IX.

Aus dem Laboratorium für experimentelle Pharmakologie
zu Straßburg.

201. Über künstliche Melanine und das natürliche, im Organismus des Maikäfers vorkommende Melanin.

Von

Dr. med. Tomotaro Ishizaka (Japan).

Wenn man Eiweißstoffe in geeigneter Weise mit mehr oder weniger konzentrierten Mineralsäuren längere Zeit erhitzt, so entstehen schwarze oder schwarzbraun gefärbte Produkte, welche mit den physiologischen und pathologischen Melaninen in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmen. Sie sind löslich in Alkalien und aus diesen Lösungen durch Säuren fällbar. Sie enthalten Stickstoff und Schwefel, den letzteren in weit größeren Mengen als die Eiweißstoffe, aus denen sie entstanden sind. Charakteristisch ist, daß nicht zwei die gleiche Zusammensetzung in bezug auf das Atomverhältnis von C:H:N:S:O haben. Charakteristisch für alle ist ferner der geringe H-Gehalt bei verhältnismäßig hohem O-Gehalt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in welcher die Zahl der Atome H u. O berechnet ist, welche auf je 100 Atome C kommen.

	C	:	H	:	O
1. Melanoidin aus Serumalbumin (Schmiedeberg) ¹⁾	100		96		24
2. " " Witteschem Pepton (Schmiedeberg) ¹⁾	100		96		31
3. Sarkomelanin (Schmiedeberg) ¹⁾	100		94		38
4. Sarkomelanin (Heintz) ²⁾	100		73		41
5. Hippomelanin (Berdez und Nencki) ³⁾	100		75		34
6. Phymatorhusin (Berdez und Nencki) ⁴⁾	100		83		29

1) Schmiedeberg, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 67—77. 1897.

2) Heintz, Virchows Archiv, Bd. I, S. 477, 1847.

3) Berdez u. Nencki, Archiv f. exp. Path. u. Pharm., Bd. XX, S. 353, 1886.

4) Berdez und Nencki, ebenda, S. 348.

7. Sarkomelanin (Mörner) ¹⁾	100	119	19
8. Hippomelanin (Miura) ²⁾	100	128	42
9. Sarkomelanin (Brandl und Pfeiffer) ³⁾	100	88	36
10. Epidermispigment (Abel und Davis) ⁴⁾	100	84	38
11. Pigment aus Haaren (Abel und Davis) ⁴⁾	100	65	38
12. Melanin aus dem Urin eines Kranken mit allgemeiner Melanose (Hensen) ⁵⁾	100	123	20
13. Melaninsäure aus schwarzem Pferdeschweif (Jones) ⁶⁾	100	69	32
14. Melanin der Augenhäute (Landolt) ⁷⁾	100	69	34
15. Melanin aus Antialbumid (mit 10 prozentiger H ₂ SO ₄ 79 Std. gekocht) (Chittenden und Albro) ⁸⁾	100	153	26
16. Melanin aus Antialbumid (mit 10 prozentiger H ₂ SO ₄ 110 Std. gekocht) (Chittenden und Albro) ⁸⁾	100	153	23
17. Melanin aus Hemipepton (mit 10 prozentiger H ₂ SO ₄ 98 Std. gekocht) Chittenden und Albro) ⁸⁾	100	77	26
18. Melanin aus Tyrosin durch Lepidopteren-Tyrosinase (v. Fürth und Schneider) ⁹⁾	100	96	36
19. Melanoidin aus Serumalbumin (Samuely) ¹⁰⁾	100	97	27
20. Melanin aus Nucleinsäure des Weizenembryos (mit 20 proz. H ₂ SO ₄ gekocht) (Osborne u. Harris) ¹¹⁾	100	76	30
21. Melanin aus Nucleinsäure des Weizenembryos (mit 12 proz. HCl gekocht) (Osborne und Harris) ¹¹⁾	100	83	32
22. Melanin aus einer melanotischen Leber (Wolff) ¹²⁾	100	113	34
23. Pigmentsäure aus schwarzem Roßhaar (Spiegler) ¹³⁾	100	115	24
24. Pigmentsäure aus schwarzer Schafwolle (Spiegler) ¹³⁾	100	147	43
25. Melanin aus Tyrosin durch Pilz-Tyrosinase (v. Fürth und Jerusalem) ¹⁴⁾	100	94	50

Die Eiweißstoffe Fibrin, Paraglobulin, Myosin, Serumalbumin enthalten dagegen auf 100 Atome C 150—159 Atome H und 30 Atome O.

1) Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XI, S. 115, 1887.

2) Miura, Virchows Archiv, Bd. CVII, S. 250, 1887.

3) Brandl und Pfeiffer, Zeitschr. f. Biologie, Bd. XXVI, S. 348, 1890.

4) Abel und Davis, The Journal of exp. med. Vol. I, Nr. III, p. 361, 1896.

5) Hensen. Archiv f. klin. Med., Bd. LXII, S. 354, 1899.

6) Jones, The american Journal of Physiology, Vol. II, p. 385, 1899.

7) Landolt, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. XXVIII, S. 203, 1899.

8) Chittenden and Albro, The american Journal of Physiology, Vol. II, p. 299—301, 1899.

9) v. Fürth und Schneider, Beiträge z. chem. Physiol. u. Path., Bd. I, S. 238, 1901.

10) Samuely, ebenda, Bd. II, S. 369, 1902.

11) Osborne und Harris. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XXXVI, S. 117, 1902.

12) Wolff, Beitr. z. chem. Physiol. u. Path., Bd. V, S. 480, 1904.

13) Spiegler, ebenda, Bd. IV, S. 49 und 51, 1904.

14) v. Fürth und Jerusalem, ebenda, Bd. X, S. 167, 1907.

In den Fällen, in denen in der vorstehenden Zusammenstellung die Melanin-Präparate bedeutend mehr H- als C-Atome enthalten, handelt es wahrscheinlich um eine Beimengung von Eiweißstoffen oder wie in Nr. 24 von Hornsubstanz.

Die Melanine sind also im Vergleich zu den Eiweißstoffen H-ärmer und zum Teil O-reicher als diese. Es läßt sich noch nicht entscheiden, ob die Melanine durch eine direkte H-Entziehung oder durch Abspaltung C-ärmer und H-reicher Produkte entstehen. Darüber müssen weitere Untersuchungen Aufschluß geben.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht aber soviel mit Sicherheit hervor, daß bei der Melaninbildung besondere Atome oder Atomgruppen eine wichtige Rolle spielen. Vor allem ist es der Schwefel, welcher die Melaninbildung begünstigt. Das ergibt sich aus dem Umstand, daß die Melanine im Vergleich zu den Eiweißstoffen sehr schwefelreich sind. Der Schwefel verhindert also die glatte hydrolytische Bildung farbloser Spaltungsprodukte. Außer dem Schwefel kommen in dieser Beziehung weiter in Betracht die aromatischen Gruppen der Eiweißstoffe. Samuely¹⁾ wies eine solche im Melanoidin aus Eiweiß nach. Es ließ sich annehmen, daß das Jod in dem Badeschwamm und dem Jodeiweiß der Thyreoidea sowie die Phosphorsäure der Nucleinsäure die gleiche Rolle bei der Melaninbildung aus diesen Substanzen spielen. Wenn diese Annahme von der Bedeutung des S, J und der Phosphorsäure zutreffend ist, so muß ein schwefelarmer Eiweißstoff weniger Melanin geben, als ein schwefelreicher, und es müssen, wie es schon zum Teil bekannt ist auch jod- und phosphorhaltige Melanine entstehen. Darauf sind meine Untersuchungen gerichtet. Bei dem Erhitzen der auf die Melaninbildung zu untersuchenden Substanzen kommt es darauf an, die Konzentration der Säure derartig zu wählen, daß keine Verkohlung eintritt, d. h. daß keine oder nur möglichst wenig in Alkalien unlösliche dunkel gefärbte Produkte entstehen.

Allgemeines über die Darstellung der Melanine.

Eine zur Melanindarstellung dienende Substanz wird in großen Glasballons mit konzentrierter Salzsäure stundenlang, meistens mit Rückflußkühler, im Sieden erhalten. Nachdem der Kolbeninhalt sich intensiv dunkel verfärbt hat und tiefbraune Flocken sich ausgeschieden haben, läßt man die Flüssigkeit abkühlen, bringt sie in eine Porzellanschale, neutralisiert mit Natronlauge und engt sie auf dem Wasser-

1) Samuely, Beiträge zur chem. Physiol. und Path., Bd. II, S. 355 bis 388, 1902.

bade ein. Dann setzt man ihr eine reichliche Menge Kupferacetatlösung zu, wonach das Melanin als flockige Kupferverbindung quantitativ ausfällt. Das melaninsäure Kupfer wird auf einem Filter gesammelt, zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser gewaschen, darauf in verdünntem heißem Ammoniak gelöst. Dabei bleibt meist ein Teil ungelöst. Dieser wird samt dem Filter in einen Glasballon gebracht, mit verdünnter Kalilösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Die vereinigten alkalischen Lösungen des Melanins werden mit Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das freie Melanin flockig ausscheidet. Nach dem Absetzenlassen wird der Niederschlag wieder auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Das einmal in Kali gelöste und durch Säure wieder gefällte Melanin löst sich nunmehr leichter in Ammoniak als vorher.

Das Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure wird einige Male wiederholt und die letzte Fällung statt mit Essigsäure mit Salzsäure vorgenommen, weil es scheint, daß bei der Fällung mit Essigsäure die feinen Partikelehen des Melanins leichter durch die Poren des Filtrierpapiers durchgehen, als bei dem Ausfällen mit Salzsäure.

Das Auflösen und Ausfällen wird so oft wiederholt, bis das Filtrat von dem mit Salzsäure gefällten Melanin völlig wasserhell oder wenigstens nur hellgelb gefärbt abfließt. Die auf einem Filter gesammelte Substanz wird nun erst mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann mit Alkohol und Aether und und schließlich wieder mit heißem Wasser ausgewaschen.

Vor der Analyse wurde das so erhaltene Melanin, das amorphe, homogene, schwarze Körner bildete, im Vacuum über Schwefelsäure bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Jede Schwefel-, Jod- und Phosphorbestimmung geschah immer nach dem Verbrennen mit Soda und Salpeter.

I. Melanin aus Gelatine.

Präparat I. Es wurden 379 g gute käufliche Gelatine während 24 Stunden ohne Rückflußkühler mit 3500 cem 10proz. Salzsäure gekocht. Die ganze Ausbeute betrug nur 0,189 g Melanin, was 0,05 Proz. der angewandten Gelatine ausmacht.

Präparat II. Von derselben Gelatine wurden 443 g mit 5733 cem 16proz. Salzsäure 40 Stunden lang gekocht. Es wurden 0,9089 g gereinigtes Melanin erhalten, entsprechend 0,205 Proz.

0,5179 g Melanin von Präparat II gaben

0,051 g BaSO₄ = 0,007 g S = 1,35 Proz.

Präparat III. In ähnlicher Weise wurde noch ein drittes Präparat dargestellt, indem 500 g Gelatine mit 6 l. 20proz. HCl 50 Stunden gekocht wurden. Das so erhaltene Melanin betrug 0,5611 g, also 0,11 Proz. der angewandten Gelatine.

0,3649 g von diesem Präparat gaben

0,0613 g BaSO₄ = 0,0084 g S = 2,30 Proz.

Es scheint mir bemerkenswert, daß das durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure dargestellte Melanin Präparat III mehr Schwefel enthält, als das Präparat II, welches mit 16prozentiger Salzsäure erhalten war. In letzterem Falle ist wohl eine glattere hydrolytische Spaltung in schwefelhaltige Produkte bewirkt worden, wodurch für das Melanin weniger Schwefel übrig blieb.

II. Melanin aus Federn.

Weiter habe ich als Ausgangsmaterial für die Melaninbildung weiße, von den Kielen befreite Gänsefedern gewählt. Von denselben wurden 160 g zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge und endlich wieder mit Wassergereinigt. Nachdem sie mit 3120 ccm 10proz. Salzsäure 49 Stunden, unter häufiger Erneuerung des verdampften Wassers, gekocht waren, erhielt ich 1,2705 g Melanin, was 0,794 Proz. der angewandten Menge der Federn entspricht. Von diesem Präparat habe ich zwei Schwefel-Bestimmungen ausgeführt.

I. 0,3806 g Melanin gaben

0,1997 g BaSO₄ = 0,0274 g S = 7,20 Proz.

II. 0,4209 g Federmelanin gaben

0,2278 g BaSO₄ = 0,0304 g S = 7,22 Proz.

III. Melanin aus Badeschwamm.

Es wurden 193 g gewöhnliche Badeschwämme, durch Klopfen und Waschen mit Wasser, verdünnter Kalilauge und Salzsäure gereinigt, mit 3 l 10 prozentiger Salzsäure 18 Stunden lang gekocht. Die Menge des dabei gebildeten Melanins betrug 3,6851 g., welche 1,9 Proz. der gebrauchten Schwämme entsprechen, während Abderhalden und Strauß¹⁾ von 300 g Spongin 8,89 g (2,9 Proz.) Melanin erhielten, indem sie das Spongin in der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 bei Wasserbadtemperatur lösten und zur vollständigen Hydrolyse die Lösung 6 Stunden kochten.

0,4415 g dieses von mir dargestellten Präparates gaben

0,1987 g J = 4,50 Proz.

1) Abderhalden und Strauss, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. XLVIII S. 50, 1906.

Dieser Jodgehalt stimmt mit dem von Rosenfeld¹⁾ angegebenen (4,86 Proz. Jod) gut überein.

Außer der Hauptmasse des Melanins habe ich eine verhältnismäßig große Menge in heißem Wasser lösliches Melanin erhalten. Da diese Substanz halbfertiges Melanin zu sein schien, habe ich es nochmal mit 900 ccm 22 Proz. Salzsäure 70 Stunden gekocht. Doch ging wegen einer zufälligen Beschädigung des Gefäßes der größte Teil dieses Spongomelanins verloren, so daß der Rest desselben allein zu einer J-Bestimmung nicht ausreichte. Ich habe deshalb dieses durch nochmaliges Kochen dargestellten Melanin mit dem in heißem Wasser löslichen, wahrscheinlich halbfertigen Melanin gemischt, und diese Gemenge zur Jodbestimmung verwendet.

0,1423 g Substanz gaben

0,00595 g J = 4,17 Proz.

IV. Melanin aus Artolin.

Präparat I. 22 g salzsaures Artolin, welches mittelst des Morishimaschen Verfahrens²⁾ aus ungarischem Weizenmehl dargestellt war, wurden mit 840 ccm 10 proz. HCl 19 Stunden im Sieden erhalten. Die gebildete Melaninmenge betrug 0,2323 g = 1,05 Proz.

Präparat II. 31,13 g in derselben Weise dargestelltes salzsaures Artolin habe ich diesmal mit 1540 ccm 20 proz. HCl 84 Stunden gekocht und bekam 0,2137 g Melanin (= 0,6846 Proz.). Diese Menge gab 0,052 g BaSO₄ = 0,0071 g S = 3,34 Proz.

V. Melanin aus Nucleinsäure.

Schon vor 8 Jahren hat Prof. Schmiedeberg³⁾ hervorgehoben, daß sich die Grundsubstanz der Nucleinsäure durch die große Neigung zur Melaninbildung auszeichnet und daß daraus phosphorhaltiges Melanin entsteht. Osborne und Harris⁴⁾ dagegen geben an, daß das Melanin aus der Nucleinsäure des Weizenembryos und nach Levene⁵⁾ das aus der Milznucleinsäure phosphorfrei seien.

Als Material für die Darstellung diente mir frische Thymusdrüse vom Kalb. Die Darstellung erfolgte nach dem von Prof. Schmiedeberg⁶⁾ neuerdings beschriebenen Verfahren.

Präparat I. Nucleinsäures Kupfer wurde in einer reichlichen Menge 20 proz. HCl durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, dann

1) Rosenfeld, Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. XLV, S. 53, 1901.

2) Morishima, Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. XLI, S. 349, 1898.

3) Schmiedeberg, ebenda, Bd. XLIII, S. 82 u. 83, 1899.

4) Osborne und Harris, Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XXXVI, S. 117, 1902.

5) Levene, ebenda, Bd. XLV, 1905.

6) Schmiedeberg, Archiv f. exp. Path. u. Pharm., Bd. LVII, S. 309, 1907.

67 Stunden gekocht. Auf Zusatz von Natronlauge bis zur neutralen Reaktion fiel das gebildete Melanin als eine Kupferverbindung völlig aus, weil diesmal eine Kupferverbindung von vornherein verwendet wurde. Zur weiteren Reinigung wurde Kali statt Ammoniak gebraucht. Phosphate wurden durch die Fällung mit Salzsäure entfernt.

0,6642 g Substanz gaben

0,0050 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0022 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 0,48 \text{ Proz.}$

Präparat II. Statt nucleinsaures Kupfer mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit zu kochen, wurde es mit der letzteren nur auf dem Wasserbade erhitzt.

Das nucleinsäure Kupfer wurde in einer möglichst kleinen Menge Kalilauge gelöst, mit heißer konzentrierter Salzsäure übergossen, auf dem Wasserbade zur Trocknen verdunstet, danach wurde von neuem Säure zugesetzt und das Eindampfen noch zweimal wiederholt.

0,2157 g Substanz gaben

0,0035 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0022 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 1,02 \text{ Proz.}$

VI. Melanin aus Heminucleinsäure.

Zur Gewinnung der Heminucleinsäure nach dem von Alsberg¹⁾ beschriebenen Verfahren diente ebenfalls Nucleinsäure aus Kalbsthymus. Um die zur Abspaltung der Purinbasen gebrauchte Schwefelsäure zu entfernen, wurde diesmal Bleioxyd benutzt.

Die erhaltene Heminucleinsäurelösung wurde ohne Zusatz von irgend einer Säure längere Zeit im Sieden erhalten. Nach 20-tägigem Kochen wurden die gebildeten Melaninflocken auf einem Filter gesammelt und das noch tief dunkelbraun gefärbte Filtrat so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr dunkel gefärbt erschien, was etwa 20 Tage in Anspruch nahm. Aus der aus ca. 5 kg Kalbsthymus dargestellten Heminucleinsäure wurde nur eine zur Analyse ausreichende Menge des gereinigten Melanins erhalten. Ich wiederholte daher den Versuch mit einer größeren Menge des Materials. Die vereinigten Produkte wurden zur P-Bestimmung verwandt.

I. 0,5092 g Substanz gaben

0,0065 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0041 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 0,80 \text{ Proz.}$

II. 0,5595 g Substanz gaben

0,0077 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0049 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 0,79 \text{ Proz.}$

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, daß die Melaninbildung von dem S- und Jodgehalt abhängig ist. Denn die schwefelarme Gelatine gibt viel weniger Melanin als die schwefelreicheren Federn und das Artolin. Auch enthält das Melanin aus den letzteren weit

1) Alsberg, Archiv f. exp. Path. u. Pharm., Bd. LI, S. 239, 1904.

mehr Schwefel¹⁾ als das aus der Gelatine. Ebenso ist der Jodgehalt des Spongomelanins ein hoher. Dagegen scheint die Phosphorsäure bei der Melaninbildung aus Nucleinsäure keine Rolle zu spielen. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, daß der Phosphor in der Nucleinsäure als Phosphorsäure in esterartiger Bindung enthalten ist und daher leicht durch Hydrolyse abgespalten wird, was bei dem Schwefel und Jod der Eiweißstoffe und des Badeschwamms nicht der Fall ist.

VII. Natürliches Melanin aus Maikäfern.

Die Frage, ob die Nucleinsäure auch in dem Körper niederer Tiere enthalten ist, veranlaßte mich, Schnecken und Maikäfer auf Nucleinsäure zu untersuchen. In beiden Tierarten konnte die letztere nicht nachgewiesen werden. Ich erhielt aber dabei aus Maikäfern eine verhältnismäßig große Menge einer schwarzbraunen, amorphen Substanz, welche das gleiche chemische Verhalten zeigte, wie die Melanine.

Viele hundert Maikäfer wurden mit Chloroform getötet, klein zerkleinert, mit einer reichlichen Menge von 20 proz. Kocksalzlösung und einer kleinen Menge mit Essigsäure schwach angesäuerten Kaliumacetatlösung gekocht und heiß filtriert. Das dunkelbräunlich gefärbte, aber klare Filtrat wurde mit einem Überschuß von Kupferchloridlösung versetzt, wobei ein tief dunkelbrauner Niederschlag entstand. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser wurde der Filterrückstand in einer reichlichen Menge Kali gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Dabei entstand sofort wieder ein tief braun gefärbter Niederschlag in reichlicher Menge. Das vom letzteren abfiltrierte, aber noch ziemlich bräunliche Filtrat enthielt eine geringe Menge der mit Kupferchlorid fällbaren braunen Substanz. Mit verdünnter Salzsäure vom Kupfer befreit, war diese Substanz in der mit Essigsäure schwach angesäuerten Kaliumacetatlösung unlöslich.

Die mit Essigsäure ausgefällte melaninartige Substanz wurde wieder in Kali gelöst, mit einer reichlichen Menge Essigsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, um Eiweißstoffe zu entfernen, welche in der Essigsäure gelöst bleiben. Das abfiltrierte Melanin wurde dann von neuem in Kali gelöst und mit Essigsäure in der Hitze ausgefällt, und dieses Verfahren neunmal wiederholt. Zuletzt war das anfangs dunkle Filtrat nur hellgelb. Um sicher alles Eiweiß zu entfernen, fällte ich das Melanin aus der alkalischen Lösung mit Kupferchlorid,

1) Schmiedeberg, a. a. O.

wobei Eiweiß gelöst bleibt. Die ausgewaschene Kupferverbindung des Melanins wurde dann mittelst verdünnter Salzsäure vom Kupfer befreit, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet.

Die so gewonnene schwarzbraune, amorphe Substanz enthält Schwefel, aber keinen Phosphor und gab nach dem vom Prof. Schmiedeberg¹⁾ angegebenen Verfahren keine Biuretreaktion.

Das Präparat lieferte bei den Analysen folgende Zahlen:

1. 0,2186 g Substanz gaben
0,4163 g CO₂ = 51,94 Proz. C und 0,1061 g H₂O = 5,429 Proz. H
2. 0,3148 g Substanz gaben
0,602 g CO₂ = 52,15 Proz. C und 0,1584 g H₂O = 5,63 Proz. H.
3. 0,3100 g Substanz gaben nach Kjeldahl
0,03435 g N = 11,04 Proz. N.
4. 0,3670 g Substanz gaben
0,04013 g N = 10,93 Proz. N.
5. 0,5709 g Substanz gaben
0,0727 g BaSO₄ = 0,00998 g S = 1,74 Proz. S.
6. 0,3953 g Substanz lieferten
0,0548 g BaSO₄ = 0,007525 g S = 1,90 Proz. S.

Aus dem Mittel dieser Zahlen ergibt sich die folgende procentische Zusammensetzung:

C	52,04
H	5,53
N	10,99
S	1,82

Diese Zahlen geben die schwefelfreie Grundformel²⁾.

	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₅	
	ber.	gef.
C	51,96	52,04
H	5,51	5,53
N	11,02	10,99

Nimmt man diese Formel 7 mal und setzt in sie an Stelle von 2 Atom O 1 Atom S, so enthält man für dieses Melanin die Zusammensetzung

	C ₇₇ H ₉₈ N ₁₄ SO ₃₃	
	ber.	gef.
S	1,80	1,82

Dieses Produkt ist ein wirkliches Melolontha-Melanin, welches reichlich O und nur wenig mehr H- als C-Atome enthält.

Straßburg, Oktober 1907.

1) Schmiedeberg, Archiv f. exp. Path. u. Pharm., Bd. LVII, S. 334, 1907.

2) Vergl. Schmiedeberg, ebenda, Bd. XXXIX, S. 1, 1897.