

# Zur Kenntniss der Eiweissfäulniss: III. Ueber die Bildung der nicht hydroxylierten aromatischen Säuren; Nachtrag.

Von

**Prof. E. Salkowski.**

(Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Institutes zu Berlin.)  
(Der Redaktion zugegangen am 9. December 1885.)

Zur Trennung und Gewichtsbestimmung der bei der Eiweissfäulniss wohl ausnahmslos neben einander auftretenden Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure habe ich in der citirten Abhandlung<sup>1)</sup> die Umwandlung der Säuren im Organismus benützt, d. h. die Ueberführung in Phenacetursäure resp. Hippursäure, da die von meinem Bruder<sup>2)</sup> angegebene Trennungsmethode zur Zeit der Anstellung meiner Versuche noch nicht bekannt war. Nachträglich ist es mir gelungen, ein ziemlich einfaches Verfahren zur Trennung der beiden Säuren aufzufinden.

Eine aus diversen Fäulnissversuchen stammende Quantität von flüchtigen aromatischen Säuren zeigte auch bei längerer Aufbewahrung durchaus keine Neigung zur Krystallisation. Um die Säuren aus dem Oel in fester Form zu erhalten, führte ich dieselben nach dem Vorgange von Nencki und Stöckly<sup>3)</sup> in das Zinksalz über, zugleich in der Hoffnung, dadurch vielleicht eine Trennung der Säuren herbeiführen zu können. Dieses ist nun in der That geglückt.

1) Diese Zeitschrift, Bd. 9, S. 500.

2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 8, S. 323.

3) Journal für practische Chemie, N. F., Bd. 24, S. 17.

Das erwähnte Oel wurde in einer Reibschale mit einer relativ grossen Quantität Zinkoxyd und etwas Wasser sorgfältig und andauernd verrieben, der entstandene körnige Brei in einen grossen Kolben gebracht und zweimal mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Liter Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der filtrirten heissen Lösungen schied sich sowohl aus dem ersten, wie aus dem zweiten Auszug eine unbedeutende Quantität eines krystallisirten Zinksalzes aus: Krystallisation I und II. Die Mutterlauge der beiden Krystallisationen wurde vereinigt und eingedampft. Es wurden so wiederum zwei krystallisirte Fractionen erhalten — die Mutterlauge krystallisirte fast bis auf den letzten Tropfen —, die mit Nr. III und IV bezeichnet werden mögen.

Die Hauptmasse der Säure resp. des Zinksalzes war beim Auskochen mit Wasser offenbar nicht in Lösung gegangen. Der Rückstand wurde nun mit Salzsäure einige Zeit gelind erwärmt, dann erkalten gelassen, die erhaltene krümelige Masse mit Wasser gut ausgewaschen. Auf Filtrirpapier an der Luft getrocknet, schmolz sie beim Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde die Säure in das Ammonsalz übergeführt, etwas Farbstoff durch Erwärmen der Lösung mit Kohle entfernt und die von der Kohle abfiltrirte, verdünnte Lösung mit Salzsäure gefällt. Da die Phenylpropionsäure zu den Substanzen gehört, welche auch bei völliger Reinheit längere Zeit hindurch ölförmig bleiben können, andererseits für «Krystallinfection» ausserordentlich empfänglich ist, so wurde ein kaum sichtbares Krystallbruchstück von Phenylpropionsäure in die Mischung hineingeworfen: beim Umschwenken erstarrte die Mischung zu einem rein weissen Krystallbrei. Abfiltrirt und gewaschen, zeigte die Säure nach dem Trocknen den Schmelzpunkt  $49^{\circ}$ . Ein Antheil der Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt: die Säure schied sich in charakteristischen nadelförmigen Krystallen aus.

Sämmtliche Fractionen des Zinksalzes wurden ebenso durch Salzsäure zersetzt.

Die Säure aus Fraction I blieb bei kühler Zimmertemperatur flüssig, bei 0° erstarrte sie allmählig, abfiltrirt und zwischen glattem Papier stark abgepresst, wobei relativ viel Oel in das Papier überging, schmolz sie bei 42°.

Die Säure aus Fraction II erstarrte allmählig bei Zimmertemperatur, ihr Schmelzpunkt lag bei ungefähr 50°.

Die Säure aus Fraction III erstarrte gleichfalls bei Zimmertemperatur, ihr Schmelzpunkt lag bei etwa 73°; ganz ebenso verhielt sich die Säure aus Fraction IV.

Die Säuren aus Fraction III und IV wurden dementsprechend vereinigt, zwischen Papier stark abgepresst und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure hatte den Habitus reinsten Phenyllessigsäure: sie bildete grosse, äusserst dünne Krystalltafeln, die nach dem Abfiltriren fest auf einander liegend, fast silberglänzend erschienen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 76—77°. Von Analysen wurde Abstand genommen, da sie doch über die Reinheit der Substanzen in diesem Falle nichts aussagen können, an der Identität aber kein Zweifel obwalten kann.

Die Ueberführung der Säuren in das Zinksalz ist also nicht allein geeignet zur Reindarstellung der Hydrozimmersäure, sondern auch zur Trennung der beiden Säuren, wenn sie, was bei der Eiweissfäulniss die — vielleicht ausnahmslose — Regel ist, zusammen vorkommen. Die Trennung ist nur mit geringem Verlust verbunden, da die Quantität der nicht weiter verwertheten Fractionen I und II ausserordentlich gegen die von Fraction III und IV zurücktrat, noch mehr natürlich gegen das nicht in Lösung gegangene Zinksalz. Die grössere Löslichkeit des phenyllessigsauren Zink gegenüber dem phenylpropionsauren geht auch aus dem Verhalten der Natriumsalze zu Chlorzink hervor: eine 1procentige Lösung von Phenylpropionsäure, mit Natron genau neutralisirt, giebt auf Zusatz von Chlorzinklösung sofort einen krystallinischen Niederschlag, eine gleiche Lösung von Phenyllessigsäure bleibt dagegen lange Zeit ganz klar, erst allmählig fällt etwas Zinksalz aus.