

81496

**Beitrag**  
zum forensisch-chemischen Nachweise  
des  
**Resorcin und Brenzcatechin**  
im Thierkörper.

—•—•—•—•—•—•—  
**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
eines

**Doctors der Medicin**

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität  
zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

**Joseph Schomacker**  
Rigenser.

Biblioth.  
Academ.  
Dorpat.

**Ordentliche Opponenten:**

Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. B. Körber. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

—•—•—•—•—•—•—  
**Dorpat.**

Schnakenburg's Buchdruckerei.  
1886.

MEINEN ELTERN

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.  
Referent Professor Dr. G. Dragendorff.  
Dorpat, den 1. September 1886.  
No. 304. Decan: Raehimann.

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

D43602.

Meinen aufrichtigen Dank sage ich meinen verehrten Lehrern an hiesiger Hochschule. Besonders gilt derselbe Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei Abfassung vorliegender Arbeit hat zu Theil werden lassen.

---

Nachdem das Resorcin von Hlasiwetz und Barth entdeckt war und nach seiner Entstehung aus gewissen Harzen — namentlich Resina Galbani — und seiner Aehnlichkeit mit Orcin den Namen erhalten hatte, wurde es neben seinen Isomeren Brenzcatechin und Hydrochinon von Brieger<sup>1)</sup> in Bezug auf sein physiologisches Verhalten im Thierkörper geprüft. Andeer<sup>2)</sup> untersuchte die Wirkung desselben bei Fäulnisvorgängen und auch in seiner Einwirkung auf den Thierkörper; seiner interessanten Arbeit entnehmen wir folgende Angaben. Das Resorcin gehört zu den Derivaten des Phenol und ist Metadihydroxybenzol, Brenzcatechin stellt dazu die Ortho- und Hydrochinon die Paraverbindung dar. Seine Krystalle, die tafelförmig resp. prismatisch sind und dem orthorhombischen Systeme angehören, sind farblos, phosphoresciren bei Reibung und Schlag im Dunkeln, sind in den üblichen Lösungsmitteln ausser Chloroform und

---

1) Archiv f. Anat. und Physiol. Jahrg. 1879.

2) Einleitende Studien über das Resorcin. Würzburg 1880.

Schwefelkohlenstoff löslich; sie besitzen einen eigenthümlichen, phenolartigen Geruch (meine Präparate waren stets geruchlos) und einen bittersüßlichen Geschmack. Andeers Versuche über die Einwirkung des Resorcin auf den thierischen Organismus zeigten ihm die Giftigkeit desselben, die sich in Krämpfen, Lähmungen und Tod des Thieres äusserte; dabei konnte er die Ausscheidung nur durch die Niere constatiren; weder in dem Schweiss, der Thränenflüssigkeit, noch in dem Speichel, Samen und Koth konnte er Resorcin nach Einführung desselben in den Körper nachweisen. Nach Untersuchungen von Baumann<sup>1)</sup> wird das Resorcin in Form einer gepaarten Aetherschweifelsäure durch die Nieren ausgeschieden. Bei weiteren Untersuchungen fanden Baumann und Herter<sup>2)</sup>, dass die Bildung von Aetherschweifelsäuren im Organismus als eine Eigenschaft aller einfachen Phenole und ihrer Homologen anzusehen sei; auch gelang es Baumann<sup>3)</sup>, die Aetherschweifelsäuren von Resorcin und Brenzcatechin künstlich herzustellen, die beim Eindampfen mit Essigsäure nicht zersetzt wurden, wohl aber vollkommen beim Erwärmen mit Salzsäure.

In Folgendem habe ich mir die Aufgabe gestellt, nach der Dragendorff'schen<sup>4)</sup> Methode das in den

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. I pag. 70.

2) Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. I pag. 244.

3) Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. II pag. 335.

4) G. Dragendorff: Ermittlung von Giften. St.-Petersburg 1876.

Körper eingeführte Gift bei seiner Ausscheidung resp. in den Organen aufzusuchen. Alles dabei verbrauchte Resorcin bezog ich aus der Apotheke des Herrn Köhler in Dorpat. Ich stellte mir nun erst Verdunstungsrückstände von Resorcin aus alkoholischer Lösung auf Uhrschildchen her, um die verschiedenen Reagentien in ihrem Verhalten diesem Gifte gegenüber zu prüfen.

### Reactionen des Resorcin.

Die den Reactionen beigefügten Zahlen entsprechen den Zahlen der Farbenskala von Radde.

1. Eisenchlorid giebt in stark verdünnter Lösung bei einem Rückstande von 0,001 Grm. Resorcin schöne violette Färbung (22 g.), die bei 0,0005 Grm. nicht mehr eintritt.

2. Chlorkalk giebt in verdünnter Lösung bei einem Rückstande von 0,0001 Grm. Resorcin deutliche Violettfärbung (24 g.), die beim Stehen in Gelb übergeht. Bei vorsichtigem Zusetzen von Chlorkalk kann man die Wiederholung dieser Farben bis zu einer gewissen Grenze sehen. Bei 0,00005 Grm. tritt noch schwache Reaction ein. Es empfiehlt sich, diese Reaction derart zu machen, dass man den Verdunstungsrückstand mit einigen Tropfen destillirten Wassers auflöst und dann die verdünnte Chlorkalklösung tropfenweise hinzufügt.

3. Fröhdes Reagens giebt bei längerem Stehen nach Zusatz zu 0,0005 Grm. violette (22 f.) Färbung.

4. Vanadinschwefelsäure (1 Thl. Ammonvanadinat auf 100 Thle. Schwefelsäuremonohydrat) giebt anfangs blaue Färbung (20 g.), die beim Stehen violett (24 e) wird. Die Reaction tritt noch bei 0,00005 Grm. ein, doch ohne deutlichen Uebergang nach 24 e.

5. Chlorzinklösung, Jodtinctur, Ammoniak, der Reihe nach tropfenweise zugesetzt, lassen einen blauen Farbenton entstehen, der bei grösseren Mengen sofort eintritt, bei geringeren bis zu 0,0005 Grm. aber erst nach längerem Stehen sich zeigt.

6. Brombromkalium giebt einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der sich bei überschüssigem Resorcin wieder löst, und zwar noch bei 0,00005 Grm. eintritt. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope als stark lichtbrechende Nadeln.

Wohl habe ich noch andere Reagentien in ihrem Verhalten zum Resorcin geprüft, ohne jedoch brauchbare Resultate zu erlangen, weshalb ich sie hier auch nicht weiter anführe.

Nun versuchte ich das Resorcin aus thierischen Flüssigkeiten nach der Dragendorff'schen Ausschüttelungsmethode zu isoliren, nachdem ich es künstlich denselben zuvor einverleibt hatte, und benutzte Blut, Harn, sowie künstlichen Speisebrei dazu. Zuvor prüfte ich aber Petroläther, Benzin, Chloroform, Aether und Essigäther auf ihr Vermögen, das Gift aus anderen Flüssigkeiten zu extrahiren, indem ich 100 Cctm. aq. dest. mit 20 gtt.  $H_2SO_4$  ansäuerte, hierzu

0,05 Grm. Resorcin in 1 % alkohol. Lösung that und nun mit genannten Flüssigkeiten in obiger Reihenfolge nach einander ausschüttelte. Nachdem die jedesmalige Ausschüttelungsflüssigkeit auf Uhrschildchen verdunstet war, erwies es sich, dass die Rückstände beim Petroläther, Benzin und Chloroform vollkommen reactionslos waren, beim Aether und Essigäther aber mit allen angegebenen Reagentien die für Resorcin charakteristischen Färbungen gaben. Bei den Essigätherrückständen waren die Reactionen besonders deutliche, trotzdem ein grosser Theil des im Wasser enthaltenen Resorcin schon durch die vorhergegangene Ausschüttelung mit Aether entfernt war.

Im Folgenden sind nun die zu untersuchenden Flüssigkeiten stets nach vorhergegangener Ansäuerung erst mit Petroläther (um Fette und Verunreinigungen zu entfernen) und darnach mit Essigäther ausgeschüttelt worden; die Ausschüttelungsflüssigkeiten aber liess ich auf Uhrschildchen verdunsten, um die Rückstände auf ihre Reactionen zu prüfen.

#### a. Nachweis im Harn.

4 Portionen zu 100 Cctm. eiweissfreien, sauer reagirenden Harnes wurden mit Resorcin aus 1 % alkohol. Lösung versetzt, und zwar erhielt:

Portion I 0,01 Grm., P. II 0,005 Grm., P. III 0,001 Grm., Portion IV blieb zur Controle ohne

Zusatz. Die Petrolätherrückstände waren bei allen Portionen reactionslos, dagegen reagirt bei den Essigätherrückständen:

|                          | Portion I.  | Port. II.   | Port. III. | Port. IV. |
|--------------------------|-------------|-------------|------------|-----------|
| Fröhde . . . . .         | deutlich    | deutlich    | gering     | garnicht  |
| Vanadinschwefels. . . .  | sehr deutl. | sehr deutl. | "          | "         |
| Chlorkalklösung . . . .  | "           | "           | "          | "         |
| Eisenchloridl. . . . .   | deutlich    | garnicht    | garnicht   | "         |
| Brombromkalium . . . . . | sehr deutl. | sehr deutl. | deutlich   | "         |

#### b. Nachweis im Blut.

4 Portionen frischen Rinderblutes zu 100 Cctm. wurden mit Resorcin aus 1% alkohol. Lösung versetzt, u. es erhielt Portion I 0,05 Grm., P. II 0,01 Grm., P. III 0,005 Grm., P. IV blieb ohne Zusatz. Alle vier Portionen standen darauf, nachdem sie mit  $H_2SO_4$  angesäuert worden waren, 12 Stunden bei Zimmertemperatur, wurden dann mit je 300 Cctm. absol. Alkohols übergossen und 24 Stunden in dem Eiskeller stehen gelassen, hierauf filtrirt, kolirt, der Alkohol auf dem Dampfbade abdestillirt und der Rückstand nach nochmaligem Filtriren der beschriebenen Schüttelungsprocedur unterzogen. Die Rückstände des Petroläthers gaben insgesamt keine Reactionen, die des Essigäthers aber mit:

|                          | Portion I.     | Portion II.    | Portion III. | Portion IV. |
|--------------------------|----------------|----------------|--------------|-------------|
| Fröhde . . . . .         | sehr deutliche | deutliche      | keine        | keine       |
| Vanadinschwefels. . . .  | " "            | sehr deutliche | geringe      | "           |
| Chlorkalklösung . . . .  | " "            | "              | "            | "           |
| Eisenchloridlösung . . . | keine          | keine          | keine        | "           |
| Brombromkalium . . . .   | sehr deutliche | sehr deutliche | keine        | "           |

#### c. Nachweis im Speisebrei.

Hierzu wurde benutzt ein Gemisch von je 30 Grm. gekochter Kartoffeln, gekochten Fleisches, gekochten Sauerkohls und trocknen Roggenbrodes, alles fein zerkleinert mit 500 Cctm. aq. dest. übergossen und auf 6 Stunden in die Wärme gestellt. Hiernach wurde die ganze Menge in 4 Portionen getheilt, und Portion I mit 0,01 Grm. Resorcin, P. II mit 0,005 Grm., P. III mit 0,001 Grm. aus 1% alkohol. Lösung versetzt, Portion IV blieb ohne Zusatz. Nach weiterem Zusatz von je 0,025 Grm. Diastase zu jeder Portion wurde der Brei bei 40° 8 Stunden lang digerirt, erhielt dann je 1 Cctm. Witteschen Pepsinweines und je 2 Cctm. Salzsäure (33%) auf jede Portion einverleibt und wurde 48 Stunden wieder der Wärme ausgesetzt, wonach jede Portion einen Ueberguss von 300 Cctm. absol. Alkohols erhielt und auf 24 Stunden in den Eiskeller gestellt wurde. Nachdem ich dann filtrirt, kolirt, den Alkohol auf dem Dampfbade abdestillirt,

den Rückstand wieder filtrirt hatte, schüttelte ich jede Portion aus. Die Petrolätherrückstände gaben keine Reactionen, die des Essigäthers folgende:

|                         | Portion I. | Portion II. | Portion III. | Portion IV. |
|-------------------------|------------|-------------|--------------|-------------|
| Fröhde . . . . .        | keine      | keine       | keine        | keine       |
| Vanadinschwefels. . . . | deutliche  | deutliche   | schwache     | "           |
| Chlorkalk . . . . .     | "          | "           | "            | "           |
| Eisenchlorid . . . . .  | keine      | keine       | keine        | "           |
| Brombromkalium . . . .  | deutliche  | "           | "            | "           |

Da es mir, wie aus obigen Versuchen zu ersehen, gelungen war, aus thierischen Flüssigkeiten nach Zusatz ausserhalb des Organismus das Gift zu isoliren und nachzuweisen, schritt ich dazu, dasselbe aufzusuchen, nachdem es den Thierkörper passirt hat.

#### d. Nachweis des Resorcin nach Einführung desselben in den Thierkörper.

**Versuch I.** Ein Kater erhält 1 Grm. in 20 Cctm. aq. dest. per Schlundsonde; keine Veränderung im Benehmen des Thieres; nach 45 Stunden sind 106 Cctm. dunkelbraunen Harnes gelassen, der sauer reagirt und eiweissfrei ist. In den Verdunstungsrückständen des Petroläthers ist ebenso wenig Resorcin durch irgend eine Reaction nachzuweisen wie in denen des Essigäthers. 3 Grm. Faeces wurden mit 100 Cctm. aq. dest. übergossen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, 12 Stund. in der Wärme ( $40^\circ$ ) digerirt, mit 300 Cctm. absol. Alkohols übergossen, 24 Stunden der Kälte ausgesetzt,

dann filtrirt, kolirt; der Alkohol wurde darauf auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand filtrirt, mit Petroläther und darauf mit Essigäther ausgeschüttelt. Es konnte mit keinem Reagens Resorcin nachgewiesen werden. Das Thier wurde weiteren Untersuchungen entzogen.

**Versuch II.** Ein Kater, 2300 Grm. schwer, erhält 0,1 Grm. in 10 Cctm. aq. dest. durch die Schlundsonde. Tags darauf sind 216 Cctm. gelben, normalen Harnes gelassen, ohne dass Symptome vorhergegangen waren. Der Urin wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekocht und darauf ausgeschüttelt. Bei den Essigätherrückständen ergiebt:  
Fröhde — deutliche Reaction.

Vanadinschwefels. — sehr deutliche Reaction.

Chlorkalk — sehr deutliche Reaction.

Eisenchlorid — keine Reaction.

Brombromkalium — sehr deutliche Reaction.

Zinkchlor., Jod., Ammon. — sehr deutliche Reaction.

Nach dem Kochen des Harnes mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war also das eingegebene Gift nachweisbar.

**Versuch III.** Ein Kater, 4000 Grm. schwer, erhielt aus 5%-iger, wässriger Lösung 0,05 Grm., 10 Min. darauf wieder 0,05 Grm. und abermals nach 10 Min. 0,1 Grm. subcutan, ohne Veränderung in seinem Verhalten zu zeigen. Anderen Tags sind 110 Cctm. gelben, normalen Harnes gelassen, in der Nacht darauf wieder 85 Cctm. gleichen Urines. Beide Portionen werden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekocht und ausgeschüttelt.



Die Essigätherrückstände ergeben folgende Reactionen:

|                          | Urin I.        | Urin II.  |
|--------------------------|----------------|-----------|
| mit Fröhde . . . . .     | spurenweise    | geringe   |
| „ Vanadinschwefels. . .  | geringe        | „         |
| „ Chlorkalk . . . . .    | sehr deutliche | „         |
| „ Eisenchlorid . . . . . | keine          | keine     |
| „ Zinkchl., Jod., Ammon. | sehr deutliche | „         |
| „ Brombromkalium . . .   | „              | deutliche |

Auch bei subcutaner Application ist also das Resorcin im Harne nach Kochen desselben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachzuweisen.

**Versuch IV.** Ich nahm Nachmittags um 3 Uhr 1,5 Grm. Resorcin in 10 Cctm. aq. dest. und um 4 Uhr wieder dieselbe Menge ein, ohne irgend welche Veränderung in meinem Befinden zu spüren. Der um 8 Uhr gelassene bernsteingelbe, sauer reagirende Harn (580 Cctm.) ist eiweissfrei und giebt nach saurer Ausschüttelung weder in den Verdunstungsrückständen des Petroläthers noch in denen des Essigäthers irgend eine Reaction. Genau ebenso verhält sich der um  $\frac{1}{2}$  2 Uhr Nachts gelassene Urin.

**Versuch V.** 5 Uhr Nachmittags nahm ich 4 Grm. in 80 Cctm. aq. dest. in einer Portion ein; 10 Minuten darnach trat sehr starkes Ohrensausen, Augenflimmern, Schwindel und einen Moment (etwa 3 Sekunden) Bewusstlosigkeit ein; dann starkes Herzklopfen, starkes Zittern der Extremitäten, starke Spannung im Nacken

und profuser Schweiss. Um 6 Uhr, nachdem alle Symptome bis auf leichtes Frostgefühl und Kopfschmerz aufgehört, liess ich 93 Cctm. eines dunkelbraunrothen Harnes, eiweissfrei, sauer reagirend, um 7 Uhr 67 Cctm., und um 1 Uhr Nachts 760 Cctm. hellen, normalen Harnes. Der erste Harn ist anderen Tages in seiner Farbe unverändert, der zweite schwarz, der dritte schwarzbraun. Alle drei werden sauer mit Petroläther und nachfolgend mit Essigäther ausgeschüttelt und ergeben die Rückstände des Letzteren folgende Reactionen:

|                          | Urin I.   | Urin II.     | Urin III. |
|--------------------------|-----------|--------------|-----------|
| mit Fröhde . . . . .     | geringe   | geringe      | keine     |
| „ Vanadinschwefels. . .  | „         | „            | „         |
| „ Chlorkalk . . . . .    | deutliche | sehr geringe | „         |
| „ Eisenchlorid . . . . . | keine     | keine        | „         |
| „ Zinkchl., Jod., Ammon. | „         | „            | „         |
| „ Brombromkalium . . .   | deutliche | geringe      | „         |

Dieser Versuch ist lehrreich, indem er zeigt, dass bei verhältnissmässig grosser Dosis das Resorcin als solches im Harne erscheint.

**Versuch VI.** Ein Commilitone erhält 1 Grm. in 20 Cctm. aq. dest. per os. 2 Stunden später sind 465 Cctm. normalen Harnes gelassen, dessen ursprünglich gelbe Farbe nach 48 Stunden einer bräunlichen gewichen ist. 100 Cctm. hiervon werden mit 4 Cctm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puriss.  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht und dann ausgeschüttelt, die übrigen 365 Cctm. aber sofort der Schüttelung unterzogen,

letztere geben keinerlei Reactionen; die gekochte Portion dagegen zeigt in den Essigätherrückständen

mit Fröhde — deutliche Reaction

„ Vanadinschwefels. — sehr deutliche Reaction

„ Chlorkalk — deutliche Reaction

„ Eisenchlorid — geringe Reaction

„ Zinkchlor., Jod, Ammon. — sehr deutliche Reaction

„ Brombromkalium — sehr deutliche Reaction.

Mithin erscheint das Resorcin bei kleinerer Dosis nur in einer gepaarten Verbindung, aus der es durch Kochen mit  $H_2SO_4$  frei wird.

**Versuch VII.** Derselbe Commilitone erhält 8 Tage später 4 Uhr Nachmittags 1 Grm. in 20 Cctm. aq. dest. per os, ohne dass sich irgend welche Symptome zeigen. Um  $\frac{1}{2}$  7 Uhr Abends werden 385 Cctm. gelben, normalen Harnes gelassen, von denen 100 Cctm. in unverkorkter, 100 Cctm. in verkorkter Flasche stehen bleiben, die übrigen 185 Cctm. aber gleich ausgeschüttelt werden; es zeigen sich bei letzteren die Verdunstungsrückstände des Petroläthers und Essigäthers gleich reactionslos.  $\frac{3}{4}$  8 Uhr werden 60 Cctm. und  $\frac{1}{2}$  10 Uhr Abends 87 Cctm. dem ersten gleichen Harnes gelassen. Nach 14 Tagen ist von dem ersten Urin sowohl die verkorkte als auch die unverkorkte Portion braunroth geworden. Der zweite Urin ist etwas dunkler als die vorigen und der dritte kaum verändert in seiner ursprünglichen Farbe. Alle Urine reagiren sauer, werden mit  $H_2SO_4$  puriss.  $\frac{1}{4}$

Stunde gekocht, dann ausgeschüttelt. Die Rückstände des Essigäthers ergeben folgende Reactionen:

|                          | Urin I.<br>unverkorkt. | Urin I.<br>verkorkt. | Urin II.    | Urin III. |
|--------------------------|------------------------|----------------------|-------------|-----------|
| mit Fröhde . . . . .     | sehr deutl.            | sehr deutl.          | deutliche   | deutliche |
| „ Vanadinschwefels. . .  | „                      | „                    | sehr deutl. | „         |
| „ Chlorkalk . . . . .    | „                      | „                    | „           | „         |
| „ Eisenchlorid . . . . . | keine                  | keine                | keine       | keine     |
| „ Zinkchl., Jod, Ammon.  | deutliche              | sehr deutl.          | deutliche   | deutliche |
| „ Brombromkalium . .     | sehr deutl.            | „                    | sehr deutl. | „         |

**Versuch VIII.** Nachdem ich ein Präparat, aus einer anderen Fabrik (Schering) stammend, erhalten hatte, das ganz weiss und krystallinisch war, während das frühere, aus der Fabrik Gehe, blassrosa aussah und gepulvert war, machte ich mit dem neuen Präparate an mir den Versuch, in wie langer Zeit das Resorcin vom Körper ausgeschieden wird. 10 Uhr Morgens nahm ich 0,1 Grm. in 20 Cctm. aq. dest. auf nüchternen Magen ein. Keine Symptome. Von Stunde zu Stunde liess ich gelben, normalen Harn, der jedes Mal vor der Ausschüttelung mit  $H_2SO_4$  gekocht wurde; die Rückstände der Essigätherausschüttelung geben folgende Reactionen:

|        | Fröhde.   | Vanadin-<br>schwefels. | Chlorkalk. | Eisen-<br>chlorid. | Zink-<br>chlorid,<br>Jod,<br>Ammon. | Brom-<br>bromkal. |
|--------|-----------|------------------------|------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 11 Uhr | geringe   | sehr<br>deutliche      | deutliche  | keine              | keine                               | deutliche         |
| 12 „   | ging      | durch                  | zu langes  | Kochen             | verloren                            |                   |
| 1 „    | geringe   | geringe                | geringe    | keine              | keine                               | deutliche         |
| 3 „    | geringe   | geringe                | geringe    | keine              | keine                               | geringe           |
| 4 „    | deutliche | deutliche              | deutliche  | keine              | keine                               | deutliche         |
| 5 „    | geringe   | deutliche              | geringe    | keine              | keine                               | deutliche         |
| 6 „    | ergiebt   |                        | keine      | Reaction           |                                     |                   |
| 7 „    | ergiebt   |                        | keine      | Reaction           |                                     |                   |

Mithin war die eingenommene Menge in 6 Stunden ausgeschieden.

**Versuch IX** wurde in ganz gleicher Weise wie der vorige angestellt, nur nahm ich 10 Uhr Morgens 0,5 Grm. des neuen Präparates in 20 Cctm. aq. dest. ein; 8 Minuten später stellte sich ein: Blutan-drang zum Gesichte, geringe Benommenheit, die unge-fähr 20 Min. anhielt; starkes Herzklopfen, der Puls zeigt, in Pausen von 5 Min. gezählt, erst 90 Schläge, dann 82, schliesslich 76 und bleibt normal; geringer Schweiss an Stirn und Händen. Der alle Stunden gelassene Harn ist gelb und scheinbar normal, wird wie im vorigen Versuche behandelt und zeigt folgende Reactionen in den Rückständen der Essigätheraus-schüttelung:

|        | Fröhde.                      | Vanadin-<br>schwefels. | Chlorkalk.        | Eisen-<br>chlorid. | Zink-<br>chlorid,<br>Jod,<br>Ammon. | Brom-<br>bromkal. |
|--------|------------------------------|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 11 Uhr | sehr<br>deutliche            | sehr<br>deutliche      | sehr<br>deutliche | geringe            | sehr<br>deutliche                   | sehr<br>deutliche |
| 12 „   | „                            | „                      | „                 | „                  | „                                   | „                 |
| 1 „    | „                            | „                      | „                 | deutliche          | „                                   | „                 |
| 3 „    | „                            | „                      | „                 | keine              | deutliche                           | „                 |
| 4 „    | geringe                      | deutliche              | geringe           | „                  | keine                               | deutliche         |
| 5 „    | „                            | „                      | „                 | „                  | „                                   | „                 |
| 6 „    | keine                        | „                      | sehr<br>geringe   | „                  | „                                   | „                 |
| 7 „    |                              |                        |                   |                    |                                     |                   |
| 8 „    | ergeben keinerlei Reactionen |                        |                   |                    |                                     |                   |
| 9 „    |                              |                        |                   |                    |                                     |                   |

Bei diesem Versuche war also entsprechend der grösseren eingenommenen Dosis die Ausscheidung auch um 1 Stunde später als in Versuch VIII vollzogen.

**Versuch X.** Um zu constatiren, ob das Resorcin wirklich an  $H_2SO_4$  gebunden im Harne erscheint, machte ich folgendes Experiment. Ich nahm auf nüch-ternen Magen 0,5 Grm. (Schering) in 20 Cctm. aq. dest.; 7 Minuten darauf spürte ich Blutan-drang zum Gesichte, etwas Benommenheit, beides ging bald vor-über. 5 Stunden später sind 285 Cctm. Urin, der voll-kommen normal ist, gelassen; dieser wird mit Chlor-barium so lange versetzt, bis eine Probe mit letzterem keine Fällung mehr giebt, der weisse unlösliche Nie-derschlag wird sorgfältigst durch mehrmaliges Filtriren entfernt, dann werden 50 Cctm. von dem nun  $H_2SO_4$ -freien Urine gleich ausgeschüttelt: es lässt sich aber kein Resorein nachweisen. Die übrigen 235 Cctm.

des abfiltrirten Harnes werden mit conc. reiner HCl gekocht, wobei der Harn fast schwarz wird und geringen weissen Bodensatz zeigt, der abfiltrirt wird und sowohl in Wasser als in Salzsäure unlöslich ist. Die nach dem Kochen abfiltrirte Flüssigkeit giebt nach der Ausschüttelung mit Essigäther in den Rückständen des letzteren mit allen Reagentien deutliche Färbungen, wie sie für Resorcin charakteristisch sind. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit zeigt bei Zusatz von Chlorbarium nun keinen Niederschlag mehr. Somit waren freies Resorcin und freie Schwefelsäure, die vordem im Urine nicht mehr zu finden gewesen waren, nach dem Kochen mit HCl wohl nachweisbar geworden, das Resorcin durch Schüttelungsmethode, die  $H_2SO_4$  durch Fällung mit Chlorbarium, das in der kochenden Flüssigkeit vorhanden war, als  $SO_4Ba$ , welches mit Soda geschmolzen in  $Na_2SO_4$  und  $BaCO_3$  übergeführt werden konnte.\*)

Es war also das eingenommene Gift als Resorcin-schwefelsäure im Harn ausgeschieden worden, die durch Kochen mit HCl in Res. und Schwefels. gespalten wurde.

#### e. Nachweis des Resorcin in Organen.

**Versuch XI.** Ein Kater, 4000 gr. schwer, erhält 2 Grm. in 20 Cctm. aq. dest. per Schlundsonde; 3 Min. darnach wird der Kopf durch Contraction der Nackenmuskeln nach hinten gezogen, das Thier wankt einen

\*) Anmerk.: Die Menge des  $SO_4Ba$  war zu gross, um von den normaler Weise im Harn vorkommenden Phenolschwefelsäuren herzustammen.

Augenblick u. stürzt dann auf die Seite: klonische Krämpfe der vier Extremitäten, Zähneklappern, schnarchende, stark beschleunigte Respiration und nach 18 Minuten Tod. Anderen Tages erweist sich bei der Sektion die Lunge hellroth, luftarm, mit wenigen Emphysemlasen am unteren, vorderen Rande; Niere und Milz dunkel, Leber stark bluthaltig; Magen mit Unrath stark gefüllt; in der Blase spärlicher heller Urin. Untersucht werden 1) Herz und Blut 2) Lunge 3) Milz 4) Magen 5) Dünndarm 6) Dickdarm 7) Blase 8) Niere 9) Leber 10) Muskel 11) Gehirn. Nachdem die Organe möglichst zerkleinert worden waren, wurden dieselben genau wie die Faeces in Versuch II behandelt. In Folgendem sind die Reactionen der Essigätherrückstände angegeben:

|                          | Fröhde.        | Vanadin-schwefels. | Chlor-kalk.    | Eisen-chlorid. | Zink-chlor., Jod, Ammon. | Brom-bromkalium. |
|--------------------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|--------------------------|------------------|
| Herz u. Blut             | deutliche      | deutliche          | sehr deutliche | geringe        | sehr deutliche           | sehr deutliche   |
| Lungen . . .             | sehr deutliche | sehr deutliche     | „              | keine          | geringe                  | deutliche        |
| Milz . . . . .           | geringe        | deutliche          | deutliche      | „              | „                        | „                |
| Magen . . . .            | deutliche      | sehr deutliche     | sehr deutliche | sehr deutliche | sehr deutliche           | sehr deutliche   |
| Dünndarm .               | „              | „                  | „              | keine          | deutliche                | deutliche        |
| Dickdarm . .             | „              | „                  | „              | „              | „                        | „                |
| Blase . . . . .          | keine          | keine              | keine          | „              | keine                    | keine            |
| Blase mit $H_2SO_4$ gek. | „              | „                  | „              | „              | „                        | „                |
| Niere . . . .            | deutliche      | deutliche          | sehr deutliche | „              | deutliche                | deutliche        |
| Leber . . . .            | sehr deutliche | sehr deutliche     | „              | sehr deutliche | sehr deutliche           | sehr deutliche   |
| Muskel . . .             | geringe        | „                  | „              | keine          | deutliche                | keine            |
| Gehirn . . .             | „              | deutliche          | geringe        | „              | geringe                  | deutliche        |

Bei verhältnissmässig grosser Vergiftungsdosis lässt sich das Resorcin demnach in fast allen Organen nachweisen; in vorstehendem Versuche zeigt sich nur die Blase mit ihrem geringen Inhalte giftfrei, wohl weil der Tod des Thieres zu früh eintrat, als dass bereits eine Ausscheidung von Seiten der Nieren hätte stattfinden können.

Nun interessirte mich die event. Möglichkeit, das Gift in den Organen nachzuweisen, falls der Tod nicht so schnell nach Einführung desselben erfolgt, weshalb ich folgenden Versuch machte.

**Versuch XII.** Derselbe Kater, 2300 Grm. schwer, der in Versuch II gebraucht war, erhält am 24/IV. 10 Uhr Vormittags 0,5 Grm. in 20 Cctm. aq. dest. per Schlundsonde. Nach 3 Minuten treten Unruhe, Fluchtversuche, Taumeln, Nackensteife bei nach hinten gezogenem Kopfe ein, 6 Minuten später fällt das Thier hin; klonische Krämpfe, beschleunigte, dazwischen schnarchende Respiration, zuweilen Zähneklappern. Um 3 Uhr Nachmittags haben die Krämpfe nachgelassen, jedoch besteht noch Gliederzittern; Geräusch scheint neue Krämpfe zu veranlassen. 3½ Uhr: Das Thier hebt auf Zuruf den Kopf, macht erfolglose Versuche sich aufzurichten, miaut dazwischen; 6½ Uhr: es vermag sich mühevoll aufzurichten, miaut lebhaft, springt an die Oeffnung im Kastendeckel. Am 25/IV. sitzt das Thier zusammengekauert, schreit kläglich bei Berührung, frisst und trinkt nichts. Um

11 Uhr war das Thier krepirt. In der Nacht hatte es 36 Cctm. Harn und 18 Grm. Faeces gelassen; in letzteren lässt sich, nachdem dieselben wiederum, wie in Versuch II beschrieben, behandelt waren, kein Resorcin nachweisen; in dem Harne jedoch, der schwarz, eiweissfrei und sauer reagirend ist, lassen sich nach Kochen mit  $H_2SO_4$  folgende Reactionen aus den Verdunstungsrückständen der Essigätherausschüttelung erzielen:

- mit Fröhde — sehr deutliche
- „ Vanadinschwefels. — sehr deutliche
- „ Chlorkalk — sehr deutliche
- „ Eisenchlorid — geringe
- „ Zinkchl., Jod., Ammon. — sehr deutliche
- „ Brombromkalium — sehr deutliche.

26/IV. Sektion. Lungen collabirt, zeigen Ekchymosen; Herz normal; Leber sehr gross und blutreich; Milz und Nieren blutreich; Magen mit wenig, hellbrauner, klebriger Flüssigkeit gefüllt, die Schleimhaut normal; Dünn- und Dickdarm mässig gefüllt; Blase prall gespannt von blaurother Flüssigkeit. Nachdem die Organe wiederum wie in Versuch XI behandelt worden, zeigen sich folgende Reactionen:

|              | Fröhde.   | Vanadin-<br>schwefels. | Chlor-<br>kalk.   | Eisen-<br>chlor. | Zink-<br>chlor.,<br>Jod,<br>Ammon. | Brom-<br>bromka-<br>lium. |
|--------------|-----------|------------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Herz u. Blut | keine     | keine                  | keine             | keine            | keine                              | keine                     |
| Lungen . .   | "         | "                      | "                 | "                | "                                  | "                         |
| Gehirn . .   | "         | "                      | "                 | "                | "                                  | "                         |
| Magen . .    | "         | "                      | "                 | "                | "                                  | "                         |
| Dünndarm .   | "         | "                      | "                 | "                | "                                  | "                         |
| Dickdarm .   | "         | "                      | "                 | "                | "                                  | "                         |
| Muskel . .   | "         | "                      | "                 | "                | "                                  | "                         |
| Leber . . .  | "         | "                      | "                 | "                | "                                  | "                         |
| Niere . . .  | geringe   | geringe                | deutliche         | "                | "                                  | "                         |
| Milz . . .   | keine     | keine                  | keine             | "                | "                                  | "                         |
| Blase . . .  | deutliche | sehr<br>deutliche      | sehr<br>deutliche | geringe          | sehr<br>deutliche                  | sehr<br>deutliche         |

Nun wiederholte ich bei der Leber, Milz, Niere und Blase die Ausschüttelung mit Essigäther, um alles freie Resorcin zu entfernen. Bei der Leber und Milz gaben dreimalige Ausschüttelungen keine Resultate, bei den Nieren war alles freie Resorcin nach der dritten und bei der Blase nach der vierten Ausschüttelung entfernt. Nachdem nun noch etwaige Essigäthertheile durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt waren, kochte ich alle vier Organextracte mit  $H_2SO_4$ , und schüttelte wieder mit Petroläther, darauf mit Essigäther, natürlich sauer, aus, wobei die Verdunstungsrückstände des letzteren an Reactionen ergaben:

|             | Fröhde.           | Vanadin-<br>schwefels. | Chlor-<br>kalk.   | Eisen-<br>chlor. | Zink-<br>chlor.,<br>Jod,<br>Ammon. | Brom-<br>bromka-<br>lium. |
|-------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Leber . . . | geringe           | deutliche              | geringe           | keine            | keine                              | deutliche                 |
| Niere . . . | keine             | keine                  | keine             | "                | "                                  | keine                     |
| Milz . . .  | "                 | "                      | "                 | "                | "                                  | "                         |
| Blase . . . | sehr<br>deutliche | sehr<br>deutliche      | sehr<br>deutliche | "                | "                                  | sehr<br>deutliche         |

Hier hatte der Körper also Zeit gehabt, fast die ganze Menge des Giftes durch die Nieren auszuscheiden, und zwar finden wir dasselbe in der Blase, hauptsächlich wohl in ihrem Inhalte, sowohl an  $H_2SO_4$  gebunden als auch frei wieder, wodurch wir an das Resultat von Versuch III erinnert werden.

**Versuch XIII.** Mit meinem eigenen normalen Urine machte ich den Versuch, ob etwa Resorcin darin nachzuweisen wäre, da unter normalen Verhältnissen Phenole bei der Pankreasverdauung gebildet werden und dann an  $H_2SO_4$  gebunden im Harne erscheinen sollen. Nachgewiesen ist solches vom Brenzcatechin, welches Müller und Ebstein einmal im Kindesharne fanden. Mir gelang es jedoch bei diesem Versuche nicht Resorcin im Harne nachzuweisen.

**Versuch XIV und XV.** Da das Resorcin aus dem Galbanum künstlich dargestellt werden kann, so wäre es auch möglich, dass, nach Einführung desselben in den Organismus, dieser aus dem Harze das Resorcin bildete; um dieser Frage näher zu treten, gab ich einer Katze Galbanum in Emulsion per Schlund-

sonde in einer Menge von 1 Grm.; der darauf gelassene Harn, auf Resorcin ebenso wie in meinen bisherigen Versuchen untersucht, gab vor dem Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keinerlei Resultate; nachdem der Urin jedoch gekocht war, erhielt ich nach erfolgter Verdunstung der Essigätherausschüttelung wohl Färbungen mit einzelnen Reagentien, ohne dass dieselben aber für das Vorhandensein von Resorcin genügend überzeugend gewesen wären. Genau ebenso ging es mir bei einem folgenden Versuche nach Eingabe der doppelten Menge des Harzes, so dass ich mich über die Möglichkeit der Resorcinbildung aus dem Galbanum im Organismus nur sehr reservirt bejahend aussprechen kann.

## Resumé.

Nach Einführung von Resorcin in den thierischen Organismus, sei es per os oder subcutan, lässt sich dasselbe auch bei relativ geringer Menge durch die Dragendorffsche Methode in dem Harne resp. in den Organen nachweisen.

Im Harne erscheint dasselbe als Resorcin- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; nur bei Einführung grösserer Mengen tritt es zum Theile auch frei im Urine auf. Durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit  $\text{HCl}$  wird es aus seiner Verbindung frei gemacht.

Mit dem Koth wird das Resorcin nicht ausgeschieden; es ist aber bei Vergiftungsfällen in allen Organen nachweisbar, und zwar in der Leber und Blase zum Theil als freies, zum Theil als an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebundenes Gift.

Sicherstes Reagens für Resorcin ist verdünnte Chlorkalklösung; zur Isolirung des Giftes aus dem Untersuchungsobjecte ist Essigäther zu empfehlen.

Endlich scheint beim Menschen die Ausscheidung in 6—7 Stunden beendet, jedoch auch abhängig von der eingeführten Menge zu sein.

## Brenzcatechin.

Brenzcatechin wurde 1839 von Reinsch bei der Destillation des Catechugummi entdeckt, auch ist es in den grünen Blättern der *Ampelopsis hederacea* von v. Gorup-Besanez und von Wiesner in Extracten verschiedener Gummibäume Australiens (*Eucalyptus*arten) nachgewiesen. In grösserer Menge entsteht es bei der trockenen Destillation des Catechin. Das sublimirte Brenzcatechin bildet weisse, glänzende, wie Benzoesäure aussehende, bitter schmeckende, schwach riechende Blättchen, die nach Naumann dem rhombischen System angehören. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Im trockenen Zustande verändert es sich nicht an der Luft, in wässriger Lösung aber färbt es sich nach und nach röthlich. Eine technische Verwendung hat das Brenzcatechin bis jetzt nicht gefunden; vorgeschlagen ist es als Ersatz der Pyrogallussäure in der Photographie<sup>1)</sup>.

1) Fehling, Handwörterbuch der Chemie.

Als constanter Bestandtheil wurde es von Baumann<sup>1)</sup> und Baumann und Herter<sup>2)</sup> im Pferdeharne gefunden, Müller und Ebstein<sup>3)</sup> konnten es einmal im Harne eines viermonatlichen Kindes nachweisen. Von mehreren Autoren, wie Preusse<sup>4)</sup>, Baumann und Herter<sup>5)</sup>, wurde festgestellt, dass es im Körper unter dem Einflusse vegetabilischer Nahrung gebildet wird. Es soll nach Baumann und Herter<sup>6)</sup> ebenso wie Resorcin als eine gepaarte Aetherschwefelsäure im Harne erscheinen. Was die toxischen Eigenschaften des Brenzcatechin anlangt, so stellt sie Brieger<sup>7)</sup> qualitativ denen der Carbolsäure gleich, dem Grade nach aber über Hydrochinon und Resorcin.

Bei meinen Untersuchungen über das Brenzcatechin verfolgte ich denselben Zweck wie bei denen über das Resorcin, und sind alle Manipulationen ganz ebenso vorgenommen, wie beim letzteren beschrieben.

Bezogen hatte ich alles Brenzcatechin von E. Merk in Darmstadt.

### Reactionen des Brenzcatechin.

1. Fröhde's Reagens giebt bei einem Rückstande von 0,005 Grm. einen blaugrünen Farbenton (14 k), mit

- |    |                                  |                   |
|----|----------------------------------|-------------------|
| 1) | Zeitschrift für physiol. Chemie. | Bd. I pag. 60.    |
| 2) | " " " "                          | Bd. I pag. 244.   |
| 3) | Virchows Archiv.                 | Bd. 62 pag. 177.  |
| 4) | Zeitschrift für physiol. Chemie. | Bd. II pag. 329.  |
| 5) | " " " "                          | Bd. I pag. 60.    |
| 6) | " " " "                          | Bd. I pag. 244.   |
| 7) | " " " "                          | Bd. III pag. 134. |



violetten und blauen Streifen untermischt. Noch bei 0,00005 Grm. tritt die Grünfärbung ein.

2. Vanadinschwefels. I (1 Theil Ammonvanadinat auf 100 Theile Schwefelsäuremonohydrat) giebt eine blaugrüne Färbung (17 g V) die noch bei 0,0001 Grm. eintritt.

3. Vanadinschwefels. II (1 Theil Ammonvanadinat auf 200 Theile Schwefelsäurebihydrat) giebt grünblaue Färbung (17 k) noch bei 0,0001 Grm.

4. Eisenchlorid giebt einen blaugrünen Farbenton (16 d), der bei Zusatz von Ammoniak kirschroth, blau u. violett wird; die Reaction tritt noch bei 0,0001 Grm. ein.

5. Chlorkalk in verdünnter wässriger Lösung giebt blaugrün (16 h).

6. Chlorwasser löst den Rückstand gelb auf und wird bei Zusatz von Ammoniak vorübergehend grün.

Als am besten geeignet zur Aufnahme des Brenzcatechin bei der Schüttelung aus dem Untersuchungs-objecte zeigte sich auch hier der Essigäther; Petroläther und Chloroform nehmen nichts auf, Benzin nur Spuren. Festgesetzt wurde die Brauchbarkeit der Ausschüttelungsflüssigkeiten aus angesäuertem Wasser, genau so wie bei dem Resorcin. Die folgenden Versuche wurden nun ebenfalls derart gemacht, dass erst mit Petroläther zur Reinigung und nachfolgend mit Essigäther die auf Brenzcatechin zu untersuchende Flüssigkeit sauer ausgeschüttelt wurde, die Verdunstungsrückstände beider Aetherarten aber auf genannte Substanz geprüft wurden.

#### a. Nachweis im Harn.

4 Portionen von je 100 Cctm. normalen Harnes werden mit Brenzcatechin aus alkoholischer Lösung versetzt. Es erhält Portion I 0,005 Grm., Portion II 0,001 Grm., Portion III 0,0005 Grm., Portion IV bleibt ohne Zusatz. Nach Ansäuerung mit  $H_2SO_4$  erfolgen erst Ausschüttelungen mit Petroläther, darnach mit Essigäther; die Rückstände des letzteren ergeben folgende Reactionen:

|                          | Portion I.  | Portion II. | Portion III. | Portion IV. |
|--------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Fröhde . . . . .         | sehr deutl. | sehr deutl. | sehr deutl.  | keine       |
| Vanadinschwefels. I . .  | "           | "           | "            | "           |
| " " II . .               | "           | "           | "            | "           |
| Chlorkalk . . . . .      | "           | "           | "            | "           |
| Chlorwasser . . . . .    | —           | "           | geringe      | "           |
| Nach Zusatz von Ammoniak | —           | "           | "            | "           |
| Eisenchlorid . . . . .   | sehr deutl. | "           | sehr deutl.  | "           |
| Nach Zusatz von Ammoniak | "           | "           | "            | "           |

#### b. Nachweis im Blute.

Je 100 Cctm. frischen Rinderblutes in 4 Portionen, mit  $H_2SO_4$  angesäuert, erhalten folgendermassen vertheilte Zusätze von Brenzcatechin:

Portion I 0,01 Grm., Portion II 0,005 Grm., Portion III 0,001 Grm., Portion IV nihil. Die Behandlung aller 4 Portionen ist genau wie im entsprechenden Versuche beim Resorcin. Die Essigäther-rückstände zeigen an Reactionen:

|                         | Portion I.  | Portion II. | Portion III. | Portion IV. |
|-------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Fröhde . . . . .        | sehr deutl. | sehr deutl. | geringe      | siehe *     |
| Vanadinschwefels. I . . | "           | "           | "            | keine       |
| " " II . .              | "           | "           | deutliche    | "           |
| Chlorkalk . . . . .     | "           | "           | "            | "           |
| Chlorwasser . . . . .   | "           | "           | undeutl.     | "           |
| " + Ammoniak            | "           | "           | "            | "           |
| Eisenchlorid . . . . .  | "           | "           | deutliche    | "           |
| " + Ammoniak            | "           | "           | keine        | "           |

\*Anmerkung: In der IV. Portion, die zur Controle ohne Zusatz geblieben war, gab in dem Rückstande der Petrolätherausschüttelung nur Fröhde nach längerem Stehen eine grüne Randfärbung. Bei der deshalb vorgenommenen Wiederholung von Versuch III und IV zeigt sich dasselbe, die Reaction tritt aber sehr langsam auf und erscheint ebenso bei einer Petrolätherausschüttelung mit Resorcinlösung, ja auch bei dem Petrolätherrückstande aus reinem, eiweissfreiem, sauer reagirendem Harne, nicht aber, wenn reiner Petroläther auf dem Uhrsälchen verdunstet ist. Da die Reaction durch ihr langsames Eintreten hinlänglich von der desselben Reagens bei den Essigätherrückständen mit Brenzcatechin unterschieden ist, so verliert letztere ihren Werth nicht. Hervorgerufen ist die fragliche Färbung wohl durch fremde Körper, die der Petroläther aus dem Untersuchungsobjecte aufgenommen hatte, und denen das so überaus vielseitig empfindliche Reagens seine Veränderung dankte.

#### c. Nachweis im Speisebrei.

Als solcher wurde ein künstliches Gemenge, wie beim entsprechenden Resorcinversuch beschrieben, benutzt und auch wie dort behandelt.

Portion I erhielt 0,01 Grm. Brenzcatechin als Zusatz

" II " 0,005 " " "

" III " 0,001 " " "

" IV blieb zur Controle zusatzfrei.

Die Essigätherrückstände ergaben folgende Reactionen:

|                         | Portion I.  | Portion II. | Portion III. | Portion IV. |
|-------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Fröhde . . . . .        | sehr deutl. | sehr deutl. | sehr deutl.  | —           |
| Vanadinschwefels. I . . | "           | "           | "            | keine       |
| " " II . .              | "           | "           | "            | "           |
| Chlorkalk . . . . .     | "           | geringe     | keine        | "           |
| Chlorwasser . . . . .   | "           | sehr deutl. | deutliche    | "           |
| " + Ammoniak            | "           | "           | geringe      | "           |
| Eisenchlorid . . . . .  | "           | "           | sehr deutl.  | "           |
| " + Ammoniak            | "           | "           | "            | "           |

Fröhde zeigte in Portion IV eine grüne Randzone beim Stehen, die nicht auf Brenzcatechin Bezug hatte. Bei allen vier Portionen zeigen die Petrolätherrückstände nur mit Fröhde nach längerem Stehen eine grüne Randfärbung auf dem Uhrsälchen.

#### d. Nachweis des Brenzcatechin nach Einführung desselben in den thierischen Organismus.

Versuch I. Bei einem Hunde von 6730 Grm. Gewicht überzeugte ich mich, dass 0,05 Grm. per Schlundsonde dem Thiere beigebracht, keinerlei Veränderungen am Thiere verursachten. Der Urin konnte nicht untersucht werden.

**Versuch II.** Eine Katze, von 3370 Grm. Gewicht, erhält 0,05 Grm. per Schlundsonde; der 6 Stunden darauf gelassene Harn (90 Cctm.), klar, sauer, eiweissfrei, giebt in der Petrolätherausschüttelung nur mit Fröhde eine grüne Randfärbung, bei der nachfolgenden Essigätherausschüttelung ist in den Rückständen mit keinem Reagens eine charakteristische Färbung zu erzielen. Nachdem nun der bereits einmal ausgeschüttelte Harn mit  $H_2SO_4$  gekocht, dann wieder erst mit Petroläther und nachfolgend Essigäther geschüttelt, letzterer verdunstet ist, ergeben die Rückstände

- mit Fröhde — geringe Reaction
- „ Vanadinschwefels. I — geringe Reaction
- „ Vanadinschwefels. II — keine Reaction
- „ Chlorkalk — „ „
- „ Chlorwasser — „ „
- „ „ + Ammoniak „ „
- „ Eisenchlorid — sehr deutliche Reaction
- „ „ + Ammoniak sehr deutl. React.

Das Brenzcatechin ist also an  $H_2SO_4$  gebunden im Harne erschienen, analog dem Verhalten des Resorcin.

**Versuch III.** Ein Hund, 7750 Grm. schwer, erhielt per Schlundsonde 0,1 Grm. Der nach 6 Stunden gelassene, normale Harn giebt weder vor noch nach dem Kochen mit  $H_2SO_4$  irgend eine Reaction für Brenzcatechin.

**Versuch IV.** Derselbe Hund erhält 20 Tage später 0,1 Grm., wieder per Schlundsonde; ohne vorher-

gegangene Veränderung in seinem Benehmen hat er Abends 360 Cctm. hellbraunen, normalen Harnes gelassen, der nach dem Kochen mit  $H_2SO_4$  in den Rückständen der Essigätherausschüttelung nach der Verdunstung des letzteren ergibt:

- mit Vanadinschwefels. I — sehr deutliche React.
- „ Chlorkalk — geringe Reaction
- „ Chlorwasser — keine Reaction
- „ „ + Ammoniak — geringe React.
- „ Eisenchlorid — sehr deutliche Reaction
- „ „ + Ammoniak — deutliche React.

Der folgende Urin, 320 Cctm., war ebenfalls normal; nach der gleichen Behandlung, wie bei dem vorigen, wurde erzielt mit Fröhde keine taugliche Reaction

- mit Vanadinschwefels. I — deutliche Reaction
- „ Vanadinschwefels. II — keine Reaction
- „ Chlorkalk — keine Reaction
- „ Chlorwasser — keine Reaction
- „ „ + Ammoniak keine Reaction
- „ Eisenchlorid — sehr deutliche Reaction
- „ „ + Ammoniak sehr deutl. React.

**Versuch V.** Die Katze von Versuch II erhielt 0,1 Grm. per Schlundsonde. Nach 4 Minuten tritt Unruhe ein, geringes Taumeln, Zucken im Körper, Augenblinzeln. Nach einer halben Stunde hat sich das Thier erholt. Anderen Tages hat sie 100 Cctm. hellgelben, klaren Harnes gelassen, der eiweissfrei ist und sauer reagirt. Nachdem derselbe mit  $H_2SO_4$  gekocht ist, zeigt

Fröhde — geringe Reaction

Vanadinschwefels. I — keine Reaction

Vanadinschwefels. II — keine Reaction

Chlorkalk — keine Reaction

Chlorwasser — keine Reaction

„ + Ammoniak — keine Reaction

Eisenchlorid — sehr deutliche Reaction

„ + Ammoniak — sehr deutl. React.

**Versuch VI.** Der Hund von Versuch V erhält 0,2 Grm. wieder in 20 Cctm. aqua dest. per Schlundsonde. Er scheint nach 8 Minuten etwas benommen; hebt häufig in sitzender Stellung bei tief gesenktem Kopfe die Vorderpfoten, legt sich aber bald zum Schlafen nieder. Abends hat er 125 Cctm. Urin gelassen, der in 2 Tagen etwas dunkler geworden ist. Nachdem der Harn, der frei von Eiweiss ist und saure Reaction besitzt, mit  $H_2SO_4$  gekocht ist, erhielt ich mit:

Fröhde — sehr deutliche Reaction

Vanadinschwefels. I — sehr deutliche Reaction

Vanadinschwefels. II — sehr deutliche Reaction

Chlorkalk — sehr deutliche Reaction

Chlorwasser — geringe Reaction

„ + Ammoniak — geringe Reaction

Eisenchlorid — sehr deutliche Reaction

„ + Ammoniak — sehr deutl. React.

Am Tage nach der Eingabe waren wieder 405 Cctm. normalen Harnes, wie der vorige, gelassen; nach dem Kochen mit  $H_2SO_4$  ergiebt in den Verdunstungsrückständen der Essigätherausschüttelung:

Fröhde — sehr deutliche Reaction

Vanadinschwefels. I — sehr deutliche Reaction

Vanadinschwefels. II — sehr deutliche Reaction

Chlorkalk — sehr deutliche Reaction

Chlorwasser — keine Reaction

„ + Ammoniak — keine Reaction

Eisenchlorid — sehr deutliche Reaction

„ + Ammoniak — sehr deutl. React.

**Versuch VII.** Die Katze von Versuch II erhält am 26/V. 0,1 Grm. in 20 Cctm. aqua; nach 12 Min. tritt Blinzeln ein, die Reflexe scheinen erhöht zu sein, da das Thier bei Geräusch zusammenfährt. Das Blinzeln und die Unruhe sind geringer als im Versuch V. Nach 36 Stunden hat sie 75 Cctm. normalen Harnes gelassen, der mit  $H_2SO_4$  gekocht und dann ausgeschüttelt, keine einzige brauchbare Reaction giebt. Am 28/V. sind wieder 135 Cctm. normalen Harnes gelassen, die nach gleicher Behandlung ergaben:

Fröhde — sehr geringe Reaction

Vanadinschwefels. I — spurenweise Reaction

Vanadinschwefels. II — geringe Reaction

Chlorkalk — geringe Reaction

Chlorwasser — keine Reaction

„ + Ammoniak — keine Reaction

Eisenchlorid — deutliche Reaction

„ + Ammoniak — keine Reaction.

**Versuch VIII.** Dieselbe Katze erhält am 28/V. 0,2 Grm. in 20 Cctm. aq. 3 Minuten darauf treten der

Reihe nach auf: Blinzeln, Zucken des ganzen Körpers, Ohrenschrütteln, beschleunigte Respiration, Fluchtversuche, Taumeln, Heben der Vorderpfoten; 10 Minuten nach Einführung des Giftes in den Magen legt sie sich nieder, nachdem sie die Nase stets an die Luftlöcher des Kastens zu bringen gesucht hat, als fehlte ihr frische Luft; eine Stunde später hat das Thier sich bedeutend erholt, liegt ruhig zusammengekauert, das Zucken ist bedeutend schwächer, Respiration normal, Reflexe erhöht; nach 2 1/2 Stunden hat das Thier sich vollkommen erholt. Am 29/V. sind 40 Cctm. dunkel-gelben, normalen Urines gelassen, der erst mit Petroläther und nachfolgend mit Essigäther geschüttelt wird, nach vorausgegangener Ansäuerung mit HCl. Die Verdunstungsrückstände des Essigäthers geben keinerlei Reaction. Hiernach wird zum Harne Chlorbarium gesetzt, um alle  $H_2SO_4$  zu fällen. Der erzielte Niederschlag wird abfiltrirt, der Harn wird darauf wieder mit Essigäther ausgeschüttelt, die Verdunstungsrückstände geben aber wieder keine Reactionen. Nun wird der Harn, nachdem der darin eventuell restirende Essigäther auf dem Wasserbade verdunstet, mit HCl gekocht, wobei sich wieder ein geringer weisser Niederschlag bildet, der in aqua und HCl unlöslich ist; dieser ist wohl beim Kochen aus der von dem Brenzcatechin frei gewordenen  $H_2SO_4$  und dem überschüssigen Chlorbarium gebildet worden; nachdem er abfiltrirt ist, wird die gekochte Flüssigkeit wieder ausgeschüttelt und giebt:

- mit Fröhde — geringe Reaction
- „ Vanadinschwefels. I — keine Reaction
- „ Vanadinschwefels. II. — deutliche Reaction
- „ Chlorkalk — keine Reaction
- „ Chlorwasser — keine Reaction
- „ „ + Ammoniak — keine React.
- „ Eisenchlorid — deutliche Reaction
- „ „ + Ammoniak — keine React.

Nun giebt die gekochte Flüssigkeit bei Zusatz von Chlorbarium keinen Niederschlag mehr, da alle  $H_2SO_4$  entfernt worden war.

Am 30/V. sind wieder 27 Cctm. normalen Harnes gelassen, die, nach Kochen mit HCl ausgeschüttelt, geben:

- mit Fröhde — deutliche Reaction
  - „ Vanadinschwefels. I — geringe Reaction
  - „ Vanadinschwefels. II — geringe Reaction
  - „ Chlorkalk — keine Reaction
  - „ Chlorwasser — keine Reaction
  - „ „ + Ammoniak — keine React.
  - „ Eisenchlorid — geringe Reaction
  - „ „ + Ammoniak — keine React.
- 25 Grm. Faeces wurden genau so, wie beim Resorcin angegeben, behandelt und gaben weder in den Ausschüttelungen vor dem Kochen mit HCl, noch in denen nach demselben irgend welche Reactionen.

**Versuch IX.** Dieselbe Katze erhält 10 Cgrm. in 10% Lösung subcutan; das Thier zeigt keine Verän-

derung im Benehmen. Am folgenden Tage sind 46 Cctm. normalen Urines gelassen, in dem sich weder vor dem Kochen mit HCl, noch nach demselben durch Ausschüttelung das Gift nachweisen lässt.

**Versuch X.** Ich nahm selbst am 29/V. Morgens 10 $\frac{1}{2}$  Uhr auf nüchternen Magen 0,2 Gr. in 20 Cctm. aq. dest. Keinerlei Symptome. Von Stunde zu Stunde untersuchte ich meinen Urin, indem ich ihn mit HCl. kochte, dann erst mit Petroläther und darauf mit Essigäther sauer schüttelte und letzteren auf Uhrschildchen verdunsten liess. Immer war der Harn klar, gelb, eiweissfrei, sauer reagirend und wurde nach dem Kochen dunkel braun-roth. Es ergaben sich folgende Reactionen:

|                      | Fröhde.                            | Vanadin-schwefels. I. | Vanadin-schwefels. II. | Chlor-kalk. | Chlor-wasser. | Ammoniak. | Eisen-chlorid. | Ammoniak.   |
|----------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------|-------------|---------------|-----------|----------------|-------------|
| 11 $\frac{1}{2}$ Uhr | sehr deutl.                        | sehr deutl.           | sehr deutl.            | deutliche   | keine         | deutliche | sehr deutl.    | sehr deutl. |
| 12 $\frac{1}{2}$ "   | "                                  | "                     | "                      | spurenw.    | "             | "         | "              | "           |
| 1 $\frac{1}{2}$ "    | deutliche                          | deutliche             | deutliche              | "           | "             | geringe   | deutliche      | deutliche   |
| 2 $\frac{1}{2}$ "    | geringe                            | geringe               | geringe                | keine       | "             | keine     | "              | geringe     |
| 3 $\frac{1}{2}$ "    | keine                              | keine                 | spurenw.               | "           | "             | "         | "              | "           |
| 4 $\frac{3}{4}$ "    | } ergeben keinerlei Reaction mehr. |                       |                        |             |               |           |                |             |
| 5 $\frac{1}{2}$ "    |                                    |                       |                        |             |               |           |                |             |

e. Versuch, in den Organen das Gift nachzuweisen.

**Versuch XI.** Eine Katze von 4000 Grm. erhält am 20/V. 1 Grm. in 20 Cctm. aq. dest. per Schlundsonde;

es treten auf: nach 3 Minuten beschleunigte Respiration, Krämpfe; nach 5 Minuten fällt sie auf die Seite; Zucken des Körpers, Nackenstarre, Maulsperre; nach 12 Minuten erscheint das Thier ruhiger, nach 18 Minuten sind die Krämpfe viel stärker als vorher wieder-gekehrt; 25 Minuten: das Thier ist wieder ruhiger; 30 Minuten: heftiges Zähneklappern, Schaum vor dem Maule, Zittern, der Schaum vor dem Maule wird blutig; 55 Minuten: Tod. Während der Krämpfe sind 30 Cctm. Harn gelassen, der sauer und eiweissfrei, aber ganz weisslich trübe ist, nach einmaligem Filtriren wenig klarer und nach 3 Tage langem Stehen unverändert ist; nachdem er nun zum zweiten Male filtrirt worden, ist er klar. Nach Ausschüttelung ist keine Reaction vorhanden, beim darauf folgenden Kochen mit HCl ging der Harn bis auf einen kleinen Rest verloren, in dem aber kein Brenzcatechin nachgewiesen werden konnte. 40 Grm. Faeces, die ebenfalls während der Krämpfe vom Thiere ausgestossen waren, geben weder ungekocht noch mit HCl. gekocht, nach gleicher Behandlung wie beim Resorcin irgend eine Reaction. Bei der Sektion zeigen sich Ekchymosen an den collo-birten Lungen, der Magen ist mit Gas und Speiseresten gefüllt, die Leber sehr gross und blutreich; theerartiges Blut; in der Blase wenige Tropfen trüben, weisslichen Harnes. Die Organe werden genau so wie bei den Resorcinvergiftungen behandelt und ergeben folgende Reactionen:

|              | Fröhde.     | Vanadin-<br>schwefels. I. | Vanadin-<br>schwefels. II. | Chlorkalk.  | Chlorwasser. | + Ammoniak. | Eisenchlorid. | + Ammoniak. |
|--------------|-------------|---------------------------|----------------------------|-------------|--------------|-------------|---------------|-------------|
| Gehirn . . . | geringe     | geringe                   | deutliche                  | deutliche   | keine        | deutliche   | deutliche     | spurenweise |
| Muskel . . . | spurenw.    | keine                     | "                          | "           | "            | "           | "             | keine       |
| Lunge . . .  | keine       | "                         | spurenweise                | spurenweise | "            | "           | sehr deutl.   | "           |
| Herz u. Blut | geringe     | "                         | "                          | keine       | "            | spurenweise | geringe       | "           |
| Niere . . .  | sehr deutl. | sehr deutl.               | sehr deutl.                | deutliche   | "            | geringe     | sehr deutl.   | deutliche   |
| Milz . . .   | keine       | keine                     | keine                      | keine       | "            | keine       | geringe       | keine       |
| Dünndarm     | "           | "                         | "                          | "           | "            | "           | keine         | "           |
| Blase . . .  | "           | "                         | "                          | "           | "            | "           | "             | "           |
| Magen . . .  | sehr deutl. | sehr deutl.               | sehr deutl.                | sehr deutl. | geringe      | sehr deutl. | sehr deutl.   | sehr deutl. |
| Dickdarm .   | geringe     | geringe                   | geringe                    | keine       | keine        | geringe     | deutliche     | geringe     |
| Leber . . .  | sehr deutl. | sehr deutl.               | sehr deutl.                | sehr deutl. | "            | "           | sehr deutl.   | sehr deutl. |

Die Extracte der Blase, des Muskels, des Herzens und Blutes, der Nieren werden, nachdem durch nochmaliges Schütteln mit Essigäther alles freie Brenzcatechin entfernt worden, mit HCl gekocht und zeigen, wieder ausgeschüttelt, folgende Reactionen:

|               | Fröhde.        | Vanadin-<br>schwefels.<br>I. | Vanadin-<br>schwefels.<br>II. | Chlor-<br>kalk. | Chlor-<br>wasser. | + Ammo-<br>niak. | Eisen-<br>chlorid. | + Ammo-<br>niak. |
|---------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------------|------------------|
| Blase . . . . | keine          | keine                        | keine                         | keine           | keine             | keine            | keine              | keine            |
| Muskel . . .  | "              | "                            | "                             | "               | "                 | "                | "                  | "                |
| Herz u. Blut  | "              | "                            | "                             | "               | "                 | "                | spu-<br>renw.      | "                |
| Leber . . . . | "              | "                            | "                             | "               | "                 | "                | deut-<br>liche     | "                |
| Nieren . . .  | deut-<br>liche | nicht<br>brauch-<br>bare     | gerin-<br>ge                  | "               | "                 | "                | "                  | "                |

## Resumé.

Selbst nach Einführung relativ geringer Mengen von Brenzcatechin in den Organismus — sei es per os oder subcutan — lässt sich dasselbe durch die Dragendorff'sche Methode im Harne, resp. in den Organen nachweisen.

Im Harne erscheint dasselbe als Brenzcatechinschwefelsäure, wird aber durch Kochen mit HCl oder  $H_2SO_4$  wieder in Brenzcatechin und  $H_2SO_4$  zerlegt.

Mit dem Koth wird kein Brenzcatechin ausgeschieden.

In Vergiftungsfällen lässt sich das Gift fast in allen Organen nachweisen.

Als sicherstes Reagens ist Eisenchloridlösung, zur Isolirung des Giftes aus dem Untersuchungsobjecte aber Essigäther zu empfehlen. In circa 5 Stunden scheidet der Mensch bei einer Dosis von 0,2 Grm. das eingenommene Brenzcatechin aus.

---

## Thesen.

---

1. Es giebt keine Indication für die Anwendung des Brenzcatechin in der Medicin.
  2. Reactionen, die mit Fröhde's Reagens erzielt werden, müssen mit grosser Vorsicht aufgenommen werden.
  3. Sanitätsweine dürfen weder geschwefelt noch gypst werden.
  4. Sanitätsweine sollten nur aus der Apotheke bei Angabe des Alkoholgehaltes bezogen werden.
  5. Hydrocele des Samenstranges erfordert stets eine Radicaloperation.
  6. Bei perniciöser Anaemie soll stets auf Darmparasiten gefahndet werden.
-