

#### 74. Paul Mayer: Ueber das Verhalten der *d*-Gluconsäure im Organismus.

[Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Seit der Entdeckung der Harnpentose durch E. Salkowski<sup>1)</sup> und deren Identificirung als racemische Arabinose durch C. Neuberg<sup>2)</sup>, sowie der Auffindung von Pentosen in den Nucleoproteiden, hat die Frage nach der Entstehung von Zuckern der Fünf-Kohlenstoffreihe ein besonderes Interesse für die Physiologie gewonnen.

Schon im Jahre 1893 hat A. Wohl<sup>3)</sup> durch seine bekannte Abbaumethode mit Hülfe der Oxime einen Weg von den Hexosen zu den Pentosen gewiesen, der allerdings für die Erklärung der Vorgänge in der Natur nicht in Betracht kommen kann. Später eröffnete O. Ruff<sup>4)</sup> durch sein Oxydationsabbauverfahren einen neuen Weg, der die Bildung von Pentosen aus Hexosen in einer Weise zeigte, die nach der Ansicht des Autors geeignet ist, die Entstehung von Pentosen in der Natur zu deuten.

Bei Gelegenheit meiner Versuche über das Schicksal einiger Abbauproducte des Traubenzuckers im Organismus konnte ich nun feststellen, dass die *d*-Gluconsäure, welche bei der Oxydation mit Eisensalzen und Wasserstoffsuperoxyd *d*-Arabinose liefert, im Thierkörper in ganz anderer Weise oxydirt wird.

Salkowski<sup>5)</sup> hat bereits gezeigt, dass Kaninchen 7 g per os verabreichter Gluconsäure vollkommen verbrennen und keine Pentose ausscheiden. Bringt man aber grössere Mengen Gluconsäure dem Thier subcutan bei, so entgeht ein Theil der Säure der totalen Oxydation und wird zur *d*-Zuckersäure oxydirt.

##### Versuch I.

Kaninchen von 2100 g erhält 15 g gluconsaures Natrium per os. Der innerhalb 24 Stunden gelassene Harn reagirt stark sauer, reducirt weder Fehling'sche noch ammoniakalische Silberlösung, ist optisch inactiv, gährt nicht und giebt keine Phenylhydrazinverbindung. Die Gluconsäure ist glatt verbrannt worden.

##### Versuch II.

Kaninchen von 2350 g erhält 15 g gluconsaures Natrium subcutan. Der in den nächsten 24 Stunden gesammelte Harn — 60 ccm —

<sup>1)</sup> E. Salkowski, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1892, No. 19 u. 35.

<sup>2)</sup> C. Neuberg, diese Berichte 33, 2243 [1900].

<sup>3)</sup> A. Wohl, diese Berichte 26, 730 [1893].

<sup>4)</sup> O. Ruff, diese Berichte 31, 1573 [1898].

<sup>5)</sup> E. Salkowski, Zeitschr. f. phys. Chem. 27, S. 539.

reagirt stark sauer, reducirt stark ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehling'sche Lösung; er gährt nicht und zeigt eine Rechtsdrehung von 1.2 pCt., auf Traubenzucker berechnet.

Aus dem Harn lässt sich durch 1½-stündiges Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin im Wasserbad eine Verbindung gewinnen, die sich nach ihrem Verhalten (positiver Ausfall der Bülow'schen Reaction; Schmelzpunkt von 211°) und nach der Analyse als das Doppelhydrazid der *d*-Zuckersäure erweist.

0.1410 g Sbst.: 0.2871 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O. — 0.1610 g Sbst.: 19.4 ccm N (14°, 762 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.38, H 5.64, N 14.36.

Gef. » 55.53, » 5.60, » 14.22.

Die Ausbeute an Hydrazid betrug 1.541 g; nach der polarimetrischen Bestimmung hat das Thier 1.6 g Zuckersäure ausgeschieden.

### Versuch III.

Kaninchen von 1950 g erhält subcutan 10 g gluconsaures Natrium. Es werden 120 ccm Harn entleert, der dieselben Eigenschaften wie in Versuch II zeigt, 0.8 pCt., auf Traubenzucker berechnet, nach rechts dreht und 1.268 g reines Hydrazid liefert, das mit dem oben beschriebenen identisch ist.

### Versuch IV.

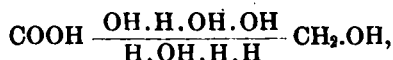
Kaninchen von 2430 g erhält subcutan 12 g freie Gluconsäure. Der entleerte Harn — 70 ccm — reagirt stark sauer und zeigt dieselben Eigenschaften wie in II und III. Rechtsdrehung von 1.6 pCt. Das gewonnene Hydrazid schmilzt bei 210° und erweist sich nach der Analyse als Doppelhydrazid der *d*-Zuckersäure.

0.1724 g Sbst.: 22 ccm N (17°, 747 mm).

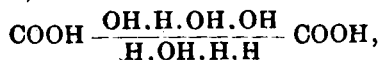
C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 14.36. Gef. N 14.56.

In keinem Falle konnten Pentosen im Harn nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Thierkörper jedenfalls keine Neigung besitzt, Monocarbonsäuren der Aldohexosen durch Oxydation an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom in Pentosen zu verwandeln, dass vielmehr die Oxydation die primäre Alkoholgruppe angreift, wie der Uebergang von *d*-Gluconsäure,



in *d*-Zuckersäure,



zeigt.

Dieses Resultat ist um so bemerkenswerther, als die der *d*-Zuckersäure so nahe stehende Glucuronsäure im thierischen Organismus, wie ich feststellen konnte, nicht zur Zuckersäure oxydirt wird.

Ueber diese, sowie die obigen Versuche soll ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

## 75. Franz Sachs: Ueber die Darstellung von Anilen der Säurecyanide.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die Darstellung von Anilen der Constitution  $R.C(:N.C_6H_5).CN$  aus den entsprechenden Säurecyaniden  $R.CO.CN$  ist durch Erhitzen mit Anilin nicht ausführbar, da sich die Säurecyanide dem Anilin gegenüber wie Säurechloride verhalten und demnach als Reactionsproducte nur Anilide  $R.CO.NH.C_6H_5$  erhalten werden.

In meinen früheren Mittheilungen über die Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten<sup>1)</sup> habe ich bereits mehrere Körper beschrieben, welche Anile von Säurecyaniden darstellen. Diese Condensation geht in der Weise vor sich, dass aus  $.CH_2.$  und  $.NO$  unter Wasseraustritt die Azomethingruppe  $.C:N.$  entsteht, welche ihrerseits durch Mineralsäuren wieder unter Wasseraufnahme in  $.CO.$  und  $.NH_2$  gespalten wird. Durch derartige Synthesen waren aus Nitroso-Monoalphyl- resp. -Dialphyl-Anilinen und Methylenderivaten, welche den Rest  $.CH_2.CN$  erthielten, Condensationsproducte entstanden, die man auch als Derivate der Säurecyanide  $.CO.CN$  auffassen kann. So erhielt ich aus Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid die Verbindung



welche durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Dimethylphenylendiamin und Benzoylcyanid zerlegt wird. Analoge Condensationsproducte wurden aus Cyanessigester  $CO_2R.CH_2.CN$ , Cyanacetamid,  $NH_2.CO.CH_2.CN$ , und Malonitril,  $CN.CH_2.CN$ , erhalten. In diesen Verbindungen war jedoch das *p*-ständige Wasserstoffatom des Phenyls im Anilinrest substituiert. Ersatz des Nitrosodialphylanilins durch Nitrosobenzol musste zu den entsprechenden Anilinderivaten selbst führen. Dies ist in der That gelungen. Da jedoch bei dieser

<sup>1)</sup> P. Ehrlich, F. Sachs, diese Berichte 32, 2341 [1899]; F. Sachs, diese Berichte 33, 959 [1900]; F. Sachs, E. Bry, diese Berichte 34, 120 [1901].