

dem Namen *Hydrocarbostyryl* beschrieben ist, müsste nun — wie das Oxindol beim Destilliren über glühenden Zinkstaub Indol liefert — bei der gleichen Behandlung Skatol ergeben, falls dieses zur Phenylpropionsäure in der gedachten genetischen Beziehung steht. Wir haben jedoch beim Ueberleiten von *Hydrocarbostyryl* über erhitzten Zinkstaub nicht Skatol, sondern ein aromatisch riechendes Oel erhalten, welches keine Reaction auf Skatol zeigte.

Der fragmentarische Charakter der vorstehenden Mittheilung dürfte seine Entschuldigung in dem grossen Umfange des Untersuchungsgebietes finden, welches zu einer einigermassen vollständigen Bearbeitung noch eine grosse Reihe weiterer Versuche erheischt.

174. E. Salkowski und H. Salkowski: Ueber das Verhalten der Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure im Organismus.

(Eingegangen am 11. April.)

Die Hippursäure ist bekanntlich ein charakteristischer Bestandtheil des Harns der Pflanzenfresser, doch kommt sie, wenngleich in weit geringerer Menge, auch im Harn des Menschen und der Carnivoren vor und zwar auch bei vollständiger Ausschliessung pflanzlicher Nahrung. Man durfte wohl vermuthen, dass die bei reiner Fleischnahrung in Form von Hippursäure ausgeschiedene Benzoëssäure sich aus dem Eiweiss der Nahrung bilde, doch fehlte bisher jede nähere Einsicht in diesen Vorgang.

Nachdem wir gefunden haben, dass die Albuminsubstanzen bei der Pankreasfäulniss constant aromatische Säuren liefern, und zwar Fleisch und Fibrin regelmässig Phenylpropionsäure, durfte man annehmen, dass diese Säuren, durch den Zerfall von Eiweiss im Körper entstanden, zu Benzoëssäure oxydirt werden, die Hippursäure also auf diesem Umwege aus dem Eiweiss hervorgehen möchte. Eine Stütze für diese Annahme lag in der bereits von Erdmann und Marchand¹⁾ entdeckten Umwandlung von Zimmtsäure in Hippursäure innerhalb des Organismus, welche von Graebe und Schultzen²⁾ bestätigt und auch für die Mandelsäure nachgewiesen wurde. In der That hat sich unsere Voraussetzung für die Phenylpropionsäure bestätigt. Diese geht im Organismus vollständig in Benzoëssäure über und erscheint als Hippursäure im Harn, dagegen wird die Phenyllessigsäure nicht oxydirt, sondern bildet eine entsprechende Hippursäure, die man wohl am richtigsten als Phenacetursäure bezeichnet.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. XXVI, 494 (1842).

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 142, 346.

Die Phenylpropionsäure wurde in Mengen um 1.5 bis 2 g täglich, zum grössten Theil an Natron gebunden, einem Hunde mit der Nahrung gegeben. Der Harn wurde eingedampft und entweder direct nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen oder vorher mit Alkohol aufgenommen. In den alkoholisch-ätherischen Auszug ging ausschliesslich Hippursäure über, es fand sich keine Spur einer homologen Säure. Die Hippursäure zeigte nach der Reinigung den Schmelzpunkt 186° , welcher der reinen Säure zukommt; die durch Kochen mit Salzsäure abgespaltene Benzoësäure schmolz bei 121° .

Hiermit ist für die so lange unaufgeklärte Hippursäureausscheidung bei Fleischnabrung eine befriedigende Erklärung gewonnen; denn, da sich die Phenylpropionsäure sehr frühzeitig unter den Produkten der pankreatischen Fäulniss findet, so liegt aller Grund zu der Annahme vor, dass sich auch während des Lebens im Darmkanal eine gewisse Menge dieser Säure bildet. Auch die Hippursäure des Pflanzenfresserharns geht ohne Zweifel zu einem Theil auf diesem Wege aus Eiweiss hervor. Die Thatsache, dass auch ein hungerndes Thier, welches von seiner Körpersubstanz lebt, Hippursäure ausscheidet, wie der Eine von uns für den Hund gezeigt hat¹⁾, spricht wiederum, ebenso wie die Indicanausscheidung beim Hungerzustand, dafür, dass auch in den Geweben und Organen fäulnissartige Prozesse verlaufen, welche zur Abspaltung aromatischer Substanzen aus dem Eiweiss führen.

Die Phenylelessigsäure wurde in denselben Quantitäten an mehrere Hunde verfüttert. Die Verarbeitung des Harns war ganz dieselbe. Die Aetherrückstände wurden mit Kalkmilch und Wasser erwärmt, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Kohle behandelt und zur Krystallisation eingedampft. Aus dem Kalksalz wurde die Säure durch Salzsäure abgeschieden und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Phenacetursäure, $C_{10}H_{11}NO_3$, gleicht in ihrem Habitus der Hippursäure; sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, dicht auf einander liegenden Blättern, bei langsamer Ausscheidung in derben, anscheinend rechtwinkligen Prismen mit 2flächiger Zuspitzung. Sie ist in Wasser schwerlöslich, jedoch leichter als die Hippursäure, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in reinem Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 143° . Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; das Kalksalz besitzt etwa dieselbe Löslichkeit, wie das der Hippursäure.

Das Kupfersalz, durch doppelte Umsetzung erhalten, bildet einen blauen, krystallinischen, ziemlich schwer löslichen Niederschlag,

¹⁾ Diese Berichte XI, 500.

das Silbersalz einen fast unlöslichen, amorphen, allmählig krystallinisch werdenden Niederschlag.

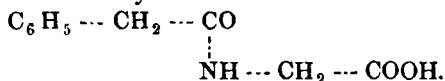
Die Analyse der Säure ergab

| | Berechnet | Gefunden im Mittel |
|---|-----------|--------------------|
| C | 62.18 | 62.16 |
| H | 5.70 | 6.07 |
| N | 7.25 | 7.20. |

Das Silbersalz gab

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Ag | 36.00 | 35.92. |

Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich die Säure leicht in Phenylelessigsäure und Glycocoll. Ihre Formel ist demnach



Die Phenacetursäure ist, wie man sieht, isomer mit der von Kraut erhaltenen Tolursäure. Hippursäure fand sich neben der Phenacetursäure in sehr geringer Menge, anscheinend nicht über die Norm vermehrt. Die Verschiedenheit in dem Verhalten der Phenylelessigsäure und der Phenylpropionsäure im Organismus ist jedenfalls sehr bemerkenswerth; sie zeigt übrigens, dass der von Graebe und Schultzen auf Grund ihrer Untersuchungen gezogene Schluss, dass die carboxylhaltigen Seitenketten der einbasischen aromatischen Säuren im Organismus stets zur Carboxylgruppe oxydirt werden, in dieser Allgemeinheit nicht gültig ist.

Berlin, Chem. Laboratorium des pathologischen Institutes.

Münster i. W., Chem. Laboratorium der Akademie.

175. W. Z. Bennett und H. B. Hill: Ueber Dichloracrylsäure aus Mucochlorsäure.

(Eingegangen am 12. April.)

Vor einigen Monaten hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. R. Jackson die aus der Mucobromsäure durch die Einwirkung von Baryhydrat entstehende Dibromacrylsäure beschrieben¹⁾. Es schien uns wünschenswerth, auch aus der Mucochlorsäure die entsprechende Dichloracrylsäure darzustellen, um sie mit der von Wallach entdeckten²⁾, und von Wallach und Hunäus näher untersuchten³⁾ Dichloracrylsäure vergleichen zu können.

Die Mucochlorsäure, von Schmelz und Beilstein entdeckt⁴⁾, wurde von ihnen nicht weiter verfolgt, da sie ihre Darstellung „lästigt

¹⁾ Diese Berichte XI, 1671.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1580.

³⁾ Diese Berichte X, 567; Ann. Chem. und Pharm. CXCHII, 7.

⁴⁾ Ann. Chem. und Pharm. III. Suppl., 280.