

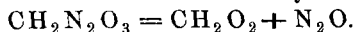
Berechnet für Pb (CH ₂ O ₂) ₂ .	Gefunden.
Pb 69.02	69.31.

Die Zersetzung findet also, analog der Aethylnitrolsäure unter gleichen Umständen, nach folgender Gleichung statt



Einwirkung der Schwefelsäure.

Besonders einfach ist die Zersetzung der Methylnitrolsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Sie zerfällt dabei, genau entsprechend dem Verhalten der Aethylnitrolsäure¹⁾, glatt und ohne alle Nebenprodukte in Ameisensäure und Stickoxydul nach der Gleichung



Die Zersetzung wurde in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat vorgenommen, das Stickoxydul ward über Quecksilber und Kalilauge aufgefangen und an seiner Fähigkeit einen glimmenden Span zu entflammen erkannt. Die Ameisensäure wurde durch Ueberführung in das Bleisalz charakterisirt.

0.1585 Sbst. gaben 0.1600 Pb SO₄

Berechnet Pb 69.02. Gefunden 69.23.

Was die Constitution der Methylnitrolsäure anbetrifft, so ist sie zweifellos der der Aethylnitrolsäure analog. Wie nun die Aethylnitrolsäure aus Hydroxylamin und Dibromnitroäthan erhalten worden ist, so wird die Methylnitrolsäure wahrscheinlich aus Hydroxylamin und dem von mir früher beschriebenen Dibromnitromethan²⁾ auf dieselbe Weise darstellbar sein.

Ich habe diese Arbeit auf Veranlassung des Hrn. V. Meyer unternommen und benutze diese Gelegenheit ihm meinen besten Dank für seine gütige Theilnahme auszudrücken.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, 25. Januar.

37. E. Salkowski: Ueber die Bildung des Harnstoffs im Thierkörper.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Untersuchungen von Schultzen mit Sarkosin³⁾, von mir mit Taurin⁴⁾ haben gezeigt, dass Amidosauren, indem sie den Thierkörper passiren, in Uramidosäuren übergehen können. Diese Reaction zeigt, dass beim Zerfall von Eiweiss Atomgruppen entstehen, die oxydirten Kohlenstoff mit daran hängendem Stickstoff enthalten, und macht es

¹⁾ V. Meyer, Liebig's Ann. 175.

²⁾ Diese Ber. VII, 919.

³⁾ Diese Berichte V, 578.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 744.

wahrscheinlich, dass der Harnstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf diese Gruppe entsteht. Ist diese Anschauung richtig, so muss nach Einführung einer Amidosäure, welche die Gruppe CONH für sich in Beschlag nimmt, die Harnstoffausscheidung eine entsprechende Abnahme zeigen, die Ammoniakausscheidung dagegen um soviel steigen, als der gebildeten Uramidosäure entspricht; letzteres unter der Voraussetzung, dass im Organismus abgespaltenes Ammoniak, sofern es nicht zur Harnstoffbildung verwendet werden kann, in Form eines Salzes im Harn erscheint.

Diese Voraussetzung wurde von mir zunächst am Benzamid geprüft, dessen Uebergang in Hippursäure von L. v. Nencki festgestellt ist, mit positivem Erfolg beim Hund und Menschen, mit negativem bei Kaninchen, bei denen trotz reichlicher Hippursäurebildung keine Spur eines Ammoniaksalzes im Harn erscheint. Die Harnstoffabnahme ist von Schultzen in seinen Versuchen mit Sarkosin angegeben, wenn auch anders gedeutet. Indessen liegt noch eine andere Möglichkeit bei der Entstehung der Uramidosäuren vor. Es ist denkbar, dass die Bildung derselben nicht auf Kosten des Harnstoffs erfolgt, sondern dass unter dem Einfluss der Amidosäuren mehr Eiweiss zersetzt und daraus die Gruppe CONH abgespalten wird. In diesem Falle wird die Harnstoffausscheidung unverändert bleiben, die Ammoniakausscheidung nicht nothwendig steigen, dagegen die Stickstoffausscheidung nicht nur dem vorher ausgeschiedenen Harnstoff und der zugeführten Amidosäure entsprechen, sondern ausserdem noch ein Plus zeigen, das auf die Bildung der Uramidosäure zu beziehen ist, und es muss ferner, da mehr Eiweiss zerfällt, auch mehr Schwefel ausgeschieden werden, wahrscheinlich als Schwefelsäure. Dieser Vorgang war von grossem physiologischen Interesse. Es sind zwar Substanzen bekannt, welche im Stande sind, den Umsatz von Körpereiwiss zu steigern, aber noch ist bei keiner der Weg nachgewiesen worden, auf dem diese Steigerung zu Stande kommt. Ich habe es daher für der Mühe werth gehalten, die Lösung dieser Frage durch das Experiment zu versuchen. Als einzuführende Amidosäure hätte für mich das Taurin am nächsten gelegen, allein beim Hund ist die Bildung von Uramidosäure daraus zu geringfügig und beim Menschen sind derartige genaue Versuche kaum ausführbar. Ich habe früher einige Ammoniakbestimmungen im Harn bei Taurinzufuhr gemacht, welche keine Zunahme erkennen lassen. Ich wählte zu neuen Versuchen zunächst die Amidobenzoësäure, durch Nitriren und Reduciren dargestellt. Die Bildung von Uramidosäure findet beim Hunde statt, allein sie ist beschränkt — grössere Mengen werden ausserdem nicht vertragen. Die Ammoniakausscheidung war dabei sehr unbedeutend gesteigert, die Schwefelsäureausscheidung in 2 Fällen gesteigert, bei einer dritten Versuchsreihe dagegen nicht; für den Harnstoff habe ich keine zuverlässige Methode der Bestimmung

finden können. Reichlicher scheint sich Uramidosäure bei Kaninchen zu bilden, und die darnach regelmässig entstehende Steigerung der Schwefelsäure kann kaum auf Zufall beruhen, jedoch sind an diesen Thieren genaue Stoffwechseluntersuchungen nicht ausführbar. Diesen Schwierigkeiten hoffte ich durch Anwendung von Sarkosin zu entgehen, von dem eine reichliche Uramidosäurebildung vorauszusehen war. Ich entschloss mich nur ungern dazu, da, wie mir bekannt ist, Versuche über das Verhalten des Sarkosins von anderer Seite angestellt werden, doch hielt ich mich mit Rücksicht auf den speciellen Gesichtspunkt, von dem aus ich die Versuche unternahm, für berechtigt dazu.

Die Rücksicht auf den Ort verbietet mir, die Details des Versuches zu schildern. Der Hund befand sich im Stickstoffgleichgewicht; ich war genöthigt, eine stickstofffreie Kost anzuwenden, um die Resultate möglichst prägnant zu gestalten. Zur Nahrung diente Milch und Brot, während der Versuchsdauer (9 Tage) im gefrorenen Zustand aufbewahrt. In beiden wurde N und S bestimmt, ebenso in Harn und Faeces. An 3 Tagen hintereinander bekam der Hund eine dem Stickstoffgehalt seines Harns entsprechende Menge Sarkosin (14:89), im Ganzen 24.0 Grm. Auch der entleerte Harn wurde bis zur Verarbeitung im gefrorenen Zustand aufbewahrt, um jede Möglichkeit einer Zersetzung auszuschliessen. Das Resultat war folgendes: In Harn und Faeces wurde der Stickstoffgehalt der Nahrung, des zugeführten Sarkosins und noch ein geringes Plus gefunden, letzteres in seiner Deutung zweifelhaft, da auch vorher der Stickstoffgehalt etwas höher war, wie der der eingeführten Nahrung. Die Schwefel-
ausscheidung zeigte eine unbedeutende Steigerung. Ich erwartete nun eine Verminderung des Harnstoffs und eine erhebliche Zunahme des Ammoniaks im Harn. Allein der Harnstoff (als salpetersaurer bestimmt, da alle anderen Methoden sich unanwendbar erwiesen) zeigte keinerlei Veränderung, geschweige vollständiges Verschwinden, wie Schultzen angiebt. Danach konnte in diesem Fall nur eine geringe Menge Methylhydantoinssäure gebildet sein, wie die Bearbeitung des Harns nach der Methode von Schultzen auch angab. Von dem von Schultzen angegebenen schwefelhaltigen Körper konnte nichts entdeckt werden: die Aetherauszüge erwiesen sich schwefelfrei, das Verhältniss zwischen Schwefelsäure und unoxydirtem Schwefel im Harn ebenso wie unter normalen Verhältnissen. Die Bildung beträchtlicher Mengen Uramidosäure aus Sarkosin ist demnach nicht constant und für die Lösung vorliegender Frage ist sie nicht verwerthbar. Ich beabsichtige, die Versuche mit Amidobenzoessäure wieder aufzunehmen und zwar mit reiner Metasäure, aus dem Barytsalz dargestellt und event. noch andere Amidosäuren zur Lösung der Frage heranzuziehen.

Berlin, den 30. Januar 1875.