

(1,20) gelöst, der Rückstand zweimal mit je 3 ccm derselben Säure siedend heiß behandelt und mit Wasser säurefrei gewaschen. Das etwa 150 ccm betragende Filtrat wird zum Abstumpfen der Salpetersäure mit 3 ccm chlorfreiem konzentriertem Ammoniak versetzt, dann 5–10 ccm 2,5 % Eisensulfatlösung hinzugegeben und mit $\frac{1}{50}$ N. Rhodanammonium titriert.

1 ccm $\frac{1}{50}$ N. Rhodanammon = 1,68 mg Xanthinkörper als Xanthin berechnet.

Beurteilung.

Nach G. Gittelmacher-Wilenko¹⁾ gibt dieses Verfahren brauchbare Zahlen. Bei Rheumharn ist die Farbe etwas störend. Ich habe die Methode noch nicht geprüft.

Wahl der Methode.

Die brauchbaren Methoden und die einschlägige Literatur wurden hier absichtlich alle erwähnt und besprochen, nachdem man dem Vorkommen und Nachweise der Purinbasen gegenwärtig erhöhtes Interesse zuwendet.

Die unter 1 angeführte Methode gilt als die beste; es geben auch die übrigen brauchbare Zahlen.

Für klinische Zwecke verwendet man wohl am besten das Jollesche Verfahren.

Ein neuerdings angegebenes klinisches Verfahren der Bestimmung des Gesamtgehaltes von Purin im Harn mittels des „Purinometers“ kann für eine nur einigermaßen genaue Prüfung nicht empfohlen werden.

21. Oxyproteinsäure. Uroprotsäure.

22. Alloxyproteinsäure.

Die Oxyproteinsäure, eine stickstoff- und schwefelhaltige Säure, wurde von St. Bondzynski und R. Gottlieb²⁾ gleichzeitig mit M. Cloëtta³⁾ im Harn aufgefunden. Neben dieser Säure fanden St. Bondzynski und K. Planck⁴⁾ noch eine solche stickstoff- und schwefelhaltige Säure, die mit der ersten große Ähnlichkeit zeigt. Beide Säuren sind konstante Bestandteile des Harnes und nahe Abkömmlinge des Eiweißmoleküls; die Bildung derselben ist aufs innigste mit dem Eiweißumsatz verknüpft. Von der Alloxyproteinsäure werden in 24 Stunden ca. 1,2 g von einem Gesunden ausgeschieden, so daß also 0,68 % des Gesamtstickstoffes auf diese Säure entfallen.

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1902. 36. 20.

²⁾ Centralbl. med. Wissensch. 1897. 577.

³⁾ Arch. exp. Path. Pharmacolog. 1897. 40. 29.

⁴⁾ Berl. Ber. 1902. 35. 2959.

Darstellung.

20 Liter Harn werden mit Barythydrat zur Entfernung der Schwefelsäure und dann mit Kalkhydrat versetzt; das Filtrat wird zur Ausfällung der Erdalkalien mit Kohlensäure gesättigt und zu einem dünnen Sirup eingeeengt; es wird filtriert, der größere Teil des Kochsalzes durch wiederholtes Einengen und Auskristallisierenlassen in der Kälte entfernt und der Sirup mit Alkoholäther (2:1) ausgeschüttelt. Nach 12—24stündigem Stehen wird die alkoholätherische Lösung von dem Sirup abgegossen, der letztere bis zur früheren Konsistenz verdünnt und wieder mit Alkoholäther ausgezogen. Der in Alkoholäther unlösliche Rückstand wird in 300—400 ccm Wasser gelöst, die Lösung schwach mit Essigsäure angesäuert und mit Quecksilberacetat gefällt; der ausfallende Niederschlag besteht aus den Quecksilberverbindungen der Oxyproteinsäure und der Alloxyproteinsäure; er wird ausgewaschen, in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; der Schwefelwasserstoff wird durch Durchsaugen von Luft entfernt, das Filtrat mit Kalkhydrat im geringen Überschuß versetzt und der Überschuß mit Kohlensäure beseitigt; das auf ca. 20 ccm eingeeengte Filtrat wird mit Alkohol gefällt.

Aus dem Gemenge der Calciumsalze der beiden Säuren wird die Alloxyproteinsäure mit Bleiessig gefällt — Oxyproteinsäure bleibt in Lösung — diese Fällung abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Säure an Baryt gebunden und diese Verbindung wieder mit Quecksilberacetat gefällt. Nach Zerlegen des Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff wird die Säure wieder an Baryt gebunden und aus der eingeeengten Lösung mit Alkohol das Baryumsalz in einem einigermaßen reinen Zustande gewonnen; durch wiederholtes Füllen mit Alkohol und Trocknen bei 90° im Vakuum wird das Salz noch weiter gereinigt. Im Filtrate von der Bleifällung entfernt man das Blei durch Schwefelsäure, den Überschuß dieser durch Baryt. Nach Einleiten von Kohlensäure ins Filtrat dampft man nach dem Filtrieren ein und fällt durch Alkohol aus der konzentrierten Lösung das Barytsalz der Oxyproteinsäure aus, das wie das der Alloxyproteinsäure noch weiter gereinigt wird.

Eigenschaften.

Die Baryumsalze der beiden Säuren sind in Wasser sehr

leicht löslich, das der Alloxyproteinsäure zerfließt aber nicht an der Luft, wie das oxyproteinsaure Baryum; die Lösungen reagieren alkalisch. Wie die Oxyproteinsäure gibt auch die Alloxyproteinsäure die bekannten Eiweißreaktionen nicht; sie werden beide durch Phosphorwolframsäure, Tannin, Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung nicht gefällt, auch die Biurettreaktion tritt nicht ein; dagegen werden sie mit Quecksilberacetat und Quecksilbernitrat gefällt. Durch alkalische Permanganatlösung erfolgt Oxydation.

Von der Oxyproteinsäure unterscheidet sich die Alloxyproteinsäure außer durch die Fällbarkeit mit Bleiessig durch das Verhalten gegenüber der Diazoreaktion; diese Reaktion gibt nur die Oxyproteinsäure; man nimmt das Natriumsalz dieser; eine Lösung davon gibt beim Zusatz von Sulfanilsäure und Natriumnitrit mit Ammoniak eine scharlachrote Färbung. Die Oxyproteinsäure ist demnach wohl mit dem bisher unbekannt gewesenen Körper identisch, welcher die Ehrlichsche Diazoreaktion gibt; auch der sog. „neutrale Schwefel“ des Harnes ist dem Vorkommen dieser beiden Säuren zuzuschreiben.

23. Glykuronsäure. $C_6H_{10}O_7$ oder $CHO(CH.OH)_4COOH$.

Die Glykuronsäure, eine Tetraoxyaldehydsäure, kommt als solche im Harn nicht oder nur vielleicht in Spuren vor; infolge der Einverleibung verschiedener Arzneimittel, als welche besonders Chloral, Chloroform, Phenol, Kresol, Thymol, Guajacol, Hydrochinon, Resorzin, Brenzkatechin, Orzin, Terpentinöl, Menthol, Naphthol, Kampfer, Acetanilid, überhaupt die Aniline, Kairin, Morphin u. s. w. zu nennen sind, ferner infolge der Entstehung gewisser aromatischer Körper durch Fäulnis im Darmkanal (Phenole, Indol) können im Harne Produkte auftreten, welche als äther- oder glykosidartige Verbindungen verschiedener fetter und aromatischer Alkohole und Phenole mit der Glykuronsäure aufzufassen sind — gepaarte Glykuronsäuren. Der Glykuronsäure kommt hier die gleiche Aufgabe; wie der Schwefelsäure zu, für den Organismus giftige Substanzen unschädlich zu machen. Diese erwähnten Verbindungen werden bei der Behandlung mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Glykuronsäure und in die zugehörigen Alkohole gespalten.