

über; offenbar hat sich nun durch Oxydation an der Luft das Sulfonchinon,  $C_{10}H_5O(SO_2C_6H_5):NC_6H_4N(CH_3)_2$ , gebildet.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats Kali- oder Natronlauge, so entsteht eine farblose Lösung, welche sich beim Stehen an der Luft roth färbt. Demnach sind die Salze des Sulfons, die Alkalisalze und die mit Säuren entstehenden farblos resp. schwach gelb gefärbt; ob das freie Sulfon grün gefärbt ist, konnte, wie erwähnt, noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

### 263. M. Nencki: Ueber das Vorkommen von Sulfocycansäure im Magensaft.

(Eingegangen am 20. Mai, mitgetheilt von Hrn. A. Bistrzycki.)

Im vergangenen Jahre habe ich in einer, gemeinschaftlich mit E. Schoumow-Simanowsky<sup>1)</sup> publicirten Arbeit, mitgetheilt, dass reiner, speichelfreier Magensaft von ösophago- und gastrotomirten Hunden in geringen Mengen Sulfocycansäure enthält. In der Hoffnung, dass es vielleicht gelingen wird, aus dem Saft die Sulfocycansäure in für Analysen hinreichenden Mengen zu erhalten, habe ich im Laufe des vergangenen Winters 2.5 L reinen Magensaftes von gleichem Hunde gesammelt. Ueberdies hatte ich 600 ccm Saft von Prof. Pawlow erhalten, herrührend von einem Hunde mit künstlichem Magenblindsack. Ich bemerke, dass in beiden Fällen der Saft vollkommen speichelfrei war. Leider scheiterte mein Vorhaben nicht allein an der geringen Menge der Sulfocycansäure im Saft, sondern auch in Folge des Umstandes, dass der reine Magensaft, wenn auch in minimaler Menge, noch andere in Aether lösliche Substanzen enthielt, von denen die Sulfocycansäure nur mit Verlusten getrennt werden konnte. Der frisch erhaltene Saft wurde jedesmal genau mit Soda neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der trockene Rückstand aufbewahrt. Die so von 2.5 L des Saftes gesammelten Rückstände wurden mit Salzsäure zerlegt und die Sulfocycansäure mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren des Aetherausganges auf ein kleines Volumen wurde wässriges Ammoniak zugesetzt und die Flüssigkeit 20 Stunden stehen gelassen. Danach bildeten sich in der wässrigen Schicht farblose Krystallnadeln, die das Ammoniaksalz einer organischen, wasserlöslichen Säure waren, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt wurde. Auf Platinblech verbrannte das Salz ohne einen charakteristischen Geruch zu entwickeln und zu weiterer Untersuchung reichte die Menge der erhaltenen Krystalle nicht aus. Das Filtrat von den Krystallen wurde zur Trockne verdunstet,

<sup>1)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 34, 332.

der Rückstand mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser, wobei relativ ziemlich viel Fettsäuren ungelöst zurückblieben, aufgenommen, filtrirt und mit Silbernitrat gefällt. Der getrocknete Silberniederschlag enthielt jedoch nur 61.2 pCt. Ag und 14.3 pCt. S, während die Formel  $\text{CNS Ag}$  65.06 pCt. Ag und 19.27 pCt. S verlangt. Offenbar war dem Rhodansilber etwas fettsaures Silber beigemischt und es dürfte zweckmässiger sein, bei Wiederholung des Versuches die Sulfo-cyansäure als Kupferrhodanür auszufällen. Dass jedoch dieser Niederschlag wesentlich aus Rhodansilber bestand, unterliegt keinem Zweifel. Werden etwa 200 ccm des Magensaftes mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt, so geht die Sulfo-cyansäure nahezu vollständig in den Aether über. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Neutralisation mit Ammoniak giebt die wässrige Lösung mit Eisenchlorid intensive Rothfärbung, die durch Weinsäure zum Verschwinden gebracht wird und nach Zusatz von Salzsäure wieder auftritt. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt damit eine smaragdgrüne Färbung (Reaction von Colasanti), und durch schwefligsaures Kupferoxydul entsteht in der Lösung ein weisser amorpher, in Wasser unlöslicher, in Ammoniak löslicher Niederschlag von Kupferrhodanür. Aus dem Schwefelgehalte des Silberniederschlages berechnet, würde der Sulfo-cyansäuregehalt im frischen Magensaft etwa 5 mg im Liter betragen. Eine wässrige Lösung von Rhodankalium, die im Liter 5 mg Sulfo-cyansäure enthält, giebt mit Eisenchlorid die gleiche Farbennüance wie durchschnittlich der Magensaft. Je reicher der Magensaft an Pepsin ist, je mehr sich daraus beim Abkühlen auf 0° körniges Pepsin ausscheidet, um so intensiver fällt in solchem Saft die Rhodanreaction aus. Ich habe auf gleiche Weise wie den Magensaft 1 kg Blut, 2.5 kg Muskelfleisch und 600 g Leber vom Hunde auf Sulfo-cyansäure verarbeitet. Nur mit dem Blutextracte erhielt ich eine unsichere Reaction. Die Proben mit Muskel und Leber fielen negativ aus. In 300 g pancreatischen Saftes, nach der Methode von Pawlow von 2 verschiedenen Hunden gewonnen, war keine Sulfo-cyansäure nachweisbar, was um so bemerkenswerther ist, als der ebenfalls alkalisch reagirende Mundspeichel bekanntlich Rhodanalkali enthält. Reiner, speichelfreier Magensaft von ösophago- und gastrotomirten Katzen ist, wie mir Hr. Dr. Rjasantzew mittheilt, ebenfalls rhodanhaltig. Auf das Vorkommen von Rhodan im menschlichen Mageninhalt hat zuerst S. Kehling<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht. Als Quelle des Rhodans im Magen betrachtet er aber irrthümlich den verschluckten Speichel.

Ueber die Entstehung der Sulfo-cyansäure im Thierkörper haben uns zwei kürzlich im Laboratorium von Hofmeister in Prag aus-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 397.

geführte Untersuchungen von S. Lang und W. Pascheles interessante Aufklärung gebracht. Lang<sup>1)</sup> fand, dass die Nitrile der Fettreihe mit Einschluss der Blausäure im thierischen Organismus in Rhodanverbindungen übergeführt und als solche mit dem Harne ausgeschieden werden und Pascheles<sup>2)</sup> zeigte, dass es Eiweissstoffe sind, resp. der leicht abspaltbare Schwefel derselben, welche bei Körpertemperatur und schwach alkalischer Reaction Cyanalkali leicht in Rhodanalkali überführen. Anlässlich einer noch nicht publicirten Untersuchung über den Ammoniakgehalt des Blutes und der Organe, haben wir gefunden, dass im Thierkörper die grösste Ammoniakmenge in der Magenschleimhaut entbalten ist. Auf Grund von That-sachen, auf die ich hier nicht näher eingehen will, sind wir zu der Annahme berechtigt, dass in den Organen, die die grösste Ammoniakmenge enthalten auch der intensivste Eiweisszerfall stattfindet. Nun wissen wir, dass durch Hydrolyse aus den Eiweissstoffen reichlich Amidosäuren der Fettreihe entstehen, welche bei der Oxydation in die, um einen Kohlenstoff ärmeren, Nitrile übergehen, die dann durch den Schwefel des Eiweisses, unter Abspaltung des mit der C:N-Gruppe verbundenen Alkyls, in Rhodan übergeführt werden. Mit Ausnahme des Acetonitrils sind die Homologen der Blausäure heftige Gifte. Die Umwandlung der Nitrile in die relativ viel weniger giftige Sulfo-cyansäure würde also den Zweck einer Entgiftung haben. Warum aber die Sulfo-cyansäure gerade in den Mundspeichel und Magensaft übergeht, dafür bedarf es noch einer Erklärung. Wie wir<sup>3)</sup> gezeigt haben, kommt der Magenschleimhaut eine bestimmte Selectionsfähigkeit zu. Aus eingeführtem Bromnatrium bildet sie reichlich Bromwasserstoff, sodass der Magensaft bis 0.5 pCt. freie Bromwasserstoffsäure enthalten kann. Aus Jodnatrium wird viel weniger Jodwasserstoff gebildet. In unseren Versuchen enthielt der Magensaft höchstens 0.03 pCt. JH. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salicylsäure gehen gar nicht in den Magensaft über; selbst wenn das Blut und die Organe damit überladen werden. Wenn daher die Sulfo-cyansäure auch in noch so geringen Mengen im Magensaft sich findet — ihre Menge beträgt etwa den tausendsten Theil der freien Salzsäure im Saft —, so spricht schon ihr Vorkommen dafür, dass ihr eine bestimmte functionelle Bedeutung bei der Magenverdauung zukommt und es dürfte sich empfehlen, bei Versuchen über Magenverdauung den Einfluss der Sulfo-cyansäure auf den Verlauf derselben zu berücksichtigen.

Petersburg im Mai 1895.

<sup>1)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 34, 247.

<sup>2)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 34, 281.

<sup>3)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 34, 320 u. 336.