

losen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. In sehr wenig Wasser gelöst, krystallisirt es in dicken prismatischen Nadeln. Das Salz enthält Krystallwasser, welches aber schon im Exsiccator über Schwefelsäure grösstentheils, bei 100⁰ vollständig entweicht.

a) 0.3966 g lufttrocken gaben beim Erhitzen auf 105⁰ 0.0702 g Wasser = 17.7 pCt., verlangt für 5 H₂O = 18.07 pCt.

b) 0.2231 g bei 105⁰ getrocknet, gaben 0.0744 g Calciumsulfat = 9.8 pCt. Calcium, verlangt 9.8 pCt.

Königsberg i./Pr., den 14. December 1888.

Medicinisch-chemisches Laboratorium.

638. M. Jaffé und Rud. Cohn: Ueber das Verhalten des Furfurols im Stoffwechsel der Hühner.

(Eingegangen am 15. December.)

Im Jahrgang XX dieser Berichte, S. 2311 haben wir die Resultate unserer Untersuchungen über das Verhalten des Furfurols im Stoffwechsel der Säugethiere mitgetheilt. Wir hatten gefunden, dass das Furfurol im Organismus von Kaninchen und Hunden durch Oxydation zu Brenzschleimsäure und Paarung mit Glycocoll in eine der Hippursäure vollkommen analoge Säure umgewandelt wird, welcher wir den Namen Pyromykursäure beileigten. Dieselbe wird bei Kaninchen als Salz, bei Hunden in einer schön krystallisirenden Verbindung mit Harnstoff ausgeschieden.

Ausserdem erhielten wir aus dem Harn der mit Furfurol gefütterten Thiere in geringeren Mengen ein Derivat, welches sich als Furfuracrylsäure, d. h. mit Glycocoll verbundene Furfuracrylsäure herstellte. Diese Verbindung ist möglicherweise das Hauptumwandlungsproduct des Furfurols, wird aber im Organismus zu einem grossen Theile weiter oxydirt und erscheint im Harn nur in den geringen Quantitäten, welche der Oxydation entgehen.

Als wir Kaninchen Furfuracrylsäure, die nach der Methode von Baeyer dargestellt war, in Portionen von ca. 6 g darreichten, gewannen wir aus dem Harn kaum 0.5 g einer Glycocollverbindung, welche mit der nach Furfurolfütterung erhaltenen vollkommen identisch war, ausserdem noch ca. 2 g Pyromykursäure. Der grössere Theil der Furfuracrylsäure, ca. 60—70 pCt., war völliger Zerstörung anheimgefallen.

Die Entstehung der Furfuracrylsäure aus Furfurol kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass entsprechend der Perkin'schen Reaction die Aldehydgruppe des letzteren irgendwo im Organismus mit dem Atomcomplex der Essigsäure, oder einer anderen Acetylverbindung, unter Austritt von Wasser in Reaction tritt:



Durch diese Reaction wird die Existenz einer bis dahin unbekanntes, im Thierkörper wirksamen Synthese bewiesen, welche, wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung hervorhoben, vielleicht geeignet ist, die Entstehung der Harnsäure, welche jetzt fast allgemein als ein Derivat der Acrylsäure aufgefasst wird, unserm Verständniss näher zu führen.

Von diesem Gesichtspunkte aus erschien es uns von Interesse, das Verhalten des Furfurols im Stoffwechsel derjenigen Thiere zu studiren, welche sich durch besonders reichliche Production von Harnsäure auszeichnen. Wir wählten Hühner als Versuchsobjecte und brachten ihnen das Furfurol in wässriger Lösung, ca. 0.5—1.0 g im Laufe des Tages, theils per os, theils subcutan bei. Leider sind diese Thiere gegen Furfurol ausserordentlich empfindlich und gehen mit wenigen Ausnahmen schon in den ersten Tagen der Fütterungsreihe zu Grunde, so dass für die Untersuchung der Stoffwechselproducte ausreichendes Material nur sehr schwer zu gewinnen war.

Die gesammelten Excremente der Hühner wurden auf dem Wasserbade getrocknet, mit heissem Alkohol extrahirt, letzterer nach dem Abkühlen filtrirt, verdunstet, der harzartige Rückstand mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit oft erneuten Portionen Aether ausgeschüttelt. Aus der mit diesem Lösungsmittel erschöpften sauren wässrigen Flüssigkeit schieden sich nur geringe Mengen einer schwarzen, humusähnlichen Substanz aus.

Es sei vorausgeschickt, dass es uns trotz zahlreicher Bemühungen nicht gelungen ist, Furfuracrylsäure oder eine ihr verwandte Verbindung aus den Excrementen zu isoliren, obgleich eine derartige Substanz darin enthalten zu sein schien; wenigstens zeigten die Aetherextracte auf Zusatz concentrirter Salzsäure manchmal die für Furfuracrylsäure charakteristische Grünfärbung.

Wir gedenken späterhin auf die Frage zurückzukommen, ob Acrylverbindungen bei Hühnern nach Furfurolfütterung überhaupt entstehen, ob dieselben nach ihrer Entstehung alsbald zerfallen, oder vielleicht zur Bildung von Substanzen verwendet werden, die der Harnsäure analog sind.

In den Aetherextracten der Excremente wurden bis jetzt folgende Derivate nachgewiesen:

1. Reichliche Mengen von Brenzschleimsäure.

2. Eine gepaarte Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_2O_6$, für welche wir den Namen Pyromucinornithursäure vorschlagen, weil sie vollkommen der nach Einführung von Benzoësäure im Hühnerorganismus entstehenden Ornithursäure entspricht (cf. Jaffe, diese Berichte X, 1925). Die letztere zerfällt beim Kochen mit Säuren unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in 2 Moleküle Benzoësäure und 1 Molekül Ornithin, eine starke Base von der Zusammensetzung $C_5H_{12}N_2O_2$ (Diamidovaleriansäure?), welche mit einwerthigen Säuren neutrale und saure Salze bildet. In gleicher Weise lässt die Pyromucinornithursäure sich in 2 Moleküle Brenzschleimsäure und 1 Molekül Ornithin spalten.

1. Die Brenzschleimsäure lässt sich ziemlich leicht rein gewinnen. Man verdunstet die von der zuerst beim Einengen der Aetherauszüge sich ausscheidenden Pyromucinornithursäure abgegossenen Mutterlaugen, saugt die reichlich sich absetzenden Krystalle auf Thonplatten ab und krystallisirt sie aus heissem Petroleumäther, schliesslich aus heissem Wasser um. Die so gewonnene Substanz krystallisirt in farblosen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Blättchen, ist stickstofffrei, schmilzt bei 132° und sublimirt bei weiterem Erhitzen vollständig. Das daraus dargestellte Silbersalz zeigt den dem brenzschleimsauren Silber entsprechenden Silbergehalt.

0.1179 g Substanz gaben 0.0576 g Silber = 48.8pCt. (verl. für $C_5H_3AgO_3$: Ag = 49.3 pCt.).

2. Die Pyromucinornithursäure. Diese Verbindung wird den angesäuerten Extracten der Excremente durch Schütteln mit Aether nur schwer und unvollkommen entzogen und scheidet sich nach theilweisem Verdunsten des Aethers zunächst als dicke, ölige Flüssigkeit aus. Ihre Reindarstellung gelingt nur äusserst schwierig, da ihr auf das Hartnäckigste eine Verunreinigung anhaftet, welche ihren Uebergang in den festen Zustand verhindert und weder durch die Anwendung von Thierkohle, noch durch Fällung mit neutralem und basischem Bleiacetat, Kochen mit Kalkmilch u. dergl. m. beseitigt werden kann. Am schnellsten, wenn auch mit bedeutenden Verlusten, gelangt man zum Ziele, wenn man auf die ersten Aetherauszüge, durch welche jene Verunreinigung grösstentheils entfernt wird, ganz verzichtet und nur etwa den dritten bis zehnten Auszug zur Darstellung benutzt. Nach Erschöpfung mit Aether kann schliesslich noch ein geringer Rest durch Schütteln mit Essigäther extrahirt werden. Die aus diesen Lösungen sich gleichfalls ölig abscheidende Substanz wird, mit etwas destillirtem Wasser übergossen, nach mehrtägigem Stehen fest und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder besser noch aus heissem verdünntem Alkohol rein gewonnen.

Die reine Pyromucinornithursäure hat folgende Eigenschaften: sie krystallisirt in sehr kleinen, farblosen Nadeln oder kurzen dünnen

Prismen, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; durch Alkohol wird sie leicht, durch Aether schwer, leichter durch Essigäther gelöst. Sie ist frei von Krystallwasser, schmilzt bei 186° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen unter Auftreten eines acroleinähnlichen stechenden Geruches.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0.1762 g Substanz gaben 0.3594 g Kohlensäure = 55.62 pCt. Kohlenstoff und 0.0804 g Wasser = 5.07 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1004 g gaben 8.0 ccm Stickstoff bei 15° und 765 mm Barometerstand, entsprechend 9.38 pCt. Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_6$	Gefunden
C 56.25	55.62 pCt.
H 5.0	5.07 »
N 8.75	9.38 »

Mit concentrirter Salzsäure erhitzt bleibt die Pyromucinornithursäure farblos, sie zerfällt dabei in Brenzschleimsäure und Ornithin, jedoch erwies es sich, ebenso wie es bei der Pyromycursäure der Fall war, vortheilhafter, die Spaltung mittelst starken Barytwassers vorzunehmen.

0.5 g Pyromucinornithursäure wurden mit concentrirter Lösung von Aetzbaryt einige Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, nach dem Erkalten der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, das eingeeigte Filtrat durch Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die von dem Aether getrennte wässrige Flüssigkeit wurde, nachdem der Rest des Baryts durch Schwefelsäure genau ausgefällt war, zur Gewinnung des salzsauren Ornithins auf dem Wasserbade abgedampft.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieben Krystalle zurück, die die Eigenschaften der Brenzschleimsäure zeigten; sie waren stickstofffrei, schmolzen (in noch nicht völlig reinem Zustande) bei 131° und sublimirten vollständig. Das daraus dargestellte Silbersalz enthielt 48.7 pCt. Silber (brenzschleimsaures Silber verlangt 49.3 pCt.). Die Menge der bei der Spaltung erhaltenen Brenzschleimsäure betrug 0.35 g (berechnet 0.35 g).

Die Lösung des salzsauren Ornithins wurde durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser von überschüssiger Salzsäure befreit, der syrupöse Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit verdünntem Ammoniak neutralisirt und mit dem mehrfachen Volumen Alkohol und etwas Aether versetzt.

Es schieden sich alsbald farblose, mikroskopische Blättchen aus, deren Menge nach dem Trocknen 0.21 betrug (berechnet 0.26 g). Sie wurden durch mehrmaliges Auflösen in wenig Wasser und Fällung mit Alkohol und Aether umkrystallisirt und ergaben bei der Analyse

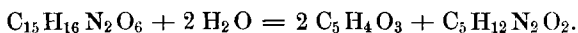
den dem neutralen salzsauren Ornithin, ($C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$), entsprechenden Chlorgehalt.

0.1392 g gaben 0.1166 Chlorsilber = 20.7 pCt. Cl.

Ber. für $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 21.2	20.7 pCt.

Die Lösung des Salzes reagirt neutral und entwickelt bei schwachem Erwärmen mit Natronlauge den für das Ornithin charakteristischen spermaähnlichen Geruch.

Die Pyromucinornithursäure zerfällt also bei der Spaltung mit Barytwasser ganz glatt in 2 Mol. Brenzschleimsäure und 1 Mol. Ornithin nach der Formel:



Diese Formel verlangt für 0.5 g Pyromucinornithursäure

Brenzschleimsäure	0.35	gef.	0.35 g
salzs. Ornithin	0.26	»	0.21 »

Die Schwierigkeit, grössere Mengen der Säure rein darzustellen, hat uns bisher ein genaueres Studium ihrer Salze unmöglich gemacht. Wir hoffen über dieselben in einer späteren Publication berichten zu können.

Königsberg i/Pr. Medicin. chemisches Laboratorium.

639. E. Luck: Bemerkung zur Abhandlung von G. Daccomo über Filixsäure.

(Eingegangen am 17. December.)

In dem Hefte No. 14 der diesjährigen Berichte veröffentlicht G. Daccomo einen Aufsatz über Filixsäure, welcher mich zwingt verschiedene seiner Angaben, soweit sie sich auf neue Arbeiten über diesen Gegenstand beziehen, zu berichtigen. Zunächst muss ich mein Bedauern darüber aussprechen, dass Hr. Daccomo die allgemein als nothwendig erkannte und auch befolgte Regel, sich bei Orientirung über Arbeiten Anderer an die Originalaufsätze zu halten, ausser Augen gelassen hat. Er würde, wenn er meine Abhandlung, die 1851 in den Jahrbüchern für practische Pharmazie erschien und in dem chemischen