

471. E. Baumann und E. Herter: Ueber das Verhalten der Phenole im Thierkörper.

Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institut zu Strassburg i. E.
(Eingegangen am 27. November.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem der eine von uns festgesetzt hatte, dass in den Thierkörper eingeführtes Phenol mehr oder weniger vollständig zu phenolschwefelsaurem Salz umgewandelt und als solches im Harn ausgeschieden wird, war es von Interesse, zu ermitteln, ob die grosse Zahl der Hydroxylderivate des Benzols ein analoges Verhalten im Organismus zeigt.

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche ergaben, dass käufliches Kresol ebenso wie das aus Pferdeharn gewonnene sich dem Phenol durchaus ähnlich verhalten: in einem gewissen Verhältnisse zur Menge der in den Thierkörper eingebrachten Kresole nimmt die in Form von Sulfaten im Harn ausgeschiedene Schwefelsäure ab und verschwindet eventuell ganz, während die Menge der gepaarten Schwefelsäure entsprechend vermehrt wird. Dass in diesem Falle die im Harn auftretende gepaarte Schwefelsäure wirklich Kresolschwefelsäure ist, wurde durch folgenden Versuch constatirt. Einem Hunde wurden ca. 10 Gramm aus Pferdeharn gewonnenes Kresol (Städeler's Taurylsäure), in verdünntem Weingeist gelöst, innerhalb mehrerer Tage in kleinen Portionen auf die Haut gebracht. Der während dieser Zeit von dem Thiere entleerte Urin wurde nach der Methode¹⁾ verarbeitet, nach welcher das phenylschwefelsaure Kalium aus Menschenharn gewonnen wird. Dabei wurden mehrere Gramm kresolschwefelsaures Kalium erhalten, das sich in nichts von dem aus Pferdeharn dargestellten Salze unterschied.

Auch mehrfach substituirte Phenole, in welchen verschiedene Kohlenwasserstoffreste an die Stelle von Wasserstoffatomen getreten sind, zeigen dasselbe Verhalten im Organismus wie das Phenol selbst. Einem Kaninchen, dessen Harn bei Fütterung mit Kohlblättern in 100 Ccm. 0,896 Gr. BaSO_4 aus Sulfaten und 0,036 aus gepaarten Verbindungen geliefert hatte, wurden 2 Gr. Thymol in den Magen eingeführt. 100 Ccm. des darauf entleerten Harnes gaben 0,458 Gr. BaSO_4 aus Sulfaten und 0,442 aus gepaarten Schwefelsäuren. Am anderen Tage erhielt das Thier noch 3 Gr. Thymol. 100 Ccm. Harn gaben jetzt 0,283 Gr. BaSO_4 aus schwefelsauren Salzen und 0,480 aus gepaarten Verbindungen.

Die Aetherschwefelsäuren dieser substituirten Phenole sind noch leichter zersetzlich als die Phenylschwefelsäure. Ihre trockenen Salze zerlegen sich allmählig an der Luft.

¹⁾ Pflüger's Archiv, XIII. p. 294.

Die Bihydroxylderivate des Benzols und seiner Homologen bilden ebenfalls gepaarte Schwefelsäuren im Organismus. Durch Einführung grösserer Mengen von Resorcin¹⁾ konnten die schwefelsauren Salze im Hundeharn zum Verschwinden gebracht werden.

Ganz anders hingegen verhalten sich die Phenole, in denen Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen ersetzt sind (aromatische Oxyssäuren, sowie überhaupt die Phenolverbindungen, welche durch Eintritt irgend welcher Atomgruppen den Charakter einer Säure erhalten haben. Hierbei ist zu bemerken, dass es keinen Unterschied macht, ob die Säuren in freiem Zustand oder in Form von Salzen eingeführt werden.

Ein Versuch mit Salicylsäure wurde am Menschen angestellt. Bei genau gleicher gemischter Kost wurde 4 Tage hintereinander die Menge der in je 24 Stunden mit dem Harn entleerten Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden ausgeschieden:

	a) in Form von Salzen	b) in gepaarten Verbindungen
1. Tag:	3.5028 $\text{H}_2 \text{SO}_3$	0.2782 $\text{H}_2 \text{SO}_4$
2. -	3.4857 -	0.2695 -
3. -	4.1193 -	0.3621 -
4. -	3.5494 -	0.3186 -

Am dritten Tage waren 7.8 Gr. Salicylsäure eingenommen worden. Wie obige Zahlen lehren, wurde dadurch keine wesentliche Aenderung in dem Verhältnisse der in beiden Formen ausgeschiedenen Schwefelsäuremengen bewirkt.

Mit Tannin und Gallussäure angestellte Versuche ergaben dasselbe Resultat. Ebenso verursacht paraphenolsulfosaures Kalium durchaus keine Zunahme der gepaarten Schwefelsäure.

Um festzustellen, ob das abweichende Verhalten dieser Phenolverbindungen wirklich durch den sauren Charakter derselben bedingt ist führten wir Fütterungsversuche mit Salicylamid und Gaultheriaöl aus, und es zeigte sich in der That, dass, wenn den substituirten Phenolen die Eigenschaft einer Säure genommen ist, im Thierkörper eine Paarung derselben mit Schwefelsäure wie beim Phenol stattfindet.

Wir werden durch Ausdehnung unserer Versuche auf eine grössere Anzahl von substituirten Phenolverbindungen die Grenzen der Giltigkeit für obiges Gesetz zu bestimmen haben, welches einen interessanten Einblick in den Chemismus des Thierkörpers gewährt, und da durch frühere Beobachtungen festzustehen scheint, dass einige Kohlenwasserstoffe im thierischen Körper zu Phenol, resp. zu aromatischen Säuren

¹⁾ Das Resorcin ebenso das Orcin zeigen erhebliche giftige Eigenschaften, auf die wir später zurückkommen werden

umgewandelt werden, so beabsichtigen wir auch das Schicksal der Kohlenwasserstoffe im Organismus in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

472. P. Hunäus: Beiträge zur Kenntniss der Citronensäure und Aconitsäure.

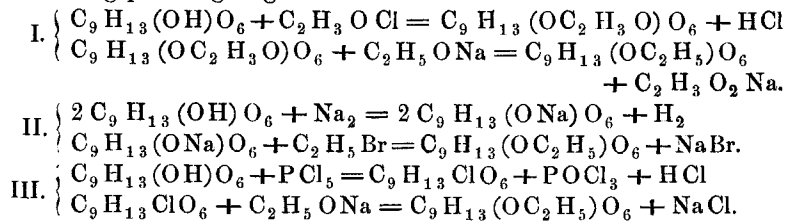
Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 27. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung der Citronensäure habe ich einige Thatsachen beobachtet, die ich glaube der Gesellschaft mittheilen zu sollen, wenn auch die Untersuchung, deren Gedankengang mir gestattet sei kurz anzuführen, vorläufig nicht zum Abschluss gelangt ist.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen weit beständiger werden, wenn ihr Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt wird. Man darf daher annehmen, dass Letztere besonders in den Fällen in höherer Temperatur beständiger sind, wo die Hydroxylgruppe geneigt ist, unter Bildung von doppelter Kohlenstoffverbindung als Wasser auszutreten. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, glaubte ich die Darstellung der Aethylcitronensäure $[C_3H_4(OC_2H_5)(CO_2H)_3]$ versuchen zu sollen. Geling es mir diese zu erhalten, so hoffte ich durch das Studium ihrer Zersetzungsprodukte einen Beitrag zur Kenntniss der Citronensäure liefern zu können. Ich beabsichtigte hauptsächlich die Salze der Aethersäuren mit Aetzkali zusammen zu schmelzen und successive Kohlensäure fort zu nehmen, um so zu einer Oxybuttersäure zu gelangen, in welcher die Stellung der Hydroxylgruppe leicht nachweisbar ist.

Die Darstellung der Aethylcitronensäure konnte nach folgenden Gleichungspaaren gelingen.



Nur I und II habe ich bis jetzt zu realisiren versucht, aber ohne das gewünschte Resultat zu erhalten.

Citronensäuretrimethyläther $C_9H_{14}O_7$

wurde dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Citronensäure in Aethylalkohol mit Salzsäuregas unter Erwärmen. Beim Erkalten