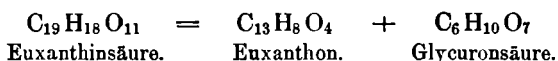


**607. St. v. Kostanecki: Ueber die Bildung von Euxanthinsäure aus dem Euxanthon mit Hilfe des thierischen Organismus.**

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Die Euxanthinsäure, deren Magnesiumsalz bekanntlich das als Malerfarbe berühmte Jaune Indien darstellt, lässt sich, wie Spiegel<sup>1)</sup> gezeigt hat, mit 2 proc. Schwefelsäure auf 130—140° erhitzt, glatt in Euxanthon und Glycuronsäure spalten.



Sie kann demnach als Euxanthoglycuronsäure bezeichnet werden. Während die Glycuronsäure eine ziemlich starke Säure ist, besitzt das Euxanthon die Eigenschaften eines Phenols, welches durch die Arbeiten von Salzmann und Wichelhaus<sup>2)</sup>, sowie von Graebe und Ebrard<sup>3)</sup> als Dioxyderivat des Diphenylenketonoxyds erkannt worden ist. Dieser phenolartige Charakter des Euxanthon, sowie die Angaben, dass das zu seiner Darstellung dienende Jaune Indien in Indien aus thierischem Harne gewonnen wird, liessen mich auf Grund folgender Thatsachen vermuthen, dass dasselbe den Thieren zugeführt, in ihrem Organismus mit der Glycuronsäure zur Euxanthinsäure sich verbinden würde.

Vor einigen Jahren hat nämlich Schmiedeberg<sup>4)</sup> gezeigt, dass dem Organismus zugeführtes, oder in ihm entstandenes Phenol zum allerdings kleineren Theile als Phenylglycuronsäure ausgeschieden wird. Ganz kürzlich ergaben nun aber die Untersuchungen von Leśnik und Nencki<sup>5)</sup> das interessante Resultat, dass gewisse Phenole, wie die Naphtole, im Thierorganismus diese Umwandlung als Hauptreaction erleiden, und so vorwiegend als Naphtolglycuronsäuren in den Harn übergehen, dass man nur relativ kleine Mengen von Aetherschwefelsäuren der Naphtole, welche man nach Analogie mit Baumann's<sup>6)</sup> Feststellungen über die Umwandlung des Phenols im thierischen Organismus erwarten sollte, aus dem Harn der Versuchsthiere erhielt.

Der Versuch mit Euxanthon schien mir um so mehr Erfolg zu versprechen, als die Bildung der Glycuronsäureverbindungen überhaupt ziemlich häufig im Thierorganismus vorzugehen scheint.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1964.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1403.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1677.

<sup>4)</sup> Archiv für experiment. Pathologie und Pharmakologie XIV, 307.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIX, 1534.

<sup>6)</sup> Diese Berichte IX, 55.

Schmiedeberg und H. Meyer<sup>1)</sup>, die Entdecker der Glycuronsäure, haben bei der Campherfütterung, Camphoglycuronsäure erhalten, nach Pellacani<sup>2)</sup> gehen Borneol und Menthol als Glycuronsäureverbindungen in den Harn über, endlich hat v. Mering<sup>3)</sup> die bei der Chloralfütterung auftretende Urochloralsäure gleichfalls als Glycuronsäurederivat charakterisirt.

Die angestellten Versuche bestätigten meine Vermuthung.

Das Euxanthon habe ich nach Baeyer<sup>4)</sup> aus Euxanthinsäure dargestellt, welche ich nach Erdmann<sup>5)</sup> durch Ueberführung in ihr Ammoniaksalz gereinigt hatte. Das Euxanthon wurde nach der Spaltung mit concentrirter Schwefelsäure gut ausgewaschen, getrocknet, dann geschmolzen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so 'gewonnene Euxanthon gab mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon ausgekocht, keine Spur Euxanthinsäure an letzteres ab, war also völlig frei von Euxanthinsäure und konnte daher zu meinen Versuchen dienen.

Als Versuchsthier benutzte ich ein Kaninchen, welchem das Euxanthon innerlich eingegeben wurde. Der gesammelte Harn, welchen das Thier übrigens ziemlich lange verhielt, wurde frisch mit ammoniakalischer Magnesiämischung gefällt, und gab dabei einen hellgelb gefärbten Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen, auf Porcellan getrocknet und mit warmer Salzsäure behandelt wurde. Der abfiltrirte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Rückstand wurde nun mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon ausgezogen. Hierbei ging fast alles in Lösung und aus dieser konnte, genau wie es bei der Lösung von euxanthinsaurem Ammon der Fall ist, durch Uebersättigen mit festem kohlensauren Ammon das charakteristische Ammoniaksalz der Euxanthinsäure erhalten werden. Dasselbe wurde auf dem Filter gesammelt, auf Porcellan getrocknet und in wässriger Lösung heiss mit Salzsäure versetzt. Es krystallisirten schöne Nadeln heraus, die sich sowohl dem Aussehen nach, als auch den Reagentien gegenüber vollständig wie Euxanthinsäure verhielten.

Um die Euxanthinsäure als solche zu isoliren muss dieselbe schon in einiger Menge im Urin enthalten sein. Ganz geringe Mengen derselben lassen sich im Harn aber noch durch deren Rückbildung zu Euxanthon erkennen. Hierzu lässt man den Harn einige Tage bis zur stattgehabten Gährung stehen, und betrachtet den gebildeten Absatz unter dem Microscop. Man erkennt alsdann leicht gelbe charak-

<sup>1)</sup> Zeitschrift für phys. Chemie III, 422.

<sup>2)</sup> Archiv für experiment. Pathologie und Pharmakologie XVII, 369.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für phys. Chemie VI, 480.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 258.

<sup>5)</sup> Journal für pract. Chemie 33, 199.

teristisch gruppirte Nadeln, welche aus durch Spaltung der Euxanthinsäure gebildetem und auskrystallisirtem Euxanthon bestehen.

Erhitzt man dann den getrockneten Bodensatz auf dem Sandbade zwischen zwei Uhrgläsern, so erhält man, auch wenn relativ wenig Euxanthon vorhanden, noch ein schönes Sublimat, welches dann weiter durch die Reaction mit Natriumamalgam<sup>1)</sup> als Euxanthon erkannt werden kann.

Durch die obigen Versuche ist der Nachweis geliefert, dass im thierischen Organismus in der That Euxanthon in seine Glycuronsäureverbindung, Euxanthinsäure, übergeführt wird. Es muss indessen hervorgehoben werden, dass die Menge der so gebildeten Euxanthinsäure im Verhältniss zum verfütterten Euxanthon immerhin eine geringe war.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

#### 608. C. Liebermann: Zur Constitution der Azoopiansäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich habe zuerst<sup>2)</sup> geltend gemacht und Grüne<sup>3)</sup> hat dann mehrfache Beweise dafür beigebracht, dass die sogenannte Azoopiansäure von Prinz als das Anhydrid der *o*-Amidohemipinsäure, in welcher letztere erstere leicht überführbar ist, aufgefasst werden müsse. Der Schlussbeweis, die Rückverwandlung der *o*-Amidohemipinsäure in Azoopiansäure durch Wasserentziehung wollte uns aber nicht gelingen.

Dies ist mir nun, in Gemeinschaft mit Herrn Grüne, wenigstens insoweit geglückt, dass wir die *o*-Amidohemipinsäure in dieselbe Acetylazoopiansäure zu verwandeln vermochten, welche von Kleemann und mir<sup>4)</sup> durch Acetyliren der Azoopiansäure erhalten worden war.

Zu diesem Zweck ist es nur nöthig, krystallisirtes *o*-amidohemipinsaures Natron (1 Theil) mit entwässertem Natriumacetat (2 Theile) und Essigsäureanhydrid (6 Theile) einige Minuten zu kochen. Die erstarrte erkaltete Mischung wird mit viel kaltem Wasser versetzt, und die zurückbleibende Acetylazoopiansäure (Acetylorthoamidoanhydrohempinsäure) abfiltrirt, auf Porcellan getrocknet und aus Benzol unter nachträglichem Zusatz von Ligroin umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1398.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 352.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2299.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 2287.