

3.

Einige Bemerkungen über die Reactionen des Brenzkatechin mit Bezug auf das Vorkommen desselben im menschlichen Harn.

Von Wilhelm Ebstein und Julius Müller

in Göttingen.

in Breslau.

In der Berl. klin. Wochenschrift No. 39 und 40 d. J. findet sich eine Abhandlung des Herrn Dr. R. Fleischer „über die Einwirkung der Salicylsäure auf den Harn und das Vorkommen von Brenzkatechin im Harn“. Derselbe nimmt in Betreff des letzterwähnten Punktes Bezug auf unsere Arbeit: Brenzkatechin in dem Urin eines Kindes, dies. Arch. Bd. LXII S. 554, in welcher wir zuerst auf das Vorkommen dieses der Bibydroxyphenolgruppe zugehörigen Körpers im menschlichen Urin aufmerksam machten ¹⁾.

Herr Fleischer sagt nun in seiner Arbeit l. c. No. 40 S. 548, indem er die Reactionen des von ihm in dem betreffenden Harn gefundenen Körpers aufzählt: „Wurde nach den Angaben von Ebstein und Müller zu einer nur Spuren von Eisenchlorid enthaltenden Flüssigkeit etwas Weinsäure hinzugesetzt, die Lösung ammoniakalisch gemacht und etwas von der Lösung des betreffenden Körpers zugesetzt, so erhielt ich stets eine schwach grüne Färbung, die bei Zusatz von Essigsäure violett, beim Ammoniakalischmachen wieder grün wurde, während Ebstein und Müller gerade das Entgegengesetzte beobachteten. Vielleicht löst sich das Räthsel in einen Druckfehler auf“.

Dieser Passus veranlasst uns auf den Gegenstand nochmals zurückzukommen, um für die Zukunft alle Zweifel an unserer Beobachtung zu beseitigen. Es liegt in unserer Mittheilung weder ein Räthsel noch ein Druckfehler vor, die Reaction

¹⁾ Zur Orientirung bemerken wir nochmals kurz, dass man in allen denjenigen Harnen die Möglichkeit der Anwesenheit von Brenzkatechin offen halten muss, welche nach ihrer Entleerung unter Zutritt der atmosphärischen Luft mehr oder weniger roth, besonders bei Zusatz von fixen Alkalien und Ammoniak bräunlich bis schwarzbraun werden — mit einem Worte in allen den Boedeker'schen alcaptonhaltigen analogen Urinen (vergl. Zeitschr. f. rat. Medicin. 1859. 3. Reihe. 7. Band. S. 130 und Annal. f. Chemie und Pharmacie 1861. Januar). — Brücke (Vorles. über Physiologie. II. Aufl. 1875. Wien. Bd. I. S. 393) sagt: die sogenannten schwarzen Urine, welche beobachtet worden sind, rühren von dem darin enthaltenen Alcapton her. Abgesehen von dem von Boedeker mitgetheilten Fall findet sich eine analoge Beobachtung in Beale's urine, urinary deposits and calculi II. edit. London 1864. p. 261. Derselbe gehört Johnson und betraf ein Kind. Die Aufmerksamkeit wurde, wie wir es beschrieben, auch in diesem Fall durch die braunen Flecke in der Wäsche erregt. Herr Prof. Boedeker hat übrigens einem von uns (Ebstein) mitgetheilt, dass er auch glaube, dass in seinem Alcapton Brenzkatechin enthalten gewesen sein möge. Seit unserer Publication über das Brenzkatechin publicirte Herr Dr. Fürbringer einen „neuen Fall von Alcaptonurie“ (Berl. klin. Wochenschr. 1875), No. 74. Derselbe erhielt erst nach der Veröffentlichung desselben von unserer Arbeit Kenntniss. Die letzte uns bekannt gewordene Mittheilung ist die des Herrn R. Fleischer,

ist ganz so, wie sie dort beschrieben ist. Nie gab der von uns im Harn gefundene Körper, wenn wir ihn zu einer mit Ammoniak versetzten weinsauren Eisenchloridlösung hinzufügten eine grüne Farbe, noch wurde diese Mischung, wenn wir sie nachher mit Essigsäure ansäuerten, violett gefärbt. Wäre dies der Fall gewesen, so hätten wir — denn wegen Mangel an Material war eine Elementaranalyse des fraglichen Körpers nicht unmöglich — es nicht auf Grund der beigebrachten Reactionen aussprechen können, dass es sich hier um Brenzkatechin handle. Denn diese bald noch genauer zu erörternde Reaction ist nach dem heutigen Stande der Sache eine charakteristische und zwar die einzig charakteristische, während die übrigen, besonders die Reductionerscheinungen, vielen ähnlichen Körpern zukommen.

Diese Reaction wurde bis Anfang dieses Jahres mit dem Urin desselben Kindes, über welches wir l. c. ausführlicher berichteten, in der dort geschilderten Weise häufig und stets mit gleichem Erfolge wiederholt. Weiterhin als dieser Urin nicht mehr erhältlich war — wodurch es definitiv unmöglich wurde, das zu einer Elementaranalyse nöthige Material zu gewinnen — wurde mit der wässrigen Lösung des abgedampften Aetherausgusses desselben brenzkatechinhaltigen Harns ganz dieselbe Reaction erhalten. Mit Benutzung des letztgenannten Materials hat einer von uns (Ebstein) in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Tollens in Göttingen die fragliche Reaction einer sorgfältigen Nachprüfung unterzogen, nachdem dieselbe übrigens bereits auf der Breslauer Naturforscherversammlung 1874 in der chemischen Section demonstrirt worden war. Das Resultat war unverändert das gleiche.

Es dürfte vielleicht nicht unzumuthig sein, das Vorgehen bei dieser etwas subtilen Reaction, welche wir in mehreren Modificationen ausführten, genauer zu beschreiben:

I. Einige Tropfen einer Eisenchloridlösung (circa 1 Volum. des offic. Liquor ferri sesquichlor. mit 10 Vol. destillirten Wassers) wurden im Uhrglase mit einigen Tropfen der Brenzkatechinlösung vermischt. Es entstand dabei eine smaragdgrüne Färbung, welche beim Aufblasen von Ammoniakdampf mittelst eines mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten und über das Uhrglas gehaltenen Glasstöpsels in Violett überging. Beim Zusatz einer grösseren Menge von Ammoniak wurde diese Färbung durch das sich ausscheidende Eisenoxyd zerstört und ging auch auf Zusatz von Essigsäure nicht in Grün über. Wurde nun die Ausscheidung von Eisenoxyd beim Hinzufügen von Ammoniak durch eine zur Eisenchloridlösung hinzugefügte Spur von Weinsäure verhindert, so trat auf Zusatz von Ammoniak eine schöne violette Färbung ein, welche beim Zusatz von Essigsäure in ein deutliches, schönes, wenn auch nicht so intensives Smaragd-Grün, wie es beim Anfang der Reaction beobachtet wurde, überging.

II. Es wurde zunächst folgende Weinsäure-Eisenchloridflüssigkeit bereitet: Wir setzten zu der Eisenchloridlösung, welche sub I. beschrieben wurde, soviel Weinsäure, dass in einer Probe dieser Mischung Ammoniak keinen Niederschlag hervorbringt. Die Flüssigkeit wird beim Zusatz von Ammoniak rothbraun. — Von einer solchen Weinsäure-Eisenchloridlösung fügten wir einige Tropfen in einem Uhrglase zu einigen Tropfen der Brenzkatechinlösung. Sofort beim Zusammenfliessen beider Flüssigkeiten entstand eine schöne grüne Farbe; jedoch weniger intensiv als im Beginn von Reaction I., wo die Eisenchloridlösung nicht mit Wein-

säure versetzt war. Brachten wir zu der grünen Flüssigkeit Ammoniak im Ueberschuss, so entstand eine violette Farbe, welche beim erneuten Ansäuern der violetten Flüssigkeit mit Essigsäure in Grün und auch beim nachherigen nochmaligen Hinzufügen von Ammoniak im Ueberschuss wieder in Violett überging.

Die Manipulationen müssen schnell hintereinander ausgeführt werden, wenn die Reaction recht schön gelingen soll. Besonders muss zu der ammoniakalischen Flüssigkeit mit der violetten Färbung schnell Essigsäure hinzugefügt werden, wenn die grüne Färbung gut eintreten soll. Die saure Lösung ist weit beständiger und es konnte in der grünen Flüssigkeit nach längerer Zeit durch Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss die violette Reaction erzeugt werden.

III. Ein Tropfen der sub I. genauer bezeichneten Eisenchloridlösung wurde in circa 10 Ccm. dest. Wasser mit einem Tropfen ziemlich concentrirter Weinsäurelösung vermischt, wobei starke Gelbfärbung eintrat, dann Ammoniak hinzugefügt, wobei die Flüssigkeit fast ganz entfärbt wurde. Liess man in diese Flüssigkeit auch nur einen Tropfen der Brenzkatechinlösung hinein fallen, so entstanden sofort schöne violette Wolken, beim Schütteln färbte sich beim Zusatz mehrerer Tropfen die ganze Flüssigkeit roth violett. Beim Ansäuern mit Essigsäure entstand eine gelbgrünliche Färbung, welche beim erneuten Zusatz von Ammoniak wieder violett wurde. — In dieser Modification, d. h. bei verhältnissmässig reichlicher Anwesenheit von Weinsäure und starker Verdünnung tritt die violette Farbe zwar sehr deutlich und lebhaft, die grüne Farbe jedoch weniger intensiv auf als bei II., besonders weniger deutlich aber als bei I.

IV. Einige Tropfen der sub I. beschriebenen Eisenchloridlösung gaben mit der Brenzkatechinlösung im Uhrglas lebhaft grüne Färbung, welche auf Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Lösung von Natron bicarbon. in reines Violett überging, worauf Zusatz von Essigsäure unter Aufbrausen die grüne Farbe, wenn auch nicht in ursprünglicher Schönheit wieder herstellte.

Die vorstehenden Brenzkatechinreactionen sind conform mit denen der früheren Beobachter. Es mögen hier der Kürze wegen nur folgende erwähnt werden: Buchner (unter Pettenkofer's Leitung) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 96 S. 190, Körner, ebenda, Bd. 137 S. 216, Fittig und Remsen, ebenda, Bd. 159 S. 143, Gorup-Besanez, ebenda, Bd. 143 S. 169 und Bd. 161 S. 228. Letzterer schildert Bd. 143 S. 169 diese Reaction wie folgt: „Werden einige Tropfen derselben (Brenzkatechinlösung) zu einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid gesetzt, so entsteht sofort eine schön smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Ammoniak in Roth übergeht und bringt man zu einer Flüssigkeit, die nur Spuren von Eisenchlorid enthält etwas Weinsäure dann Ammoniak, so dass letzteres vorwaltet und setzt etwas der wässerigen (Brenzkatechin) Lösung zu, so tritt sofort eine violette Farbe auf, welche durch Essigsäure in eine grüne übergeht, die nun Ammoniak wieder in das ursprüngliche Violett verwandelt.

Da nun Herr Dr. Fleischer

- 1) die fragliche Reaction, welche — so lange nicht erwiesen ist, dass andere Körper dieselbe ebenfalls geben — als charakteristisch für Brenzkatechin angesehen werden muss, nicht erhalten hat, da

- 2) die von ihm angeführten übrigen Reactionen, welche fast lediglich Reductionerscheinungen sind, auch anderen chemischen Körpern zukommen und da er
- 3) schliesslich wegen Mangel an Material auch keine Elementaranalyse des fraglichen Körpers erhalten konnte,
- so können wir seiner Ansicht, dass er es mit Brenzkatechin zu thun hatte, nicht beipflichten, wohl aber ist die Möglichkeit offen, dass es sich um eine diesem Körper sehr nahe stehende chemische Verbindung gehandelt hat.

4.

Anatomische Notizen.

(Fortsetzung.)

No. XLVI. Eine hinter einer zungenförmigen Verlängerung des linken Leberlappens versteckt gelagerte Milz mit anomaler Form und Anheftung.

Von Dr. Wenzel Gruber,

Professor der Anatomie in St. Petersburg.

(Hierzu Taf. XIX. Fig. 1.)

Vorgekommen an einer weiblichen Leiche im Mai 1875, welche behufs Demonstration bei den Examina für den Doctorgrad präparirt worden war.

Der linke Leberlappen (a) steigt mit einer zungenförmigen Verlängerung (α) links von der Cardia, vor der Milz (No. 4) bis zum unteren Drittel ihrer Länge am Magengrunde in der Regio hypochondriaca sinistra herab. Die Verlängerung ist durch eine Ausbuchtung am vorderen Rande der Leber von deren linken Lappen geschieden. Dieselbe ist länglich-dreiseitig, verschmälert sich allmählich gegen ihr stumpf-abgerundetes Ende. Sie ist 8 Cm. lang und am Abgange von dem linken Lappen 6—7 Cm. breit. An dem dicken hinteren Rande der zungenförmigen Verlängerung sind eine äussere und innere Kante zu unterscheiden. Längs der äusseren Kante befestigt sich die Fortsetzung des Lig. triangulare sinistrum hepatis, welches abwärts von dem Ende der zungenförmigen Verlängerung noch 4 Cm. weit bis zum Niveau des unteren Milzendes sich erstreckt (c) und von da auch eine sichelförmige Falte (β) vorn am Diaphragma aufsteigen lässt. Von der inneren Kante aber entsteht ein schmales Lig. hepato-lienale anomalum (b), welches an den vorderen Rand der Milz, an dessen oberen zwei Dritteln sich ansetzt, abwärts von der zungenförmigen Verlängerung des linken Leberlappens in das Ende des Lig. triangulare sinistrum hepatis übergeht, das mit dem unteren Drittel der Milz zusammenhängt und dadurch auch wie ein Lig. phrenico-lienale anomalum der Milz fungirt, die durch kein anderes Ligament mehr mit dem Diaphragma in Verbindung steht.

Die Milz (No. 4) hat rückwärts von der zungenförmigen Verlängerung des linken Leberlappens am Magengrunde, von der Cardia angefangen, ihre Lage. Dieselbe