

2070. Delehayé, H., Huiles Minérales. Paris und Liège 1911.
 2071. Calvet, M. L., Alcools. Paris und Liège 1911.
 2072. Méker, P., Soude Potasse-Sels. Paris und Liège 1911.
 2073. Jacomet, L., Matières Tannantes Cuir. Paris und Liège 1911.
 2074. Lieben A., Abhandlungen und Notizen. Bd. 1 und 2.

Der Vorsitzende:
 W. Will.

Der Schriftführer:
 F. Mylius.

Mitteilungen.

477. L. Blum und Max Koppel: Über die Bildung von Methyl-propyl-keton aus Diäthyl-essigsäure im tierischen Organismus.

(Eingegangen am 29. November 1911.)

Bei der Fortsetzung der Versuche über den Abbau von Fettsäuren im Tierkörper wurde auch die Diäthyl-essigsäure geprüft. Das Verhalten dieser Säure ist bisher von Baer und Blum¹⁾, sowie von Embden und Wirth²⁾ untersucht worden. Baer und Blum fanden, daß nach Verfütterung von Diäthylessigsäure bei schwerer Diabetik im Urin eine Vermehrung der jodoformgebenden flüchtigen Substanz und der Linksdrehung zu beobachten war. Embden und Wirth konnten in Übereinstimmung damit bei der Durchblutung der Leber mit Diäthylessigsäure die Entstehung von Keton feststellen. Die genannten Autoren haben infolgedessen eine Bildung von »Aceton-Körpern« (Acetessigsäure und *l*-β-Oxybuttersäure) aus Diäthylessigsäure angenommen.

In unseren Versuchen konnten wir dies nicht bestätigen. Wir injizierten Hunden, die 24 Stunden gehungert hatten, 11.6 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Diäthylessigsäure, mit NaHCO₃ neutralisiert, in wäßriger Lösung subcutan. Der am Versuchstage entleerte Urin enthielt reichlich Keton, das jedoch nicht Aceton, sondern Methyl-propyl-keton war. Die aus dem Harne dargestellte *p*-Nitrophenylhydrazin-Verbindung zeigte einen Schmelzpunkt von 96—106°, während aus Diabetikerharn oder aus Aceton sofort das Aceton-nitrophenylhydrazon vom richtigen Schmelzpunkt (148°) erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt der aus dem Hundeurin dargestellten Verbindung wurde

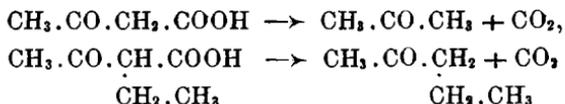
¹⁾ A. Pth. 55 u. 56 [1906].

²⁾ Bio. Z. 27 [1910].

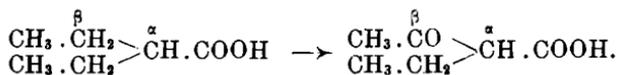
durch Zusatz anderer Hydrazone (von Aceton, Methyl-äthyl-keton, Diäthyl-keton, Propionaldehyd) noch weiter, auf 80—90°, erniedrigt, während er beim Mischen oder Zusammenkrystallisieren mit dem *p*-Nitrophenylhydrazon des Methyl-propyl-ketons auf 108° stieg. Der Schmelzpunkt des letztgenannten Hydrazons wurde bei präparativer Darstellung zu 109° (unkorr.) gefunden. Danach handelt es sich in unseren Versuchen tatsächlich um Methyl-propyl-keton¹⁾.

Da weder Baer und Blum, noch Embden in ihren oben erwähnten Versuchen diesen Identitätsnachweis erbracht haben, so muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß auch dort das Methyl-propylketon und nicht Aceton vorgelegen hat.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Methylpropylketon von primär gebildeter α -Äthylacetessigsäure her stammt, wie das Aceton aus der Acetessigsäure hervorgeht:



Dieser Befund erscheint uns für die Theorie der β -Oxydation der Fettsäuren im Tierkörper von Bedeutung. Den einzigen direkten Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie bei aliphatischen Säuren bildete bisher die Feststellung, daß Buttersäure in Acetessigsäure bzw. β -Oxybuttersäure übergeht. Da aber die Acetonkörper aus vielen Substanzen, ja vielleicht ganz normalerweise in größeren Mengen im intermediären Stoffwechsel entstehen, so sind diese Befunde nicht eindeutig. Anders bei der Diäthyl-essigsäure. Ihr Kohlenstoffskelett kommt, soviel wir wissen, im tierischen Organismus nicht vor; wenn es also in Form der α -Äthylacetessigsäure im Harn erscheint, so ist kein Zweifel, daß die Diäthylessigsäure (α -Äthylbuttersäure) im Hundeorganismus zu α -Äthylacetessigsäure oxydiert wird.



Die Oxydation erfolgt also selbst bei Anwesenheit eines tertiären α -Kohlenstoffatoms am β -Kohlenstoffatom. Dabei kann von einem »paarigen Abbau« nicht die Rede sein, da ein Abbau ja noch gar nicht stattgefunden hat und wir die in β -Stellung anoxydierte Kohlenstoffkette noch vor uns haben. Damit ist die Richtigkeit der Theorie der Oxydation am β -Kohlenstoff-Atom in unserem Falle erwiesen.

¹⁾ Über diese Methode des Identitätsnachweises s. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 2. Aufl.

Des weiteren geht aus den Versuchen hervor, daß aus den Durchblutungs-Versuchen, soweit in ihnen das Aceton nicht identifiziert wurde, nur so viel geschlossen werden darf, daß aus den verwendeten Säuren in der Leber andere entstehen, die sehr leicht Keton abspalten; dies sind bekanntlich die β -Ketonsäuren vom Typus $R_1.CO.CH.CO.OH$, wo R_2 im allgemeinen = H sein wird.

R_2

In rein methodischer Richtung möchten wir noch hervorheben, daß die Bestimmung des Acetons neben anderen Ketonen erhebliche, wenn nicht unüberwindliche Schwierigkeiten bietet. Die qualitativen Aceton-Proben (Nitroprussidnatrium-, Jodlauge-, Salicylaldehyd-, *o*-Nitrobenzaldehyd-Probe) sind allen Ketonen mit der Gruppe $CH_3.CO$ eigen; die Identitätsnachweise (Nitrophenylhydrazon, Benzal-Verbindung) sind so gut wie unbrauchbar, da die entstehenden Verbindungen einander außerordentlich ähnlich sind und man sie nicht durch Krystallisieren trennen kann.

Nach Injektion von Methyl-äthyl-essigsäure (α -Methylbuttersäure) wurde Aceton erhalten (vergl. Baer und Blum).

Mit der weiteren Untersuchung der übrigen, aus Diäthylessigsäure und verwandten Säuren entstehenden Substanzen sind wir beschäftigt.

Straßburg, Laborat. der medizinischen Klinik der Universität.

478. L. Benda: Über die 4-Amino-3-oxy-phenyl-1-arsinsäure und deren Reduktionsprodukte¹⁾.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 30. November 1911.)

Die *o*-Nitro-arsanilsäure, $(AsO_3H_2:NO_2:NH_2:1:3:4)$ ²⁾, läßt sich in normaler Weise diazotieren. Die Diazo-Verbindung (I) gibt mit R-Salz in sodaalkalischer Lösung eine rote, mit Resorcin eine orangegelbe Färbung. Bei dem Versuche, die Diazo-Verbindung durch »Verkochen« in die Nitrooxyphenyl-arsinsäure (II) überzuführen, wird der Arsensäure-Rest abgespalten. Es macht sich hier also ein lockernder Einfluß der Nitro-Gruppe auf die (*meta*-ständige!) AsO_3H_2 -

¹⁾ Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Patenten bezw. Patentanmeldungen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst, niedergelegt.

²⁾ B. 44, 3092 [1911] (A. Bertheim).