

## Physiologische Chemie.

**Nachtrag zu der Mittheilung »Ueber die Kohlenhydrate des normalen Harns«, von K. Baisch (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 249—252).** Verf. stellte nach der Benzoylchloridmethode aus normalem Harn nach der Vergahrung des Traubenzuckers ein neues Osazon dar. Das Osazon bildete sich erst beim Erkalten der Flüssigkeit, backte beim Trocknen zu einer rothlichbraunen Masse zusammen, sinterte bei ca. 135°, schmolz bei 152—154° unter Gasentwicklung. Verf. hält es für sehr wahrscheinlich, dass es sich um Isomaltosazon handelt.

Sandmeyer.

**Ueber das Vorkommen von Aethylsulfid im Hundeharn, über das Verhalten seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure gegen Oxydationsmittel und über einige Reactionen zur Auffindung der Alkylsulfide, von J. J. Abel (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 253—279).** Hundeharn, mit Kalkmilch geschüttelt oder mit Kali- resp. Natronlauge alkalisch gemacht, entwickelt einen widerlichen Geruch. Verf. zeigt zunächst mit einer complicirten Versuchseinrichtung, dass der Körper Schwefel enthält und von conc. Schwefelsäure absorbiert wird. Wird die Flüssigkeit verdünnt oder neutralisirt, so tritt der Geruch wieder auf. Oxydirt man die durch conc. Schwefelsäure absorbierte Verbindung mit Kaliumpermanganat, so erhält man Essigsäure und Schwefelsäure, ein Beweis, dass die Verbindung die Aethylgruppe enthält. Es handelt sich demnach um Aethylsulfid. Dafür sprechen ferner die vom Verf. dargestellten Verbindungen, Additionsproducte und die grüne Färbung des Harnsulfids in der Schwefelsäurelösung nach Zusatz von Nitroschwefelsaure.

Sandmeyer.

**Ein Fall von Alkaptonurie, von H. V. Ogden (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 280—286).** Nach dem Verfahren von Wolkow und Baumann stellte Verf. aus dem Alkaptonharn die Homogentisinsäure dar. Während 12 Tage wurde die täglich ausgeschiedene Homogentisinsäure quantitativ bestimmt. Im Mittel wurden pro die 4.73 g ausgeschieden. — Die Harnstoffausscheidung lief der Ausscheidung von Homogentisinsäure parallel. In Uebereinstimmung mit Embden erwies sich die Harnsäureausscheidung als sehr gering 0.0024—0.0406 g.

Sandmeyer.

**Ueber Cadaverin und Cholin aus faulem Pferdefleisch, von W. Gulewitsch (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 287—305).** Die Verbindung des Cadaverins mit Quecksilberchlorid war bisher nicht ausführlich beschrieben worden. Verf. stellte es dar nach Brieger's Methode aus faulem Pferdefleisch. Beim ersten Auskrystallisiren wurde das Salz erhalten in grossen warzigen Aggregaten, die aus

dunkelbraunen, fest zusammengewachsenen Prismen mit zugespitzten Enden bestanden. Beim weiteren Umkrystallisiren entstanden fast jedesmal neue Krystallformen. Schliesslich wurden statt der derben dunkelbraunen Prismen äusserst zerbrechliche, farblose Tafeln erhalten. Die Reinigung des Salzes wurde erschwert durch eine andere Verbindung, die sich in kurzen Prismen ausschied. Das Salz musste über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden, da es bei höherer Temperatur, sogar auf dem Wasserbade, ständig an Gewicht verlor. Die Analyse stimmte, berechnet auf die Formel  $C_5H_{12}N_2 \cdot 2 HC + 4 HgCl_2$ . Es war demnach identisch mit dem von Bocklisch dargestellten Doppelsalz. Auch der Schmelzpunkt spricht dafür: nach Bocklisch  $214^0$ , nach Verf.  $214.5^0$ . Das Salz löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Wie Bocklisch gelang es Verf., nur ein Salz mit 4 Mol.  $HgCl_2$  darzustellen, nie wie Ladenburg mit 3 Mol.  $HgCl_2$ . — Die kurzen Prismen, welche sich nebenher ausschieden, ergaben bei der Analyse ausser C Bestimmungen ziemlich gut für die Quecksilberchloridverbindung des Cholins übereinstimmende Zahlen. Nach Zerlegung der Quecksilberchloridverbindung mit  $SH_2$  wurden nadelförmige, rasch an der Luft zerfliessende Krystalle erhalten, die mit alkoholischer Lösung von Platinchlorid versetzt 2 Arten von Krystallen lieferten. Es schieden sich zunächst grosse, klinorhombische, orangeröthliche Prismen und sechseckige Tafeln aus, deren Analyse Cholinplatinchlorid ergab, ferner ein orangegelbes krystallinisches Pulver, dessen Werthe nach der Analyse ziemlich gut mit der Formel des Muscarinplatinchlorids übereinstimmten. — Verf. stellte ferner dar die Verbindung des Cadaverins mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure und die Benzoylverbindung. Auch hier zeigte sich in Uebereinstimmung mit anderen Autoren die grosse und leichte Veränderlichkeit der Krystallform. In Betreff des Befundes von Cholin steht Verf. im Widerspruch mit Brieger, nachdem es bereits nach 7tägiger Fäulniss des Fleisches schwindet. Die Angabe Gram's, dass das Cholin Salz durch Salzsäure oder Milchsäure in die Neurinverbindung übergeführt werden könne, bezeichnet Verf. als irrig.

Sandmeyer.

**Ueber das wechselnde Auftreten einiger krystallinischer Stickstoffverbindungen in den Keimpflanzen und über den Nachweis derselben**, von E. Schulze (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 306—326). Verf. glaubt, dass in den Pflanzenkeimlingen durch Eiweisszerfall stets die gleichen Producte entstehen, dass aber in manchen Fällen wegen der geringen Menge die Isolation unmöglich ist. Eine Stütze seiner Ansicht erblickt Verf. darin, dass in derselben Keimpflanzenart gewisse, als Eiweisszersetzungsproducte anzusehende Stickstoffverbindungen bald in beträchtlicher, bald nur in geringer Menge sich finden. So wurde in einigen Kürbiskeimlingen neben Glutamin

nur sehr wenig, in anderen sehr reichlich Asparagin gefunden. In derselben Weise erklärt er die Differenz zwischen ihm und E. Beziehung hinsichtlich des Stoffgehaltes der Keimlinge von *Lupinus luteus* und *albus*. In L. l. fand B. Tyrosin, Verf. nicht, in L. a. B. sehr reichlich Leucin, Verf. kein Leucin, dagegen Asparagin, Phenylamin (Phenyl- $\alpha$ -Amidopropionsäure) und höchstwahrscheinlich Amidovaleriansäure. Zum Schluss wendet sich Verf. gegen die Methode von B., die aus dem Saft der Keimlinge erhaltenen krystallinischen Verbindungen nicht durch Analyse, sondern durch ihre Reactionen, ihre Löslichkeit und ihr mikroskopisches Aussehen identificiren zu wollen.

Sandmeyer.

**Ueber das Vorkommen von Glutamin in grünen Pflanzentheilen**, von E. Schulze (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 327—335). Das Asparagin wurde bisher vermisst in den Caryophyllaceen und den Farnkräutern. Die Vermuthung W. Paladin's, es könne sich um Glutamine handeln, wurde bestätigt durch Untersuchung von *Filices*, *Saponaria officinalis* und der Blätter von *Beta vulgaris*. Die Analyse auf Glutaminkupfer ergab mit den berechneten Werthen gut übereinstimmende Resultate.

Sandmeyer.

**Ueber Uroxansäure und Oxonsäure**, von E. Sundwik (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 335—341). Statt der mehrere Monate erfordernden Methode Städeler's und Strecker's zur Darstellung der Uroxansäure resp. des Alkaliuroxanats empfiehlt Verf. folgende in wenigen Stunden zum Ziel führende Methode: In eine heiss gemachte Lösung von 66 g NaOH in 2000 ccm Wasser werden 100 g Harnsäure eingetragen, die sich alsbald lösen. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur werden vorsichtig 62 g Kaliumpermanganat zugemischt. Die Flüssigkeit entfärbt sich vollkommen. Die Menge des Permanganats darf nicht überschritten werden, da sonst die Entfärbung nach Tagen oder Wochen erfolgt. Die klare Flüssigkeit wird abfiltrirt, auf dem Wasserbade eingedampft auf 400 bis 200 ccm und am besten bei  $-10^{\circ}$  C stehen gelassen. Nach richtiger Verdunstung krystallisirt meistens die Masse vollständig. Die abgesaugten Krystalle werden in wenig Wasser bei  $60-90^{\circ}$  C gelöst und zum zweiten Mal zur Krystallisation stehen gelassen. Verf. stellte nach dieser Methode dar und analysirte das Silber-, Natrium-, Kalium-, Baryum- und Calciumsalz. Die Analysen des Kalium- und Baryumsalzes ergaben Abweichungen von den Analysen Strecker's. Oxonsäure bildet sich nach dieser Methode garnicht oder nur in sehr geringer Menge.

Sandmeyer.

**Ueber die Stellung der amyloiden Substanz unter den Eiweisskörpern**, von A. Tschermak (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 343 bis 356). Verf. studirt das Verhalten des Amyloids gegen chemische Agentien und sucht so die Stellung des Amyloids unter den Eiweiss-

körpern zu klären. Als Material dienten möglichst vollständig degenerirte Organtheile (Leber und Milz), die nach der alten Methode von C. Schmidt, Friedrich und Kekulé auf Amyloïd verarbeitet wurden. So dargestelltes Amyloïd bildete ein gelbweisses Pulver. Unter Alkohol aufbewahrt gab es mehr oder weniger deutlich mit Methylviolet, Rothviolet- oder Rosafärbung, mit Jod färbte es sich gelb oder rothbraun. Gegen Reagentien verhielt es sich in folgender Weise: Es löste sich leicht in Alkalien, weniger gut in organischen und Mineralsäuren, bei der Pepsin- und Trypsinverdauung und durch Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohre. Es bildeten sich dabei Albuminate, bei längerer Einwirkung primäre und secundäre Albumosen und Pepton. Sämmtliche Umwandlungsproducte zeigten die Reactionen der Muttersubstanz. Daraufhin zählt Verf. das Amyloïd zu den echten Eiweisskörpern und zwar zur Gruppe der coagulirten wegen der geringen Löslichkeit, besonders in Säuren, und der Art und Weise seines Auftretens im Körper. Da nach Verf. das Amyloïd hämatogenen Ursprungs ist, so beachtet er es als eine modificirte Coagulationsform des circulirenden Eiweisses, wahrscheinlich des Serumalbumins, nicht des Fibrins.

Sandmeyer.

**Einige Beobachtungen über die Verbreitung der Chondroitinschwefelsäure**, von C. Th. Mörner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 357—364). Verf. setzt seine Untersuchungen fort am hyalinen, elastischen und Bindegewebsknorpel des erwachsenen Rindes. In jeder Knorpelart fand sich Chondroitinschwefelsäure in reichlicher Menge. Eine Reihe anderer Organe nicht knorpeliger Natur ergaben ein negatives Resultat, weshalb wahrscheinlich nach Verf. die Chondroitinschwefelsäure eine spezifische Substanz des Knorpels ist. Im scheinbaren Widerspruch steht hiermit eine Beobachtung an der Aorta und Arteria pulmonalis des Rindes und der menschlichen Aorta und zwar vorwiegend in den inneren Schichten, da auch hier trotz des bisherigen negativen Knorpelbefundes deutliche Reaction auf Chondroitinschwefelsäure zu constatiren war. Chondroitinschwefelsäure fand sich ferner in 8 Knorpelgeschwülsten, während Schmiedeberg sie in Enchondromen nie nachweisen konnte. Nach Verf. ist wahrscheinlich durch Aufbewahren in ungeeigneten Lösungen die Substanz extrahirt worden. Ueber die Darstellung ist das Original einzusehen.

Sandmeyer.

**Notiz über Chinolin**, von E. Schmidt (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 364). Auf die Differenzen zwischen Gulewitsch und Brieger einerseits und Gram andererseits hinsichtlich der Ueberführung des Cholins in Neurin durch Salzsäure und Milchsäure bemerkt Verf., dass er die Unrichtigkeit der Gram'schen Angaben schon vor längerer Zeit bewiesen habe. (Vergl. *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 303).

Sandmeyer

**Ueber die Einwirkung der bei Sauerstoffmangel im Harn ausgeschiedenen Milchsäure auf polarisirtes Licht und die Rotationswerthe activer Milchsäuren im Allgemeinen**, von F. Hoppe-Seyler und T. Araki (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 365 bis 376). A. fand im Harn von Kaninchen bei Sauerstoffmangel Fleischmilchsäure (vergl. *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 19, 422 — 475). Verf. stellen nun Salze dieser Säure dar — Zink-, Calcium- und Lithiumsalz — prüfen das optische Verhalten und vergleichen mit den Paralactaten des Fleischextracts. Als besonders erwies sich das Lithiumsalz wegen seiner Leichtlöslichkeit, leichten Trocknens, schöner Krystallisation und relativ starker spec. Drehung. In Uebereinstimmung mit Wislicenus erwies sich die spec. Drehung abhängig von der Concentration der Lösung. Die spec. Drehung steigt mit Erniedrigung der Concentration. So wurden gefunden:

Gehalt an Lactat in 100 ccm in g.	Spec. Drehung für Zinklactat.
9.08—8.3	6.64 <sup>0</sup> —6.54 <sup>0</sup>
6.87—5.89	6.84 —6.83
4.18—3.34	7.55 —7.51

Die bei Sauerstoffmangel aus Kaninchenharn dargestellten Paralactate zeigten bei etwa gleicher Concentration der Lösungen unter einander und mit den Paralactaten des Fleischextracts gut übereinstimmende Werthe der Rotation. Interessant gestalteten sich die Befunde an Kaninchen, denen in der CO-Vergiftung gährungsmilchsäures Natron subcutan injicirt wurde. Die Drehung wie der Krystallwassergehalt des aus dem Harn dargestellten Zinksalzes ergab, dass es sich um ein Gemisch von optischen activen und inactiven Zinklactaten handelte. Es geht daraus hervor, dass ein Theil der inactiven Milchsäure der Umwandlung in Paramilchsäure entgehen kann.

Sandmeyer.

**Ueber die Anwesenheit von Chitin in der Zellmembran der Pilze**, von E. Gilson (*Compt. rend.* 120, 1000—1002). Verf. hat gefunden, dass das Skelett des Champignons (*Agaricus campestris*), sowie einer Reihe anderer Pilze (*Amanita muscaria*, *Cantharellus cibarius*, *Polyporus officinalis*, *Claviceps purpurea*, *Boletus*, *Bovista* u. s. w.) Chitin enthält. Diese Thatsache ist insofern von Interesse, als das Chitin bisher nur im Thierreiche aufgefunden wurde, und dass ganz allgemein in den Pflanzen an seiner Stelle die Cellulose die Functionen des Skeletts zu versehen schien. In den hier untersuchten Fällen scheint dagegen die Cellulose vollständig zu fehlen und durch das Chitin ersetzt zu sein.

Täuber.

**Pentosane in den Pflanzen**, von G. de Chalmot (*Americ. Chem. Journ.* 16, 589—611). In einer früheren Arbeit hat Verf. gezeigt, dass junge, im Dunkeln gekeimte Pflanzen von Korn und Erbsen mehr Pentosane enthalten als die Samen. Dabei blieb es unentschieden,

ob dieser Ueberschuss durch Neubildung oder durch Aufnahme aus dem Boden entstehe. Als er nun Korn im Dunkeln in gepulvertem Glase wachsen liess, dessen Samen vor dem Keimen 4.87 pCt. Pentosan hielten, fand er nach dem Keimen 7.90 pCt. und in der 18 Tage alten Pflanze 12.51 pCt. Pentosan. Dasselbe wird also im Wachsthum gebildet. Ein ähnliches Ergebniss wurde gewonnen, als die Pflanzen in Bimsstein gezogen wurden. Die in Dunkelheit in Bimsstein gezogenen Erbsenpflanzen zeigten anfänglich eine Zunahme an Pentosan (Samen 6.8 pCt., 5 Tage alte Pflänzchen 7.8 pCt., die 9 Tage alten 8.5 pCt.), später tritt eine Abnahme ein. Auch Kürbispflanzen zeigten Zunahme. — Weitere Versuche mit Korn und Erbsen, welche in Bimssteinboden, aber im Lichte wuchsen, zeigten nur geringe Abweichung im Pentosangehalte von den im Dunkeln gezogenen. — Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass die Pentosane im Samen zersetzt werden, während im Stengel und in den Wurzeln Neubildung stattfindet; der Transport der Pentosane als solcher ist nur von geringer Bedeutung. — Wenn der im Dunkeln sprossenden Saat ausser den übrigen Nährstoffen noch Nitrate zugeführt werden, so werden die Pentosane des Samens rascher zersetzt und in den jungen Halmen und Wurzeln weniger Pentosan gebildet. Dafür halten dieselben mehr Eiweisssubstanz. — Die Bildung der Pentosane in den Pflanzen. In einer früheren Untersuchung (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 16, 618) hat Verf. gezeigt, dass Pentose nicht mit Hexose beim Assimilationsprocesse gebildet werde, sondern aus der Hexose. Er versucht nun die Hypothese zu begründen, dass Pentosemoleküle in complexen Molekülen von Hexosan (Cellulose und Hemicellulose) gebildet werden.

Schertel.

---

### Analytische Chemie.

**Quantitative Bestimmung des Schwefels im Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen**, von L. Campredon (*Compt. rend.* 120, 1051—1054). Die Methode beruht auf folgendem Princip: Das Eisen wird in gefeiltem Zustande in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure aufgelöst, wobei der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff und anderen gasförmigen Verbindungen entweicht. Das entwickelte Gas wird, mit reiner Kohlensäure und reinem Wasserstoff vermischt durch ein rothglühendes Porzellanrohr geleitet, wobei aller Schwefel in die Form von Schwefelwasserstoff übergeht. Nun wird das Gas durch eine schwach essigsäure Lösung von Zinkacetat geleitet. Das