

heisse braune Lösung abfiltrirt. Beim Abkühlen derselben schied sich 1.2-Dinitritonitrat aus, dessen Ausbeute durch Eindampfen der mit etwas Salpetersäure versetzten Mutterlauge sich noch vermehrte. Auch hier konnte kein 1.6-Dinitritosalz aufgefunden werden.

Universitätslaboratorium Zürich. Mai 1901.

268. C. Neuberg und J. Wohlgemuth: Ueber das Verhalten der drei Arabinosen im Thierkörper.

[Aus dem chem. Laboratorium des patholog. Instituts der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 30. Mai 1901: vorgetragen in der Sitzung am 13. Mai von Hrn. C. Neuberg.)

Auf die Bedeutung, von welcher die Betrachtung stereochemischer Probleme für die physiologische Chemie in gleicher Weise sein kann, wie sie es für die reine Chemie gewesen ist, hat Emil Fischer¹⁾ im Laufe seiner Untersuchungen in der Kohlehydratreihe des öfteren hingewiesen. Gleichzeitig betont E. Fischer, dass die Zuckerarten für Untersuchungen über der Einfluss der Configuration auf den Verlauf biologischer Processe besonders geeignet sind; denn auf keinem Gebiete der Chemie von gleichzeitig physiologischem Interesse ist die räumliche Lagerung der Atomcomplexe genauer, die genetische Beziehung zwischen den einzelnen Gliedern sicherer bekannt als in der Zuckerguppe.

In der That ist die Mehrzahl aller Beobachtungen über einen Zusammenhang zwischen molekularem Bau und physiologischer Thätigkeit — abgesehen von den Versuchen Bertrand's²⁾, Buchner's³⁾ und denen, die wir der Initiative Hofmeister's⁴⁾ verdanken — von E. Fischer, z. Th. in Gemeinschaft mit Thierfelder und anderen Autoren, mit dem reichen Material gesammelt, das ihm in den synthetischen Zuckern und Glucosiden, sowie in den natürlich vorkommenden Vertretern beider Körperflassen zur Verfügung stand.

Die bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete betreffen in erster Linie das Studium der einfachen fermentativen Processe, die von der lebenden Zelle trennbar sind, wie alkoholischer Gährung und enzymatischer Spaltung der Glucoside.

Ueber das Verhalten stereoisomerer Zucker im höher entwickelten Organismus, in welchem fermentative Processe, ähnlich den erwähnten, unzweifelhaft eine wichtige Rolle spielen, liegen bis-

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie 2⁴, 60.

²⁾ Compt. rend. 126, 762.

³⁾ Diese Berichte 25, 1162 [1892].

⁴⁾ A. Brion, Zeitschr. f. physiol. Chem. 25, 281.

her keine Untersuchungen vor, wohl deshalb nicht, weil die optischen Antipoden der natürlich vorkommenden Kohlehydrate nur auf dem mühevollen Wege der Synthese zugänglich sind und die nötigen Thierexperimente mehr von dem kostbaren Material erfordern als die erwähnten Versuche der ersten Kategorie.

Mit der vorliegenden Mittheilung hoffen wir die Ausfüllung dieser Lücke anzubahnen; wir haben zunächst das Schicksal der *3* Arabinosen und einiger ihrer Derivate im Organismus des Kaninchens verfolgt.

Für die Wahl gerade dieser Zucker waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

- a) Seit E. Salkowski's¹⁾ Entdeckung der Pentosen im Thiergeich stehen diese Zucker im Vordergrunde physiologischen Interesses.
- b) Nach dem Constitutionsbeweis der Harnpentose, den der Eine²⁾ von uns unlängst erbracht hat, ist die Arabinose der einzige Zucker, der frei in der Natur in 2 optisch-isomeren Formen (als *l*- und *r*-Arabinose) vorkommt.
- c) Die Arabinosen sind von spiegelbildisomeren Kohlehydraten noch am leichtesten zugänglich.

Abwechselnde Oxydation und Reduction sind, wie E. Fischer betont, die Mittel, mit denen der Organismus die Verwandlung der Zuckerarten in einander bewirkt. Deshalb haben wir die nächsten Oxydations- und Reductions-Producte der Arabinosen, die Arabonsäuren und Arabite, gleichfalls für den vorliegenden Zweck herangezogen, da ein vorübergehendes Auftreten solcher Substanzen im Thierleib nicht unmöglich erscheint.

Unsere Versuche betreffen die Ausnutzung der erwähnten Substanzen im Kaninchenkörper, wenn sie dem Thier in den Magen, unter die Haut oder durch Einspritzen in die Blutbahn beigebracht wurden, sowie die Frage, ob sie fähig sind, in den für den Organismus so wichtigen Reservestoff Glykogen überzugehen.

Bevor wir die Resultate mittheilen, möchten wir einiges über die angewandte Methodik sagen.

Um zu eindeutigen Resultaten zu kommen, mussten wir uns von den Fehlern frei machen, die durch individuelle Verschiedenheiten der einzelnen Thiere bedingt werden. Wir erreichten dieses, indem wir die verschiedenen Modificationen (*d*-, *l*- und *r*-Arabinose u. s. w.) in gehörigen Zwischenräumen an dasselbe Thier versütterten, oder wo dieses nicht angängig ist, bei den Glykogenversuchen, ungefähr gleich schwere Thiere wählten.

Da wir uns überzeugt haben, dass die Arabinosemenge, welche im Körper nicht irgendwie verwertet wird, allein durch den Harn

¹⁾ E. Salkowski, Centralbl. für die medizin. Wissenschaften 1892.

²⁾ C. Neuberg, diese Berichte 33, 2243 [1900].

ausgeschieden wird, ist Letztere direct ein Maass für die physiologische Ausnutzung.

Die quantitative Bestimmung der Arabinosen im Harn kann nun nicht nach der üblichen Methode von Tollens erfolgen, die auf Abspaltung und Ermittelung des Furfuols beruht; denn wir fanden, dass aus der gewöhnlichen Nahrung der Kaninchen beständig wechselnde Mengen wasserlöslicher Pentosane in den Harn übergehen, die bei der Destillation mit Salzsäure gleichfalls Furfurol liefern. Dagegen führt hier die Fällung der Arabinosen als Diphenylhydrazone¹⁾ zum Ziel, die unter bestimmten Bedingungen quantitativ erfolgt. Bei dieser Methode²⁾ stören andere Zucker und Pentosane nicht. Eine analytische Methode für die Bestimmung von *r*-Arabinose neben einer der activen Componenten haben wir nicht gefunden; man ist in diesem Falle auf Ermittelung durch Polarisation angewiesen, die wegen der grossen specifischen Drehung der optisch-activen Arabinosen Resultate von ausreichender Genauigkeit liefert.

Für einen Theil unserer Versuche war es erforderlich, überhaupt Beeinflussungen durch andere Zuckerarten auszuschliessen. Wir sahen uns daher vor die Aufgabe gestellt, unsere Thiere kohlehydratfrei zu ernähren, was besondere Schwierigkeiten gemacht hat. Denn das gewöhnliche Kaninchenfutter (Kohl, Rüben und Getreidearten) enthält reichliche Mengen Kohlehydrate, z. B. Rohrzucker, Pentosane, Stärke und Cellulose. Zum Ziel kamen wir erst mit der sogenannten Diabetesmilch, die uns die Rheinischen Nährmittelwerke in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellten. Es ist dieses eine Milch für Zuckerkranke, die alle Bestandtheile des natürlichen Productes enthält, mit Ausnahme des Milchzuckers und des Lactalbumins, eines Eiweisskörpers mit Kohlehydratgruppe.

Mit diesen Methoden gelangten wir zu folgenden Ergebnissen:

I. Die Unterschiede im Verhalten der drei Arabinosen treten am deutlichsten bei den Versuchen zu Tage, bei welchen die Zucker dem Thiere per os oder subcutan beigebracht wurden. Wir fanden im Durchschnitt von verabreichtem Kohlehydrat (5–10 g) im Harn wieder:

$\alpha)$ bei Darreichung per os	$\beta)$ bei subcutaner Einspritzung
von <i>l</i> -Arabinose . . . 14.5 pCt.	von <i>l</i> -Arabinose . . . 7.1 pCt.
» <i>d</i> -Arabinose . . . 31.2 »	» <i>d</i> -Arabinose . . . 36.0 »
» <i>r</i> -Arabinose . . . 28.5 »	» <i>r</i> -Arabinose . . . 31.7 »
[.+ 5 pCt. <i>d</i> -Arab.]	[(+ 9.6 pCt. <i>d</i> -Arab.)]

¹⁾ C. Neuberg, l. c.

²⁾ Ueberdies gewährt dieses Verfahren den Vortheil, dass man die immerhin werthvollen Zucker aus den Hydrazonen nach bekannten Methoden regeneriren kann.

Dagegen verschwinden diese Unterschiede fast gänzlich:

γ)	bei Einspritzung in die Ohrvene.
von <i>l</i> -Arabinose . .	28.3 pCt.
» <i>d</i> -Arabinose . .	31.0 »
» <i>r</i> -Arabinose . .	29.0 » (+ 5.4 pCt. <i>d</i> -Arabinose).

Das liegt vermutlich daran, dass im letzten Falle die Zucker zu schnell aus der Bahn der Säfte herausgelangen.

Hinsichtlich der racemischen Arabinose konnten wir die That-sache constatiren, dass in allen Fällen ein Theil derselben im Organismus in die activen Bestandtheile zerlegt wird. Denn der Harn der Thiere war nach Verabfolgung von inactive Arabinose stets linksdrehend, enthielt neben unveränderter *r*-Arabinose also auch *d*-Arabinose, (s. die Tabellen), und zwar diese, weil die *l*-Komponente stärker als die *d*-Komponente angegriffen wird.

Dieses Verhalten der racemischen Arabinose gegen die Processe im Thierkörper ist um so bemerkenswerther, als, soweit bekannt, die einfachen Fermente, insbesondere Zymase, keine Spaltung der *r*-Arabinose bewirken.

II. Aehnliche Differenzen, wie in der ungleichen Verbrennung der verschiedenen Arabinosen fanden wir auch in der Fähigkeit, in Glykogen überzugehen.

Ueber die Frage der Glykogenbildung aus gewöhnlicher *l*-Arabinose liegt bereits in den Arbeiten von E. Salkowski¹⁾ ein ausreichendes Material vor, aus dem hervorgeht, dass reichlicher Glykogenansatz allerdings mit individuellen Schwankungen erfolgt.

Nach Verfütterung von *d*- und *r*-Arabinose haben wir keine oder nur Spuren von Glykogen gefunden.

III. Das Verhalten der drei Arabonsäuren, die als Natriumsalz versüttet wurden, lässt ähnliche Unterschiede erkennen. Leider besitzen wir noch keine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung derselben; wir haben deshalb ihr Schicksal nach anderer Richtung hin verfolgt und geprüft, ob sie etwa durch Reduction in Pentosen zurückverwandelt, zu Trioxylglutarsäuren oxydiert oder durch oxydative Abbau im Sinne der Methode von O. Ruff in Tetrosen übergeführt werden. Keine dieser drei Möglichkeiten tritt ein, sondern es wird ein Theil der Arabonsäure, der nicht völlig verbrannt ist, unverändert ausgeschieden und kann als Phenylhydrazid isolirt werden.

IV. Dagegen konnten wir bei den Versuchen mit den drei Arabiten feststellen, dass der *d*-Arabit zum kleinen Theil zu *d*-Arabinose, resp. zur zugehörigen, in reinem Zustand noch unbekannten Ketopentose oxydiert wird. Das folgt aus dem kräftigen Ausfall der

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie 32, 393.

Orcin- und Pbloroglucin-Probe und aus der Isolirung eines bei 160° schmelzenden Pentosazons.

Unsere Versuche zeigen, dass die *l*-Arabinose dem Traubenzucker physiologisch viel näher steht als die *d*-Arabinose, die doch genetisch mit ihm verknüpft ist. Diese Thatsache verdient vielleicht Beachtung im Hinblick auf die Erfahrung, dass in der Natur *l*-Arabinose und *d*-Glucose weit verbreitet sind.

Ferner können wir folgern, dass die Configuration eingeführter Substanzen auf ihr Verhalten im lebenden Körper in ähnlicher Weise bestimmd wirkt, wie es E. Fischer für den Verlauf einfacher, ausserhalb der Zelle stattfindender fermentativer Processe dargethan hat, und dass allgemein auch für den höher entwickelten Organismus jene Beziehungen zwischen molecularem Bau von Angriffsobject und physiologischem Agens bestehen, denen Fischer im Bilde von Schloss und Schlüssel Ausdruck verlieh.

Da im Haushalte der Natur die Zucker der 6-Kohlenstoffreihe vielleicht eine noch wichtigere Rolle als die Pentosen spielen, bietet das Studium spiegelbild-isomerer Hexosen in der angegebenen Richtung einiges Interesse; wir sind damit zur Zeit beschäftigt.

Eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

269. Otto Ruff: Katalytische Reactionen.

I. Aluminiumchlorid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 30. Mai 1901; vorgetragen i. d. Sitzung von Herrn O. Ruff.)

Aluminiumchlorid ist als katalytische Substanz wohlbekannt, dank seiner Verwendung bei der von Friedel und Crafts 1877 entdeckten Synthese, seine Anwendbarkeit ist aber auf die organische Chemie beschränkt.

Ein eigenthümlicher Zufall hat mich darauf gebracht, einige merkwürdige Reactionen des Aluminiumchlorids zu finden, bei denen es gleichfalls als katalytische Substanz wirkt, die aber dem Gebiete der anorganischen Chemie angehören. Ich hatte ein Lösungsmittel für Aluminiumchlorid gesucht und daraufhin unter anderem die Chloride des Schwefels geprüft; dabei war es mir aufgefallen, dass jedesmal, wenn Schwefelmonochlorid und Sulfurylchlorid zusammen auf Aluminiumchlorid wirkten, eine Reaction eintrat, welche sich durch Entwicklung von schwefriger Säure und den Geruch nach Chlor bemerkbar machte. Dieser Spur folgend, stellte ich fest, dass Sulfurylchlorid,