm; der erste Werth wurde bei Verdrängung des Sauerstoffs im Oxyhämoglobin durch Kohlenoxyd, der zweite bei Verdrängung des letzteren durch Stickoxyd erhalten. Diese Bestimmungen beweisen, dass für das Hämoglobin des Pferdeblutes ebenso wie für die anderen Hämoglobine die Menge des locker gebundenen Sauerstoffs vom Eisengehalt abhängig ist; gegen diese Abhängigkeit schienen bisher die von Strassburg (*Arch. f. d. ges. Physiol.* IV, 454) und von Setschenow (ebenda XXII, 252) für das Oxyhämoglobin des Pferdes erhaltenen niedrigen Sauerstoffwerthe zu sprechen.

Herter.

**Ueber krystallinisches Methämoglobin vom Hunde** von G. Hüfner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* VIII, 366). Aus Hundeblood erhält man krystallinisches Methämoglobin ebenso wie aus Schweineblood (*diese Berichte* XV, 2922) in braunen Nadeln. Der Quotient der photometrischen Constanten  $\frac{A}{A'}$ , der schwach alkalischen Lösung ( $\frac{1}{10}$  pCt. Natriumcarbonat) ist für das Methämoglobin beider Blutarten = 1.17; Stickoxyd giebt unter Farbenänderung eine Verbindung, für welche der Quotient  $\frac{A}{A'} = 1.047$  (für Schweineblood = 1.050). Auch Pferdeblood liefert Methämoglobinkrystalle.

Herter.

**Ueber das Vorkommen des Phytosterins** von Heinrich Paschkis (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* VIII, 356—357). Aus Colchicumsamen erhielt Paschkis Krystalle von Phytosterin (Cholesterin), bei 133° schmelzend. Die spezifische Drehung der Chloroformlösung betrug  $\alpha_D = -32.7^\circ$ . Die Analyse ergab für die bei 100° getrocknete Substanz Kohlenstoff 84.2 pCt. (berechnet 83.87 für  $C_{26}H_{44}O + H_2O$ ), Wasserstoff 11.16 pCt. (berechnet 11.83).

Herter.

**Ueber die quantitative Jodbestimmung im Harn** von Erich Harnack (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* VIII, 391—394). Erwiderung an Baumann (*diese Berichte* XVII, 234).

Herter.

## Analytische Chemie.

**Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure und Carbonaten** von R. Baur (*Journ. prakt. Chem.* (2), 29, 489—493). Das Verständniss des Apparates muss aus der dem Originale beigegebenen Zeichnung erholt werden.

Schertel.