

Chemische Mittheilungen

von

G. Städeler.

I. Untersuchungen über das Fibroin, Spongin und Chitin, nebst Bemerkungen über den thierischen Schleim.

Das Fibroin, das man bisher als Bestandtheil der Seide, der Herbstfäden und des Badeschwamms annahm, kommt in der ersteren nach Mulder's*) Untersuchung zu etwa 53 Procent vor neben einem leimgebenden und einem albuminartigen Stoff, die durch anhaltendes Kochen mit Wasser und Behandeln mit Essigsäure ausgezogen werden können. Daneben enthält die Rohseide noch ungefähr $1\frac{1}{2}$ Procent Fett und die gelbe etwa 0,05 Proc. Farbstoff, beide ausziehbar durch Weingeist und Aether. Das mit Wasser, Essigsäure, Weingeist und Aether behandelte Fibroin enthält nach Mulder immer noch unorganische Stoffe beigemengt; es soll von verdünnten kalten Alkalilösungen nicht aufgenommen werden, wohl aber von kochender Kalilauge, und ebenfalls löst es sich leicht und schon in der Kälte in den concentrirten Mineralsäuren. Ebenso leicht wird es nach Schwei-

*) Poggendorffs Annalen XXXVII. 594. XL. 253. — Ueber die Herbstfäden siehe ebendas. XXXIX. 498.

zers Beobachtung von Kupferoxyd-Ammoniak aufgenommen, während es von reinem Ammoniak nicht merklich angegriffen wird.

Bei Berücksichtigung dieser Eigenschaften konnte ein rascherer Weg zur Reindarstellung des Fibroins eingeschlagen werden. Ich übergoss gelbe Rohseide mit kalter 5-procentiger Natronlauge, presste die farblos gewordene Seide nach etwa 18 Stunden ab, wusch sie vollständig aus, und unterwarf sie einer nachfolgenden Behandlung mit verdünnter Salzsäure (1 Theil rauchende Säure und 20 Theile Wasser). Das so erhaltene Fibroin hinterliess beim Verbrennen nur eine Spur Asche; es zeigte unter dem Mikroskop noch die Form der entschälten Seide, hatte aber die Zähigkeit gänzlich verloren, und liess sich ohne Schwierigkeit zu einem höchst zarten voluminösen Pulver zerreiben. Die Ausbeute an Fibroin fiel bei drei Versuchen nicht gleich aus; aus gelber Rohseide wurden zwischen 42—50 Proc. eines völlig farblosen Fibroins erhalten. Ich schreibe diese verschiedene Ausbeute aber nicht einem verschiedenen Gehalt der Seide an Fibroin zu, sondern der Grund liegt ohne Zweifel darin, dass sich das Fibroin auch in verdünnten kalten Alkalien in nicht ganz unwesentlicher Menge auflöst. Ueberhaupt glaube ich, dass der Fibroin-Gehalt der Seide noch keineswegs als feststehend anzusehen ist, möglicher Weise ist viel mehr darin enthalten, als Mulder angiebt, denn ich habe mich davon überzeugt, dass reines pulverförmiges Fibroin bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäure keineswegs unangegriffen bleibt; man erhält eine farblose Lösung, die beim Verdunsten einen ansehnlichen bräunlichen, amorphen Rückstand hinterlässt.

Es war vorläufig nicht meine Absicht, das Fibroin einer neuen Analyse zu unterwerfen, denn wenn sich die procentische Zusammensetzung desselben auch wirklich um ein Geringes abweichend herausstellen sollte, so würde damit doch noch nicht die Möglichkeit gegeben sein, eine chemische Formel für das Fibroin zu berechnen. Die Formeln für derartige Körper werden sich nur ermitteln lassen, indem man die Spaltungsproducte derselben genau studirt, und aus der Zusammensetzung und der Quantität dieser einfacheren Producte auf die Constitution der ursprünglichen Stoffe zurückschliesst.

Von den Proteinstoffen und den sich anschliessenden Materien sind uns am besten die Zersetzungsproducte durch Schwefelsäure bekannt. Das elastische Gewebe liefert als einziges krystallinisches Product Leucin, die leimgebenden Gewebe Leucin und Glycerin, die Proteinstoffe Leucin neben einer verhältnissmässig kleinen Menge Tyrosin, und aus dem Horngewebe habe ich bei Versuchen, die in grossem Maasstab angestellt wurden, neben Leucin ziemlich constant 4 Procent Tyrosin erhalten. Das Horngewebe, obgleich es dieselben Producte giebt, wie die Proteinstoffe, entfernt sich durch dieses quantitative Verhältniss wesentlich von den letztern Körpern. Der thierische Schleim*) schliesst sich dagegen dem Horngewebe

*) Die Herbeischaffung von reinem thierischen Schleim sah man bisher als eine schwierige Aufgabe an; man erhält ihn indess leicht in zureichender Menge, wenn man Speicheldrüsen mit Glaspulver zerreibt, einige Male mit kaltem Wasser auszieht, um Eiweiss und ähmlich Stoffe zu entfernen, und dann die Extraction mit kaltem Wasser fortsetzt. Die erhaltenen Flüssigkeiten sind fadenziehend, lassen sich aber bei hinreichender Verdünnung filtrir-

nahe an, ich erhielt daraus ungefähr ebenso viel oder mehr Tyrosin, als aus dem Horngeewebe.

Kocht man das Fibroin mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser), so löst es sich leicht auf, und wird nach acht- bis zehnstündigem Kochen die Flüssigkeit mit Kalkmilch übersättigt, so entwickelt sich nur eine sehr geringe Spur von Ammoniak. Die vom abgeschiedenen Gyps abfiltrirte und mit Schwefelsäure neutralisirte Lösung setzt beim Verdampfen eine ansehnliche Menge von Tyrosin ab, das von beigemengtem Gyps durch Behandeln mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak leicht zu trennen ist. Beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge erhält man eine reichliche Menge Leucin.

ren. Setzt man einige Tropfen Essigsäure unter Umrühren hinzu, so wird die Schleimlösung um so zäher, je mehr Alkali durch Essigsäure entzogen wird, und ist dieses vollständig entzogen, so scheidet sich der Schleimstoff in dicken Flecken ab, die sich sehr leicht von der dünnflüssig und klar gewordenen Flüssigkeit trennen, und durch Behandeln mit Weingeist und Aether von beigemengtem Fett befreien lassen. Dieser Schleimstoff ist dem Blutfibrin sehr ähnlich, er ist elastisch und tritt gewöhnlich in Fadenform auf, so dass ein näherer Zusammenhang desselben mit dem Blutfibrin sehr wahrscheinlich wird. — Eine wesentliche Verschiedenheit zwischen dem Schleim der Speicheldrüsen und der Schleimhäute habe ich nicht wahrgenommen. Auch das Hühnereiweiss verdankt seine Zähflüssigkeit jedenfalls einer bedeutenden Beimengung von Schleim; setzt man unter starkem Umrühren etwas Essigsäure hinzu, so erfolgt die fadenförmige Schleimausscheidung, und das Eiweiss wird dünnflüssig und filtrirbar, auch wenn vorher kein Wasser zugesetzt worden ist. Der Umstand, dass der thierische Schleim, von verschiedenen Orten herstammend, sehr merkliche Unterschiede in der Consistenz zeigt, sich bald filtriren lässt, bald nicht, dürfte hauptsächlich von der Menge des Alkalis herrühren, welche damit verbunden ist.

Die Ausbeute an Tyrosin betrug 5 Procent; das Fibroin ist mithin der Körper, der bei der Zersetzung mit Schwefelsäure die reichlichste Menge von Tyrosin liefert, und es schliesst sich in dieser Beziehung dem Horngewebe und dem Schleim am nächsten an.

Mulder hebt als eine Eigenthümlichkeit des Fibroins hervor, dass die Auflösungen desselben in concentrirten Säuren oder Alkalien beim Neutralisiren diesen Körper wieder in Fadenform abscheiden, und diese Erscheinung nimmt man, wie ich in der Anmerkung erwähnte, ebenfalls bei der Ausscheidung des Schleimstoffs aus seiner Lösung wahr. Ohne Zweifel findet ein naher Zusammenhang zwischen Fibroin, Horngewebe und Schleimstoff statt, und ich bin geneigt, den von Mulder als Eiweiss bezeichneten Körper in der Seide für nichts anderes als Schleimstoff, wahrscheinlich in Verbindung mit wenig Alkali zu halten. Dieser Beimengung würde dann die Seide ihre Elasticität und Zähigkeit verdanken, Eigenschaften, die das Fibroin selbst nicht besitzt, und die nicht wohl von beigemengtem Eiweiss herrühren können.

Der Badeschwamm, durch Behandeln mit Aether, Weingeist und Salzsäure gereinigt, stimmt nach Analysen von Posselt*) in der procentischen Zusammensetzung ziemlich nahe mit dem Fibroin der Seide überein, und Crookewit**), der neue Untersuchungen über den Badeschwamm vornahm, erklärte ihn für eine Verbindung von 20 Aeq. Fibroin, 2 Aeq. Jod, 3 Aeq. Schwefel und 10 Aeq. Phosphor. Es mag vorläufig

*) Annal. der Chem. und Pharm. XLV. 192.

**) Ebendas. XLVIII. 43.

dahin gestellt bleiben, ob der Badeschwamm wirklich Jod und Phosphor in organischer Verbindung enthält, Crookewit's Analysen liefern dafür jedenfalls keinen hinreichenden Beweis. Zur Jodbestimmung zerstörte er die Schwämme durch Schmelzen mit Kalihydrat, wozu eine ansehnliche Menge des Reagens erforderlich ist, und wies dann in der Salzmasse das Jod mit Stärkekleister oder Palladiumlösung nach. Möglicherweise rührte in diesem Falle das aufgefundene Jod aus dem Kalihydrat her, das mitunter ansehnliche Mengen davon enthält. Ich habe im Handel Kalihydrat gefunden, das mit Schwefelsäure übersättigt und dann der Destillation unterworfen, beim Festwerden der Masse nicht nur violette Joddämpfe entwickelte, sondern sogar den Hals der Retorte und die Vorlage mit Jodkrystallen auskleidete. Dieser Umstand darf bei Jodbestimmungen, wenn sie mit Kalihydrat ausgeführt werden sollen, nicht ausser Acht gelassen werden.

Das Schwammgewebe besteht aus einem Maschenetz, dessen runde und ganz solid erscheinende Fäden durchschnittlich $\frac{1}{40}$ mm Dicke besitzen. An den jüngeren Theilen des Schwamms finden sich diese Fäden von einer zartflockigen, gleichsam verfilzten Materie dicht überzogen, während in dem älteren inneren Gewebe solche Flocken hauptsächlich nur noch eingestreut vorkommen. Der feste Zusammenhang der Schwammmasse rührt wesentlich von diesem filzigen Ueberzug her. Wird der Schwamm mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, um Kalksalze zu entfernen, so bleibt der Ueberzug der Fäden unverändert, von kalter 5-procentiger Natronlauge wird er dagegen ziemlich rasch gelöst. Es scheint somit der Schwamm aus zwei verschiedenen Substanzen zu bestehen.

Lässt man den mit Salzsäure extrahirten Schwamm 20 bis 30 Stunden lang in Natronlauge liegen, so bemerkt man einen sehr schwachen, aber doch deutlichen Ammoniakgeruch, während Form und Farbe des Schwamms nicht wesentlich verändert werden. Unter dem Mikroskop beobachtet man jetzt das reine Maschennetz. Die Fäden erscheinen rund und meist glatt, bei sehr langer Berührung mit dem Alkali auch wohl rissig wie Baumrinde. Die abgerissenen Enden der Fäden zeigen häufig Faserung. Mitunter, aber nur selten, zeigen sich auch Andeutungen von einer ziemlich langgestreckten spiralförmigen Verdickungsschicht. Setzt man jetzt dem Object einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, so treten plötzlich in allen Fäden deutliche, aber dicht gewundene, häufig ringförmige Verdickungsschichten auf, und oft sind diese entgegengesetzt gewunden, wodurch dann der Faden eine höckerige Oberfläche erhält. Ebenso verhalten sich die mit Natron behandelten Fäden beim Befeuchten mit Kupferoxyd-Ammoniak oder wenn sie, vollkommen ausgewaschen, längere Zeit mit Wasser gekocht werden. Es wird dadurch nur eine Spur von organischer Materie ausgezogen, und der nicht von Wasser gelöste Rückstand bildet nach dem Trocknen eine braune Masse, die ihre Elasticität vollständig verloren hat und sich leicht zerbrechen und pulvern lässt.

Ganz abweichend ist das Verhalten der Schwammsubstanz gegen Kupferoxyd-Ammoniak, wenn sie zuvor nur mit Salzsäure, nicht mit Natron ausgezogen worden ist. Nach 20—30 Stunden findet man dann das Gewebe sehr zusammengeschrumpft, die Form des Schwamms ist nicht mehr zu erkennen, und der Zusammenhang sehr gering, so dass man die feuchte

Masse mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerreiben kann. Unter dem Mikroskop sieht man nicht mehr die schönen Fasern, wie nach der Behandlung mit Natronlauge, auch nicht die ringförmige oder spiralige Quertheilung, wie sie oben beschrieben wurde, sondern die Fäden sind von aussen stark angegriffen, und wenn das Reagens nicht allzulange eingewirkt hat, so beobachtet man in allen eine centrale Kernschicht, die man vielleicht als Merkmal bezeichnen dürfte. Zwischen diesen Fäden beobachtet man ausserdem zahlreiche, oft dicht zusammenliegende belemnitenförmige Kieselnadeln, die übrigens auch nach der Behandlung des Schwamms mit Natron, wiewohl in kleinerer Menge, wahrgenommen werden. Die Kieselnadeln sind stets von einem Kanal durchzogen und häufig an einem Ende eiförmig verdickt. — Schlossberger*) hat kürzlich mitgetheilt, dass der Badeschwamm selbst bei sechswöchentlicher Einwirkung von Kupferoxyd-Ammoniak sich durchaus nicht verändert; den Grund dieser so sehr abweichenden Beobachtung vermag ich nicht einzusehen, da Schlossberger besonders hervorhebt, dass das Reagens frisch bereitet und reich an Kupferoxyd gewesen sei. Unter dem Namen Badeschwamm oder Waschwamm kommen im Handel allerdings verschiedene Spongia-Arten vor, die von mir untersuchten verhielten sich indess gegen die genannten Reagentien vollkommen gleich.

Ob die Substanz des Badeschwamms sich dem Fibroin wirklich so nahe anschliesst, wie Crookewit annimmt, musste sich leicht durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure ermitteln lassen. Es wurde daher der

*) Annal. der Chem. und Pharm. CVIII. 62.

in kleine Stücke zerschnittene Schwamm mit verdünnter Salzsäure und fünfprocentiger kalter Natronlauge ausgezogen, vollkommen ausgewaschen, getrocknet und in einer siedenden Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser gelöst. Nach zehnstündigem Kochen wurde die Flüssigkeit mit Kalkmilch gesättigt, wobei sich nur äusserst wenig Ammoniak entwickelte, dann die Lösung filtrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und, da kein Tyrosin anschoss, zum Syrup verdampft. Dieser Syrup war reich an Leucin. Um dieses aus-zuziehen, wurde Weingeist zugesetzt, aufgeköcht und erkalten lassen. Aber nur ein Theil des Leucins war in Lösung gegangen, das übrige hatte sich unter dem Weingeist auf der wässerigen syrupförmigen Flüssigkeit abgelagert. Es wurde daher der Weingeist abgehoben und der Rückstand auf ein Filtrum gebracht, das mit einem kleinen Loch versehen war, um den Syrup abfliessen zu lassen. Das zurückbleibende mit Gyps gemengte Leucin wurde darauf mit dem in der weingeistigen Lösung befindlichen gereinigt, wobei sich die gänzliche Abwesenheit von Tyrosin ergab.

Der erhaltene Syrup wurde zum weiteren Verdunsten hingestellt. Nach wenigen Tagen schossen Krystalle daraus an, die sich bald ansehnlich vermehrten. Als die Krystallisation beendet war, wurde der mit Krystallen gemengte Syrup auf angefeuchtetes Papier gebracht, und das Papier zum Aufsaugen der Mutterlange mehrfach erneuert. Die Krystalle blieben fast weiss zurück. Zur Reinigung wurden sie in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und durch Abdampfen concentrirt. Die anschliessenden Krystalle zeigten nun die Form und alle Eigenschaften des Glycins und gaben

beim Kochen mit Kupferoxyd eine schwerlösliche in blauen Nadeln krystallisirende Verbindung, die zur weiteren Bestätigung analysirt wurde.

0,376 Grm. der lufttrocknen Verbindung veränderte ihr Gewicht bei 48 stündigem Stehen über Schwefelsäure nicht, und hinterliess beim Verbrennen 0,129 Grm. Kupferoxyd. Diess stimmt mit der Formel



überein. Sie verlangt 34,61 Proc. Kupferoxyd, während 34,31 Proc. gefunden wurden.

Die fadenförmige Gewebssubstanz des Badeschwamms, die zu der vorstehenden Untersuchung benutzt wurde, und für welche ich den Namen Spongin für passend halte, ist dieser Zersetzung zufolge durchaus verschieden vom Fibroin der Seide. Das Spongin liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure keine Spur von Tyrosin, sondern Leucin und Glycin, und es schliesst sich somit den leimgebenden Materien in derselben Weise an, wie das Fibroin dem Schleim und dem Horngewebe.

Dass das Spongin beim Kochen mit Wasser keinen Leim liefert, ist schon angeführt worden. Es ist in verdünnter kalter Natronlauge nicht wesentlich oder doch nur sehr langsam löslich, leicht aber wenn es damit gekocht wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon beim gelinden Erhitzen rasch auf, wobei schwach bräunliche Färbung eintritt. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht lösen es ebenfalls beim Kochen, und in beiden Fällen erhält man farblose Lösungen.

Ob die Masse, welche das Fadengewebe des Schwamms filzähnlich überzieht, mit dem Spongin identisch ist, und seine Löslichkeit in Natron nur

seiner feinen Vertheilung verdankt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden.

Das Chitin, dieser merkwürdige, der Familie der Gliederthiere eigenthümliche Stoff, wurde bekanntlich schon vor geraumer Zeit von Odier entdeckt, der ihn aus den Flügeldecken und Panzern der Käfer und Crustaceen durch Behandeln mit Kalilauge, verdünnten Säuren, Wasser, Weingeist und Aether darstellte. Das Chitin hat im Aeusseren manche Aehnlichkeit mit der Cellulose, zeigt das gleiche Verhalten gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel und gibt beim Erhitzen saure Zersetzungsproducte, wesshalb es auch von Odier für einen stickstofffreien Körper gehalten wurde. Später wies Lassaigne, der das Chitin auch aus der Seidenraupe darstellte, den Stickstoffgehalt desselben nach, aber erst C. Schmidt*) verdanken wir eine ausführliche Untersuchung dieses interessanten Körpers; er gewann es aus einer grossen Zahl von Gliederthieren, und zeigte, dass es in allen Fällen die gleiche elementare Zusammensetzung besitzt. Als einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung stellte er die Formel $C_{17}H_{14}NO_{11}$ auf, und indem er diese Formel mit dem einfachsten Ausdruck für die Muskelsubstanz verglich, gelangte er zu dem Schluss, dass das Chitin eine Verbindung eines Kohlehydrats (Cellulose) mit einem Proteinstoff sein dürfte, wofür auch die meisten Eigenschaften des Chitins zu sprechen schienen.

Bei dem jetzigen Stande unserer Wissenschaft war diese Frage unschwer zu beantworten. War das Chitin überhaupt durch kochende verdünnte Schwefelsäure

*) Annal. der Chem. und Pharm. LIV. 298.

angreifbar, so musste es, falls ein Proteinstoff darin vorhanden war, sich durch dieses Reagens unter Bildung von Tyrosin, Leucin oder Glycin zerlegen lassen.

Zu meinen Versuchen wählte ich Chitin, das aus Krebspanzern dargestellt worden war. Es wurde in siedende Schwefelsäure von der oben angegebenen Verdünnung eingetragen und 12 Stunden lang gekocht. Die zarten Membranen zeigten sich schon nach wenigen Stunden merklich angegriffen, während die festeren Panzer sich nur auflockerten, ohne sich zu lösen. Sie waren aber sehr weich geworden, und als die Flüssigkeit abgepresst und der Rückstand gewaschen wurde, verwandelte er sich in eine voluminöse breiförmige, fast kleisterähnliche Masse.

Die saure Flüssigkeit wurde mit Kalk übersättigt, wobei sich ein deutlicher Ammoniakgeruch zu erkennen gab, dann filtrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt, und zum Syrup verdampft. Da sich kein Tyrosin abgeschieden hatte, so wurde der Syrup mit Weingeist behandelt und der Auszug verdampft. Der Rückstand zeigte keine Spur von Leucin, er bestand aus amorphem Zucker und gab in kleinster Menge beim Erhitzen mit alkalischer Kupferlösung eine reichliche Ausscheidung von rothem Kupferoxydul. — Der nicht vom Weingeist gelöste Theil des Syrups bestand aus Gyps, schwefelsaurer Magnesia in ansehnlicher Menge (deren Magnesia-Gehalt zum Theil wenigstens aus den Panzern herrühren musste), und einer geringen Menge amorpher Materie, in der kein anderes krystallinisches Product aufgefunden werden konnte.

Nach diesem Resultat ist es klar, dass das Chitin die Atomgruppe der Kohlehydrate enthält, und das Nichtauftreten von Leucin, Tyrosin oder Glycin zeigt

hinlänglich, dass darin eine Paarung des Kohlehydrats mit einem Proteinstoff oder einem verwandten Körper nicht angenommen werden kann.

Der kleisterähnliche Rückstand, der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chitin erhalten war, konnte möglicher Weise Cellulose sein; da sich aber beim Erhitzen mit Natronkalk noch ein deutlicher Ammoniakgeruch entwickelte, so wurde die Zersetzung als unvollendet angesehen, und das Kochen mit Schwefelsäure noch längere Zeit fortgesetzt. Die Lösung enthielt wieder Zucker, der Rückstand Stickstoff, und zwar immer noch in ansehnlicher Menge. Ausserdem hatte ich beobachtet, dass das Chitin durch Jodwasser tief braunroth gefärbt wird, und die kleisterähnliche Masse zeigte dasselbe Verhalten gegen Jod. Sie durfte daher als unzersetztes Chitin angesehen werden, was ich weiter durch die Elementaranalyse nachzuweisen suchte.

Die Waschung der kleisterähnlichen Masse durch Decantiren ging Anfangs leicht von Statten, sobald aber die Flüssigkeit die saure Reaction verloren hatte, blieb sie milchig, und erst nach Tage langem Stehen hatte sich so viel abgesetzt, dass das Aufsammeln möglich wurde. Die so gewonnene Substanz wurde zur Analyse benutzt. — Wurde die trübe Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure vermischt, so klärte sie sich unter Abscheidung des Ungelösten nach sehr kurzer Zeit; wurde sie, ohne angesäuert zu sein, auf flache Gefässe ausgegossen, so klärte sie sich nicht, und beim freiwilligen Verdunsten blieb eine zarte durchsichtige oder durchscheinende Membran zurück, die wie Papier mit der Scheere schneidbar war, und sich gegen Jodwasser wie das ursprüngliche Chitin ver-

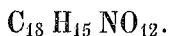
hielt. Diese Neigung der Substanz zusammenhängende Häute zu bilden, ist sehr bemerkenswerth; es ist mir gelungen Membranen darzustellen, die in ihrer Zartheit mit den äusserst feinen Chitinmembranen, welche bei den Krebsen die Kiemen von dem Thorax trennen, wetteifern können.

Die zur Analyse bestimmte Substanz trocknete zu so harten Krusten ein, dass sie bei 1" Dicke nur mit grosser Anstrengung zu zerbrechen waren, und ebenso schwer hielt es, sie in Pulverform zu verwandeln. Das durch ein Florsieb geschlagene Pulver wurde bei 110° vollständig ausgetrocknet; es war frei von unorganischen Substanzen.

0,582 Grm. gaben beim Verbrennen 0,9885 Grm. Kohlensäure und 0,335 Grm Wasser.

0,553 Grm. gaben 0,541 Grm. Platinsalmiak.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel:



	Berechnet.		Gefunden.
18 Aeq. Kohlenstoff	108	46,35	46,32
15 „ Wasserstoff	15	6,44	6,40
1 „ Stickstoff	14	6,01	6,14
12 „ Sauerstoff	96	41,20	41,14
	233	100,00	100,00

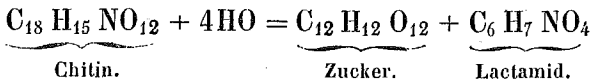
Diese Analyse stimmt sehr nahe mit Schmidt's Analysen überein; die merklichste Abweichung zeigt sich im Stickstoff-Gehalt, der von mir um $\frac{4}{10}$ Proc. niedriger gefunden wurde, als das Mittel von Schmidt's sämtlichen Analysen ergibt. Bei drei Analysen beträgt die Abweichung indess nur $\frac{2}{10}$ Proc. Bedenkt man, dass es Schmidt bei der von ihm in Anwendung gebrachten Reinigungsmethode nur einmal gelang, das

zur Analyse bestimmte Chitin ganz frei von unorganischen Bestandtheilen darzustellen (der Aschengehalt stieg bis 2 Proc.), und dass ältere Analysen von weniger reinem Chitin noch einen bedeutend grösseren Ueberschuss an Stickstoff gaben, so ist es klar, dass das mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln behandelte Chitin noch einen stickstoffreicheren Körper einschliesst, der erst durch Einwirkung von siedender Schwefelsäure ausgezogen werden kann, worauf dann die Panzer zu einer kleisterähnlichen Masse zerfallen.

Das reine Chitin hat also eine sehr einfache Formel. Freilich wäre es wünschenswerth gewesen, das Aequivalent desselben durch die Analyse von Verbindungen zu controliren; aber abgesehen von der Schwierigkeit von derartigen Körpern Verbindungen hervorzubringen, so fehlte es mir dazu gegenwärtig auch an Zeit und an Material, und ich kann für jetzt nur anführen, dass das Chitin mit Schwefelsäure eine gepaarte Verbindung zu bilden scheint. Es löst sich ziemlich leicht und ohne merkliche Färbung in kalter concentrirter Schwefelsäure, und lässt man die Lösung einige Stunden stehen, so bringt Wasser darin keinen Niederschlag hervor. Mit kohlensaurem Baryt gesättigt, erhält man ein Filtrat, das eine ansehnliche Menge von Baryt enthält, und entfernt man diesen durch Zusatz von kohlensaurem Natron, so entsteht beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung eine reichliche Abscheidung von rothem Kupferoxydul. Möglicher Weise konnte daher die Lösung auch eine gepaarte Zuckerverbindung (Zuckerschwefelsäure) enthalten.

Für alle Fälle gehört das Chitin zu der Gruppe von Körpern, die wir mit dem Namen Glucoside oder Saccharogene bezeichnen, und wir finden bei den

sämmtlichen hierher gehörigen Körpern, dass wenn sie durch Kochen mit Alkalien oder Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten unter Bildung von Zucker zerlegt werden, die Elemente von 2, 4, 6 oder mehr Aeq. Wasser in die Zersetzungsproducte eintreten. Nehmen wir an, dass bei der Zersetzung des Chitins 4 Aeq. Wasser aufgenommen werden, so lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken :



Das Chitin zerfiel also in Zucker und Lactamid, an dessen Stelle allerdings auch Alanin oder Sarkosin auftreten konnten. Das Alanin krystallisirt ziemlich leicht und hätte daher kaum übersehen werden können, wogegen die Nachweisung von Sarkosin unter den vorhandenen Umständen schon seiner grossen Löslichkeit wegen mit Schwierigkeit verbunden sein musste. Im Uebrigen stehen Alanin und Lactamid in naher Beziehung zu einander, beide zersetzen sich unter Bildung von Milchsäure, und war also, wie die Gleichung angibt, Lactamid entstanden, so musste dieses unter der Einwirkung von Schwefelsäure natürlich noch weiter in Milchsäure und in Ammoniak zerfallen. Dass sich beim Sättigen der sauren Flüssigkeit mit Kalk Ammoniak entwickelte, habe ich schon angeführt, und die entstandene Milchsäure musste als Kalksalz dem amorphen Zucker beigemischt sein, was sich sehr leicht hätte nachweisen lassen, wenn nicht jene Untersuchung längst beendet gewesen wäre, als mir die Zusammensetzung des reinen Chitins und damit seine mögliche Zersetzung bekannt geworden war.

Vorläufig mag es also dahin gestellt bleiben, in welcher Form der Stickstoff bei der Zersetzung des Chitins austritt; sobald mir neues Material zu Gebote steht, werde ich die Sache weiter verfolgen. Nur das mag mir noch anzuführen erlaubt sein, dass wenn wirklich die Constitution des Chitins, wie ich sie angegeben habe, zutreffen sollte, die Bildung der Chitinpanzer, wenigstens bei den Crustaceen, eine ziemlich einfache Erklärung zuliesse, zumal da ich bei den Gliederthieren und namentlich bei den Krebsen wirkliches Gummi*) in den Säften aufgefunden habe. Dass in dem Magensaft der niedern Thiere ebensowohl Milchsäure vorkommt, wie in dem der höhern, kann bei der grossen Verbreitung dieser Säure kaum bezweifelt werden, und es ist bekannt, dass zur Zeit der Neubildung der Panzer die vorhandenen Kalkconcretionen, die sog. Krebssteine, in den Magen gelangen. Dabei entsteht milchsaurer Kalk. Ebenso bekannt ist

*) Das Gummi hatte man bisher noch nicht im Thierreich angetroffen. Ich fand es zunächst im Maikäfer und in der Seidenraupe, in beiden Fällen konnte es aber möglicher Weise aus der Nahrung herkommen, da die Thiere mit dem ganzen Darmkanal in Untersuchung genommen wurden. Ich suchte es daher auch in anderen Gliederthieren, deren Grösse eine Trennung der Organe gestattete, und fand es in der Leber und in den Kiemen des Flusskrebse in ziemlich ansehnlicher Menge. — Die Unterscheidung und Trennung von Gummi und Dextrin hat keine Schwierigkeit; die Lösung beider Körper wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd nicht gefällt, und Bleiessig bringt nur in der concentrirten Dextrinlösung bei reichlichem Zusatz eine gelatinöse Abscheidung hervor, während die verdünnte Lösung unverändert bleibt. In verdünnten Gummilösungen entsteht dagegen durch Bleiessig sogleich ein reichlicher dickflockiger Niederschlag, aus dem man das Gummi mittelst Schwefelwasserstoff wieder abscheiden kann.

die Ammoniak-Entwicklung bei den Krebsen; es gibt wenig Thiere, die nach dem Absterben so ausserordentlich rasch in ammoniakalische Fäulniss übergehen wie diese, und auch bei dem lebenden Thier nimmt man die Ammoniak-Entwicklung wahr, wenn man eine grössere Zahl in einem kleinen Raum zusammen hat. Nehmen wir nun an, dass während des Neubildungsprocesses, der ohne Zweifel mit der Ausscheidung von Proteinstoffen, die wir in allen rohen Chitingeweben finden, beginnt, Gummi, milchsaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak zusammentreffen, so würde sich unter Ablagerung von kohlensaurem Kalk milchsaures Ammoniak bilden müssen, und durch Vereinigung desselben mit dem Gummi könnte unter Austritt von Wasser das Chitin entstehen. — Ich kann natürlich nur wünschen, dass diese Hypothese vorläufig als nichts weiter, als ein flüchtig hingeworfener Gedanke angesehen werde.

Nachschrift. Nachdem die vorstehende Arbeit längst beendet war, fand ich in den Compt. rend. XLVII. 1034 eine Abhandlung von Peligot über die Haut der Seidenraupe. Die Analysen, die er darüber mittheilt, weichen sehr weit von einander ab; bei der einen fand er 8,30 Proc. Stickstoff, bei der andern 6,15 Proc., und ähnliche grosse Differenzen zeigen sich auch im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Es versteht sich von selbst, dass Peligot kein reines Chitin unter Händen hatte, und da er die Raupen mit dem ganzen Darmkanal, also mit Blattresten etc. in Arbeit nahm, so war das auch nicht zu erwarten, denn die Cellulose verhält sich ja gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel ebenso wie das Chitin.

Trotzdem verdiente seine Angabe, dass man aus dem Chitin mittelst Kupferoxyd-Ammoniak Cellulose ausziehen könne, weitere Beachtung, und ich habe daher nachträglich noch einige Versuche mit Chitin von verschiedener Abstammung angestellt. Bei vier- bis achttägiger Einwirkung von Kupferoxyd-Ammoniak konnte ich aber aus reinem Chitin, aus den auf gewöhnliche Weise gereinigten Flügeldecken der Maikäfer und aus den Panzern des Flusskrebse und der Garneele (*Crango vulgaris*) keine Spur von Cellulose ausziehen. Das Chitin war davon nicht im Mindesten angegriffen, und die durch Glaspulver filtrirte blaue Flüssigkeit blieb beim Uebersättigen mit Salzsäure vollkommen klar. — Die von Peligot erhaltene Cellulose stammt somit nicht aus dem Chitin her, sondern aus den Blattresten, die dem Chitin beigemischt waren.

II. Ueber das Xanthin.

Das Xanthin ist bisher nur zweimal als Bestandtheil von Harnsteinen beobachtet worden; beide Steine wurden vor etwa 40 Jahren in der Harnblase von Knaben angetroffen, der eine von Babington, der andere von Langenbeck, und seit jener Zeit hat man keinen Xanthinstein wieder gefunden, obgleich eifrig danach gesucht worden ist, und die daraus bestehenden Concretionen durch ihre Farbe, durch ihre Schichtung und besonders durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure leicht von andern Harnsteinen zu unterscheiden sind. Vor etwa acht Jahren machte zwar

Fr. Göbel*) bekannt, dass er in einer alten Sammlung einen aus Xanthin bestehenden menschlichen Harnstein von ansehnlicher Grösse gefunden habe; aber schon im folgenden Jahre wurde diese Angabe von A. Göbel**), dem Sohn jenes Chemikers, zurückgenommen, nach dessen Untersuchung der Stein ein Bezoar war und aus Bezoarsäure bestand.

Der von Babington erhaltene Stein war nur etwa 8 Gran schwer und wurde von Marcet***) untersucht, dem wir die ersten Mittheilungen über das Xanthin verdanken. Der Langenbeck'sche Stein, der von Liebig und Wöhler†) untersucht wurde, war weit grösser, er hatte die Grösse eines Taubenei's und mag 18—20 Grm. gewogen haben. Durch Auflösen in Kalilauge und Fällen der Lösung mit Kohlensäure stellten die letzteren Chemiker das reine Xanthin dar, beschrieben seine Eigenschaften, und fanden die Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_4N_4O_4$ entsprechend.

Bald nachdem die Eigenschaften des Xanthins näher bekannt geworden waren, glaubte Jackson††) es in einem Niederschlag zu finden, der sich beim Erkalten von diabetischem Harn abgesetzt hatte; die von ihm gemachten Angaben waren aber der Art, dass daraus durchaus nicht mit einiger Sicherheit auf die Anwesenheit von Xanthin geschlossen werden konnte, was schon Berzelius in seinem Jahresberichte her-

*) Annal. der Chem. und Pharm. LXXIX. 83.

**) Ebendas. LXXXIII. 280.

***) Schweigger's Journal. XXVI. 29.

†) Annal. der Chem. und Pharm. XXVI. 340.

††) Archiv der Pharm. XI. 182. — Berzelius' Jahresber. XIX. 708.

vorhob. Ebenso scheint es sich mit den Angaben von Strahl und Lieberkühn zu verhalten, nach denen das Xanthin als normaler Bestandtheil des menschlichen Urins vorkommen soll. Mir selbst ist die betreffende Abhandlung leider unbekannt geblieben; Lehmann*) führt indess in seiner physiologischen Chemie an, dass die von Strahl und Lieberkühn angegebenen Reactionen weit eher auf das Vorhandensein von Guanin als von Xanthin schliessen lassen. Auch in den Excrementen von Spinnen sollte nach J. Davy**) Xanthin vorkommen; Gorup-Besanez***) hat indess bereits nachgewiesen, dass dieses nicht vorhanden ist, und es wahrscheinlich gemacht, dass der darin vorkommende Körper Guanin sei.

Bei einer gemeinschaftlich mit Frerichs ausgeführten Untersuchung über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin im lebenden Organismus, hatten wir wiederholt in den verschiedensten Organen einen Körper beobachtet, der grosse Aehnlichkeit mit dem Xanthin hatte. Er fand sich in den Niederschlägen, die man nach Fällung der Auszüge mit neutralem essigsaurem Bleioxyd durch Bleiessig erhält, und wurde aus den verschiedensten Organen und auch aus hydrophischen Flüssigkeiten dargestellt. Schon vor 3 Jahren ist von diesem Körper in mehreren Abhandlungen, welche aus dem Züricher Laboratorium hervorgingen, die Rede gewesen, und ich habe auch Mittheilungen darüber gemacht, wie man denselben, wenn er (wie

*) 2^{te} Auflage. Bd. I. S. 176.

**) Edinb. New Phil. Journ. XL. 231 u. 335.

***) Annal. der Chem. und Pharm. LXIX. 117.

es häufig der Fall ist) mit Harnsäure zusammen vorkommt, davon trennen kann.*)

Der in Frage stehende Körper war in Wasser sehr schwer löslich, aber leicht löslich in Ammoniak und in den fixen Alkalien, woraus er durch Kohlensäure als weisses Pulver gefällt wurde, das zu harten Krusten zusammentrocknete und beim Reiben Wachsglanz annahm. Ebenfalls löste er sich in Salpetersäure und hinterliess beim Verdampfen einen lebhaft gelben Rückstand, der von Kali mit rother Farbe aufgenommen wurde. Alle diese Reactionen stimmen mit denen des Xanthins überein, da aber bisher bei wiederholten Analysen keine hinreichend übereinstimmende Zahlen erhalten wurden, der Körper also noch nicht als rein betrachtet werden konnte, so wurde er als xanthinähnlicher Körper angeführt.

Ohne auf diese Mittheilungen Rücksicht zu nehmen, hat kürzlich auch Hr. Scherer**) angeführt, dass er das Xanthin in den Organen von Menschen und Thieren aufgefunden habe; über das von ihm eingeschlagene Verfahren zur Darstellung desselben sagt er aber nichts, und das einzige Neue, was die Abhandlung enthält, besteht in der Angabe, dass er bei der Analyse Zahlen erhalten habe, die mit denen von Wöhler und Liebig erhaltenen übereinstimmen. Alle Chemiker, die sich mit zoochemischen Untersuchungen beschäftigen, werden es gewiss Hrn. Scherer Dank wissen, wenn er recht bald die von ihm befolgte Reinigungsmethode und die Resultate seiner Analysen

*) Annal. der Chem. und Pharm. XCIX. 299 und 304. — Erdmann's Journ. LXXIII. 52.

**) Annal. der Chem. und Pharm. CVII. 314

bekannt macht, um so mehr, da durch eine höchst interessante Untersuchung von Strecker über die Zersetzungsproducte des Guanins die Xanthinfrage in ein neues Stadium getreten ist.

Durch Oxydation des Guanins mit Salpetersäure und Behandeln des gelben Verdampfungsrückstandes mit Reductionsmitteln erhielt Strecker *) einen Körper, der nicht nur ganz ähnliche Eigenschaften, sondern auch dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie das Xanthin, und er ist daher geneigt, denselben für identisch mit dem Xanthin der Harnsteine zu halten. Es sind indess doch wesentliche Verschiedenheiten vorhanden, und ich bezeichne daher diesen Körper vorläufig mit dem Namen Guanoxanthin, der mir passend zu sein scheint, wenn Strecker nicht einen andern Namen vorziehen sollte.

Als ich mich mit der Untersuchung des xanthinähnlichen Körpers aus menschlichen und thierischen Organen beschäftigte, wurde es bei der grossen Aehnlichkeit des Xanthins mit dem Hypoxanthin (Sarkin) vor Allem nothwendig, eine Vergleichung der Eigenschaften mit dem wirklichen Xanthin vorzunehmen, und Prof. Langenbeck hatte die Güte, mir für diesen Zweck ein Fragment seines Steines durch Vermittlung meines Freundes Frerichs zuzustellen. Die nachfolgende Untersuchung wurde schon vor 3 oder 4 Jahren ausgeführt; nach dem Erscheinen der Arbeit von Strecker habe ich indess noch einige weitere Versuche angestellt, um die Eigenschaften des Xanthins und des Guanoxanthins zu vergleichen.

Der zerriebene Stein wurde in 10procentigem Am-

*) Annal. der Chem. und Pharm. CVIII. 141.

moniak unter Erwärmen gelöst, und die gelbe Lösung eine Nacht über verschlossen hingestellt, worauf sich ein bedeutender weisser Niederschlag gebildet hatte, der auf einem Filtrum gesammelt und einige Male mit verdünntem Ammoniak gewaschen wurde. Der Niederschlag schien eine Ammoniakverbindung zu sein, er zeigte unter dem Mikroskop äusserst feine, häufig zu Sternen verwachsene verworrene Nadeln, und löste sich in Wasser, besonders leicht beim Erwärmen. Auf Zusatz von Essigsäure schied sich das Xanthin in dicken weissen Flocken ab, die aber bald zu einem schweren Pulver zusammenfielen. Das so gewonnene Xanthin zeigte sich nach dem Trocknen bräunlich gefärbt, obwohl die Ammoniakverbindung fast farblos war, und sich mit blassgelber Farbe in Wasser gelöst hatte.

In das dunkelgelbe ammoniakalische Filtrat, das von der Ammoniakverbindung abfiltrirt worden war, wurde ein Strom von gewaschener Kohlensäure bis zur Sättigung geleitet. Anderen Tags hatte sich wieder eine ansehnliche Menge des erwähnten Niederschlags, gemengt mit Krystallen von kohlensaurem Ammoniak, abgeschieden. Der Niederschlag wurde gesammelt, in warmem Wasser und etwas Ammoniak gelöst und das Xanthin durch Essigsäure gefällt. Es war weniger gefärbt wie die erste Portion.

Durch Abdampfen der ammoniakalischen Lauge wurde noch eine dritte, nicht ganz unbedeutende Menge von unreinem, stark gefärbtem Xanthin erhalten, das sich theils in Pulverform, theils in Krusten und Blättchen abgeschieden hatte.

Zur weiteren Reinigung wurden die beiden ersten Portionen wiederholt mit Ammoniak behandelt, und

dabei eine Quantität sehr reinen Xanthins gewonnen. Bei der mikroskopischen Betrachtung zeigte es sich aus äusserst kleinen unregelmässigen Körnchen und Kügelchen bestehend. Getrocknet bildete es leicht zerbrechliche Krusten, war fast kreideweiss mit einem schwachen Stich in's Gelbliche, färbte sich aber tiefer, wenn es zerrieben wurde. Bei 100° verlor es im lufttrocknen Zustande nur unbedeutend an Gewicht; eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat:

0,462 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,668 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser; übereinstimmend mit der Formel $C_{10}H_4N_4O_4$.

	Berechnet.		Gefunden.
10 Aeq. Kohlenstoff	60	39,48	39,43
4 „ Wasserstoff	4	2,63	2,91
4 „ Stickstoff	56	36,84	
4 „ Sauerstoff	32	21,05	
	152	100,00	

Es wird durch diese Analyse zugleich der Einwand beseitigt, den Einbrodt*) gegen die von Wöhler und Liebig aufgestellte Formel gemacht hat, als er einen Druckfehler in der betreffenden Abhandlung auffand. Es wurden, wie schon Unger vermuthete, 0,415 Grm. Xanthin zur Analyse genommen, während die Abhandlung 0,2215 Grm. angiebt. Der ganze Irrthum besteht also darin, dass statt einer 4 zweimal eine 2 gesetzt wurde.

Wird ein Xanthinstückchen im Glasrohr gelinde erhitzt, so zerspringt es unter Abgabe von etwas

*) Annal. der Chem. und Pharm. LVIII. 15.

Feuchtigkeit; die Masse wird grau und entwickelt zuerst einen unangenehmen, an verbrennendes Haar erinnernden Geruch, dann erhebt sich dicht über der Probe ein gelbes Sublimat, und im kälteren Theile des Rohres condensiren sich einige Tröpfchen und kleine farblose undeutliche Krystalle, während sich eine reichliche Menge von Cyanammonium entwickelt. Als Rückstand erhält man eine ansehnliche Menge Kohle von der Form des Xanthinstücks. — Wird die Probe rasch erhitzt, so nimmt man dieselben Erscheinungen wahr, nur entwickeln sich zugleich weisse Dämpfe, aber in sehr geringer Menge. — Erhitzt man dagegen das Xanthin in einem schräg gehaltenen, an beiden Enden offenen Glasrohr, so entwickeln sich schon in gelinder Hitze dicke weisse Dämpfe, fast wie man es beim Leucin wahrnimmt, aber es condensiren sich dieselben nicht wie bei diesem zu den charakteristischen voluminösen Flocken, sondern sie lagern sich grösstentheils in dünner weisser Schicht im kälteren Theile des Rohres ab.

Das Xanthin gehört zu den schwerlöslichsten Körpern. 24,745 Grm. einer durch langes Kochen gesättigten und siedend filtrirten wässerigen Lösung hinterliessen beim Verdampfen 0,021 Gramm Xanthin. 1 Theil Xanthin löst sich mithin in 1178 Theilen siedendem Wasser.

Beim Erkalten wird die Xanthiulösung milchig und lässt sich auch nach sehr langem Stehen nicht klar filtriren. Der Versuch wurde mit gleichem Resultat etwa 6 Mal wiederholt. Im Sommer trat schon nach wenigen Tagen Fäulniss ein, es entwickelte sich der Geruch von faulem Urin und es zeigten sich zahlreiche Infusorien. Im Winter war die Lösung haltbarer,

völlige Fäulniss trat nicht ein, aber sie zeigte grosse Neigung zur Schimmelbildung. — Da es unmöglich war, eine kalt gesättigte klare Lösung zu erhalten, so wurde die nach mehrtägigem Stehen noch opalisirende Flüssigkeit mit einer Pigette vom Bodensatz abgehoben und verdampft. 40 C.C. hinterliessen 0,003 Grm. Xanthin. Da bei wiederholten Versuchen sich die Lösung erst bei nahezu 40° C. klärte, so ist die Löslichkeitsbestimmung auf diese Temperatur zu beziehen. 1 Theil Xanthin hat mithin 13,333 Theile Wasser von etwa 40° zur Lösung nöthig.

In runden Zahlen bedarf also das Xanthin 1200 Thl. siedendes Wasser und 14000 Thl. kaltes Wasser zur Lösung, was sich dem Löslichkeitsverhältniss der Harnsäure nähert.

Die bei 40° geklärte Lösung trübt sich nach dem Erkalten nur allmähig wieder. Mit einer solchen Lösung wurden folgende Reactionen gemacht:

Neutrales essigsäures Bleioxyd lässt die Lösung unverändert. Bleiessig bringt eine Trübung hervor (die allerdings auch von einer Spur Kohlensäure herühren könnte); allmähig bildet sich ein amorpher Absatz am Boden und an den Wänden des Gefässes, welcher Xanthin enthält.

Salpetersäures Silberoxyd erzeugt einen äusserst geringen zartflockigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid bringt nur eine Trübung hervor, die sich allmähig zu einem geringen flockigen Niederschlag ansammelt.

Essigsäures Kupferoxyd trübt die Lösung nicht; beim Kochen wird die Lösung bräunlich und es setzt sich beim Stehen ein gleich gefärbter Niederschlag ab. — Dieses Verhalten ist aber keineswegs charac-

teristisch für das Xanthin, denn eine verdünnte Lösung von essigsauerm Kupferoxyd zersetzt sich beim Kochen auf gleiche Weise.

Strecker*) hat früher angegeben, dass sich das Xanthin unter Gasentwicklung auflöse, während sich das Guanoxanthin ohne Gasentwicklung löst. Es schien hierin eine wesentliche Verschiedenheit beider Körper zu liegen. Das reine Xanthin löst sich indess, wie schon Wöhler und Liebig fanden, ohne die mindeste Gasentwicklung, wenn es mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. erhitzt wird. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung in Form eines weissen schweren sandigen Pulvers ab, und bei der mikroskopischen Betrachtung zeigt sich dieses aus kleinen gewimperten Kugeln bestehend.

Wird die mit Wasser verdünnte salpetersaure Lösung des Xanthins mit salpetersauerm Silberoxyd vermischt, so entsteht sogleich ein dicker gelatinöser Niederschlag, der sich beim Erhitzen auflöst und beim Erkalten in dicken Flocken wieder zum Vorschein kommt. Bald werden diese aber dichter, und unter dem Mikroskop nimmt man dann neben amorpher Materie zahlreiche Sterne wahr, die aus äusserst zarten verworrenen Nadeln zusammengesetzt sind.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in der Lösung ebenfalls einen sehr reichlichen, aber zartflockigen, ziemlich schweren und amorphen Niederschlag hervor, der beim Erhitzen viel weniger löslich ist wie die Silberverbindung. — Ebenso verhält sich die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, nur ist die Verbindung noch weniger löslich wie die Oxydulverbindung.

*) Annal. der Chem. und Pharm. CII. 208.

Wird das Xanthin mit concentrirter Salzsäure erhitzt, so löst es sich ohne Schwierigkeit und in ziemlich reichlicher Menge auf. Beim Erkalten trübt sich die Lösung und es setzt sich allmählig ein grosser Theil des Gelösten als salzsaure Verbindung in schweren Körnern wieder ab, die nach der mikroskopischen Prüfung aus Quadratoktaedern mit Abstumpfung der Seitenecken zu bestehen scheinen. Oft vergrössern sich die durch Abstumpfung entstandenen Flächen bedeutend, und die Krystalle werden dann prismatisch; bei längerem Stehen werden aber die Flächen und Kanten meist rauh, und man nimmt dann nur eiförmige oder kugelförmige Gestalten wahr.

Ich habe oben angeführt, dass ich den Niederschlag, der sich beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten ammoniakalischen Xanthinlösung bildet, für eine wirkliche Ammoniakverbindung halte. Sowohl die krystallinische Form wie die leichte Löslichkeit in Wasser scheinen dafür zu sprechen. Im trocknen Zustande lässt sich aber eine solche Verbindung nicht darstellen. Als ich eine ammoniakalische Lösung von reinem Xanthin freiwillig verdunsten liess, blieb das Xanthin in weissen, sich leicht abblätternden Häuten zurück, die keine Spur von Ammoniak enthielten.

Vergleicht man die mitgetheilten Eigenschaften des Xanthins mit denen des Guanoxanthins, so erkennt man eine so auffallende Aehnlichkeit in den meisten Eigenschaften, dass man sie nur mit Widerstreben als verschiedene Körper anerkennen mag. Indess die Löslichkeit beider Körper ist in so hohem Grade abweichend, (das Guanoxanthin löst sich in 723 Thln. siedendem und in etwa 1950 Thln. kaltem Wasser), dass es unmöglich ist, sie für identisch zu erklären. Xan-

thin und Guanoxanthin sind nahe verwandte isomere Körper, die in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Fumarsäure und die Parafumarsäure; und ebensowohl wie es gelungen ist, diese Säuren in einander überzuführen, so darf man hoffen, dass das Gleiche auch bei dem Xanthin und dem Guanoxanthin gelingen wird.

Ich habe von meiner Untersuchung noch eine kleine Quantität Xanthin übrig behalten, und werde diese zur Analyse der besprochenen Verbindungen benutzen. Ich schiebe diese Untersuchung aber so lange auf, bis Hr. Scherer seine Mittheilungen über das in den Organen vorkommende Xanthin gemacht haben wird, um etwa nöthig werdende Vergleichen vornehmen zu können.

Was endlich noch den im menschlichen Urin vorkommenden xanthinähnlichen Körper anbetrifft, den Streckler jetzt für wirkliches Xanthin zu halten geneigt ist, so geht aus der von ihm gemachten relativen Stickstoffbestimmung deutlich hervor, dass er jedenfalls nicht als Guanin angesehen werden kann; ob er aber Xanthin, Guanoxanthin oder Sarkin (Hypoxanthin) ist, lässt sich gegenwärtig noch nicht entscheiden, wenn auch die frühere von diesem ausgezeichneten Forscher ausgesprochene Ansicht, dass er Sarkin sei, die grössere Wahrscheinlichkeit zu haben scheint.
