

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Aromatische Verbindungen. Eine neue charakteristische Reaktion für Adrenalin, die wirksame Substanz der Nebennieren, haben Sigmund Fränkel und Rud. Allers angegeben.¹⁾

Jodsäure, respektive Kaliumbijdodid und verdünnte Phosphorsäure setzen sich beim Anwärmen mit Adrenalinlösung in der Weise um, dass eine rosenrote Färbung, bei Verwendung äusserst verdünnter Lösung eine eosinrote Färbung eintritt. Die Reaktion ist noch deutlich mit einer $1/5000$ -n-Adrenalinlösung (1:300 000). In geringerer Verdünnung (etwa 1:20 000) tritt die Reaktion bei mehrstündigem Stehen schon bei Zimmertemperatur auf. Die rote Farbe der Reaktion schlägt bei Zusatz von Ammoniak in Rotbraun um. Es handelt sich hier wahrscheinlich um die Bildung einer Jodo- oder Jodosoverbindung des Adrenalins. Wie der Versuch zeigt, wird ein Teil der verwendeten Jodsäure bei der Reaktion verbraucht, und dieser verbrauchte Anteil setzt aus Kaliumjodid kein Jod mehr in Freiheit.

Eine Verschärfung der Reaktionen auf Adrenalin und Brenzkatechin hat Gustav Bayer²⁾ in folgender Weise feststellen können: Beim Einwirken aromatischer Amidosulfonsäuren (α -Naphthylaminsulfonsäure, p-Amidobenzolsulfonsäure) auf Brenzkatechin und auf Adrenalin findet in neutraler und in schwach saurer Lösung bei Zimmertemperatur eine Umsetzung statt, die eine Änderung der Eisenchlorid-, Chromat- und der Fränkel-Allers'schen Reaktion zur Folge hat. Gleichzeitig kommt auch eine mehr oder minder bedeutende Steigerung der Empfindlichkeit zustande. Die Reaktionen unter Zusatz von Sulfanil-, beziehungsweise Naphthionsäure übertreffen alle anderen Adrenalinreaktionen an Empfindlichkeit, sind aber weniger spezifisch als die Fränkel-Allers'sche Probe. Für mikrochemische und histologische Zwecke dürfte die durch Sulfanilsäure bedingte Modifikation der Eisen- und Chromreaktion von Wert sein: Die Jodreaktion des Adrenalins wird durch Alanin und durch Phenylalanin, vielleicht auch noch durch andere Eiweissabbauprodukte verstärkt; dieser Umstand erklärt die Angabe von Abelous, Soulié und Toujan, dass der Adrenalinegehalt von Nebennierenbreien nach Zugabe von Faulflüssig-

¹⁾ Biochemische Zeitschrift 18, 40.

²⁾ Biochemische Zeitschrift 20, 178.

keiten oder Autolysaten zunimmt. In Wirklichkeit handelt es sich nicht um eine postmortale Produktion des Adrenalins, sondern um eine Verschärfung des chemischen Nachweises.

Eine neue kolorimetrische Methode zur Adrenalinbestimmung nach Zanfrotnini¹⁾ baut sich darauf auf, dass die braunen Mangansuperoxyde durch Adrenalin in die farblosen, niederen Oxydationsstufen übergeführt werden, wobei die Lösung eine rosa Färbung annimmt, die von der Konzentration des Adrenalins abhängt. Ein Überschuss von dem Reagens (eine Lösung von 3 g Permanganat in 24 ccm destillierten Wassers, der tropfenweise 8 ccm Milchsäure zugesetzt sind) kann durch eine minimale Menge von Wasserstoffsuperoxyd aufgehoben werden. Die Reaktion tritt noch bei einer Verdünnung von 1 : 1000000 deutlich ein und kann zu einer quantitativen Bestimmung benutzt werden, wenn man die Färbung mit der Intensität einer bekannten Lösung vergleicht.

Die Farbenreaktion der Cholsäure mit verdünnter Salzsäure hat O. Hammarsten²⁾ eingehend untersucht und folgendes gefunden: Trägt man fein gepulverte Cholsäure — ob sie Kristallalkohol enthält oder nicht, ist gleichgültig — in Salzsäure von 25 % bei Zimmertemperatur in eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche ein, schüttelt um und lässt, ohne von dem Ungelösten abzufiltrieren, stehen, so ändert das Gemenge nach einiger Zeit, die je nach dem relativen Mengenverhältnisse zwischen Cholsäure und Salzsäure wechseln kann, seine Farbe. Sie wird zuerst etwas gelb oder gelblich-grün; aber nach einigen, 4—6—8 Stunden ist sie mehr oder weniger blauviolett geworden und nach 24 Stunden ist sie regelmässig schön blauviolett. Filtriert man nun, so erhält man ein prachtvoll blauviolett oder bisweilen fast indigblaues, vollständig klares Filtrat, welches sich indessen ziemlich bald trübt und eine flockige, gelblich weisse Fällung absetzt. Filtriert man die letztere nach weiteren 24 Stunden ab, so erhält man wiederum ein völlig klares, schön blauviolett Filtrat, welches sich allmählich trübt und einen neuen Niederschlag gibt. In dieser Weise werden wiederholt neue Niederschläge erhalten, aber gleichzeitig ändert sich die Farbe allmählich. Sie geht in Bläulichgrün mit einem roten Farbentone im durchfallenden Licht über, dann wird sie immer mehr grünlich, gelbgrün und zuletzt gelb. Bei spektroskopischer Untersuchung der blauvioletten Flüssigkeit sieht man nach passender Verdünnung mit Salzsäure von 25 % einen sehr starken

¹⁾ Deutsche med. Wochenschrift 35, 1752.

²⁾ Zeitschrift f. physiolog. Chemie 61, S. 495—498.

Absorptionsstreifen um die Linie D herum. Dieses Band, dessen Breite mit der Konzentration der Lösung wächst, kann man noch sehr deutlich sehen, wenn die blauviolette Farbe fast verschwunden und in Blaugrün übergegangen ist. Für das Zustandekommen dieser Farbenreaktion ist das Verhältnis zwischen Salzsäure und Cholsäure von wesentlicher Bedeutung. Ausser der gewöhnlichen Cholsäure gibt auch die d-Phocae-cholsäure der Walrossgalle eine ähnliche Reaktion. Die α -Scymnol-schwefelsäure (der Haifischgalle) und das entsprechende α -Scymnol geben ebenfalls diese Farbenreaktion. Dagegen gilt die β -Phocae-cholsäure dieselbe nicht, und ebensowenig ist sie mit der Latschinoff'schen Choleinsäure oder der Mylius'schen Desoxycholsäure zu erhalten.

Über die Bestimmung des Chinins im Harn macht M. Nishi¹⁾ Mitteilungen.

Nach Versuchen von Hans Meyer lässt sich das Chinin leicht bestimmen durch Bildung eines sauren zitronensauren Salzes, am einfachsten durch Fällen in ätherischer Lösung mit wasserfreier Zitronensäure, ebenfalls in ätherischer Lösung.

Nach M. Nishi wird der Harn sehr stark alkalisch gemacht, was die Extraktion harzartiger Harnbestandteile hindert, und zirka 25—30 Stunden lang mit Äther bei 80° extrahiert, unter Anwendung eines mit elektrischer Heizung betriebenen Ätherextrahierapparates. Dann wird aus der ätherischen Lösung das Chinin als saures Zitrat ausgefällt. Eine Reinigung des Harns mit Knochenkohle darf aber nicht vorgenommen werden, da dieses die Extraktion des Chinins mit Äther hemmt.

Die Reaktion zum Nachweis von Indol und Skatol mit aromatischen Aldehyden hat F. Blumenthal²⁾ mit F. Herschmann und E. Jakoby eingehend untersucht. Aus seinen Befunden sei hauptsächlich hervorgehoben, dass mittels p-Dimethylaminobenzaldehyds (2-prozentige Lösung) und Natrium-Nitrits (2 Tropfen einer 1-prozentigen Lösung) Skatol und Indol neben einander erkannt, respektive unterschieden werden können. Während das Skatol auf Zusatz von Nitrit einen blauen Farbenton annimmt, werden die Indollösungen mehr orangefarben und erblasen. Umgekehrt kann man mit der Heliotropin-(Piperonal-)Reaktion Indol neben Skatol erkennen: Indol orangerot, Skatol tiefblau, Mischung von Indol und Skatol, Verdünnung 1:10 000, orangefarben, in Amylalkohol mit schwacher Orangefärbung löslich; schwacher Streifen von grün bis violett. Auf 2 Tropfen Nitrit kirschrot; mit Amylalkohol prachtvoll kirschrot. Band grün bis violett.

¹⁾ Archiv f. exper. Pathol. u. Pharm. 60, 312.

²⁾ Biochemische Zeitschrift 19, 521.