

5. *Milchsäure. Oxypropionsäure.* $C_3H_6O_3$ oder $CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot COOH$.

Von den beiden isomeren Oxypropionsäuren, der Äthylen- und der Äthylidenmilchsäure, kommt nur letztere im Organismus vor, die in den drei bekannten Modifikationen der inaktiven Gärungsmilchsäure, der d-Milchsäure, Fleisch- oder Paramilchsäure und der l-Milchsäure existiert, von denen die letzte im Organismus aber noch nicht vorgefunden wurde. Von den beiden ersten soll die Gärungsmilchsäure nur im gärenden diabetischen Harn vorgefunden worden sein, während sonst die Fleischmilchsäure, allerdings nur unter pathologischen Verhältnissen zu finden ist. Im normalen Harn fehlt die Milchsäure stets; sie entsteht, wenn Sauerstoffmangel im Organismus eintritt, wenn die Leber das milchsaure Ammon infolge Erkrankung nicht in Harnstoff umzuwandeln vermag.

Die Fleischmilchsäure wurde bei akuter Phosphor- und Kohlenoxydgasvergiftung, akuter gelber Leberatrophie, überhaupt bei besonders schweren Leberkrankheiten, auch im Harn von Epileptikern nach einem Anfall (neuerdings wieder von K. Inoye und T. Saiki¹⁾ nachgewiesen) und nach starken körperlichen Anstrengungen im Harn vorgefunden.

Darstellung und Nachweis.

Der Harn wird im Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit 95% Alkohol wiederholt in der Wärme ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung destilliert man den Alkohol ab, säuert den Syrup mit Phosphorsäure stark an und schüttelt wiederholt mit größeren Mengen Äther aus. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird mit Barytwasser neutralisiert, diese Lösung filtriert, auf ein kleines Volumen eingedunstet und das Bariumsalz mit absolutem Alkohol ausgefällt. Das Laktat wird gesammelt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, hierauf mit einer entsprechenden Menge Phosphorsäure digeriert und von neuem mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. (Der im Wasser gelöste Ätherrückstand kann auch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Blei oder frisch gefälltem Bleioxyd-

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1903. 37. 203.

hydrat erhitzt und das nach dem Erkalten gewonnene Filtrat durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Das Filtrat vom Bleisulfid wird nach der Konzentration wiederholt mit Äther ausgeschüttelt.) Die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Milchsäure wird mit Wasser aufgenommen, Zinkkarbonat hinzugegeben, digeriert, das Filtrat zur Kristallisation verdunstet und die ausgeschiedenen Kristalle mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Die Kristallform, der Metallgehalt, besonders aber der Gehalt an Kristallwasser geben Anhaltspunkte zur Identifizierung als Milchsäure. Das milchsaure Zink bildet beiderseits abgestumpfte Keile. Die fleischmilchsauren Salze drehen links.

Es empfiehlt sich, um sich nicht durch andere Säuren (aromatische Oxysäuren) etwa Milchsäureanwesenheit vortäuschen zu lassen, das Kristallwasser des Zinksalzes zu bestimmen; dieses kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser, die bei 105° entweichen. Man läßt die mit wenig absol. Alkohol gewaschenen Kristalle an einem staubfreien Platze lufttrocken werden und bestimmt in einer abgewogenen Menge durch Trocknen bei 105° während $2\frac{1}{2}$ Stunden das Kristallwasser; es muß das Salz genau $12,9\%$ seines Gewichtes verlieren.

F. Araki¹⁾ empfiehlt zur weiteren definitiven Bestätigung von vorhandener Milchsäure, einen Teil des Zinklaktats mit 3 Teilen Wasser und 1 Teil konz. Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf ca. 150° zu erhitzen und auf die Spaltungsprodukte, Ameisensäure und Aldehyd zu prüfen. Man neutralisiert, destilliert den Aldehyd ab (gut kühlen) und prüft das Destillat auf Aldehydanwesenheit (mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung wird rot, ammoniakalische Silberlösung bei Vorhandensein von freiem Alkali wird geschwärzt). Den Kolbenrückstand säuert man mit verdünnter Schwefelsäure stark an und destilliert diesmal die Ameisensäure über, deren Nachweis S. 88 sich angegeben findet.

Die Uffelmannsche Reaktion ist nicht für Milchsäure allein zutreffend; diese geben auch Essigsäure, Buttersäure, ebenso Alkohol und Zucker.

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1895. 19. 434.

Eigenschaften.

Ein in Wasser, Alkohol, Äther löslicher Sirup, verflüchtigt sich in geringen Mengen mit Wasserdämpfen. Das Zinksalz kristallisiert in glänzenden Prismen mit 2 Mol. Kristallwasser. Eine 2—4% wässrige durch etwas Eisenchlorid violett gefärbte Phenollösung wird durch Milchsäure gelb. (Uffelmann.) Die Fleischmilchsäure gibt die Liebensche Jodoformprobe nicht, wie die Gärungsmilchsäure; letztere, auch in Salzen, ist optisch inaktiv; die fleischmilchsauren Salze drehen links.

6. *Cystin*. $C_6H_{12}N_2O_4S_2$ oder $S_2 \begin{matrix} C(CH_3)(NH_2)COOH \\ C(CH_3)(NH_2)COOH \end{matrix}$

Cystin, das Disulfid der Amidoäthylidenmilchsäure, wird in seltenen Fällen als einziger oder hauptsächlicher Bestandteil von Blasen- und Nierensteinen bei Menschen und Hunden gefunden und liegt seine Hauptbedeutung mehr in der Bildung von Harnkonkrementen als in den Störungen des allgemeinen Befindens. Tritt in einzelnen Fällen Cystin als Hauptbestandteil auf, so scheidet es sich beim Stehen des Harnes, der zwar in Bezug auf Farbe, Reaktion und Geruch normale Beschaffenheit zeigen, nicht selten aber einen eigentümlichen Geruch und grüngelbe Farbe aufweisen kann, als kristallinischer Niederschlag von grauweißer Farbe aus.

Mitunter ist der Harn mit Blut vermennt (durch schleimhautreizende Blasensteine bedingt); mit Albuminurie verbindet sich die Cystinausscheidung äußerst selten, dagegen scheiden sich bei Cystinurie im Harn bestimmte Diamine, die im kranken Organismus entstanden sind, aus; dieselbe Ursache, welche die Cystinurie verursacht, ist auch die der Ausscheidung von Diaminen, die Diaminurie (s. diese).

Als regelmäßige Begleiter des Cystins im Harn sind das Kadaverin und das Putrescin zu nennen. Es scheinen Mikroorganismen die Eiweißfäulnis im Darm in der Weise zu beeinflussen, daß die Diamine und das Cystin entstehen, daß die Oxydation des leicht abspaltbaren Eiweißschwefels eben nur zum Teile erfolgt und ein größerer oder geringerer Teil in organischer Bindung (Cystin) ausgeschieden wird.

Die Ausscheidung des Cystins ist in Bezug auf ihre Menge großen Schwankungen unterworfen, kann aber bis 0,5 g und mehr im Tage betragen. Die Cystinurie, die als selbständige Krankheit, aber auch als Begleiterin verschiedener Krankheiten