

Zur Kenntnis der Ätherschwefelsäuren.

Von

Max Federer.

(Aus der chemischen Abteilung des pathologischen Instituts der Universität Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 17. Juli 1914.)

Vor einigen Jahren hat Sato¹⁾ im hiesigen Laboratorium Versuche über die Frage ausgeführt, welche Bindungsform der Schwefel schwefelhaltiger Substanzen haben müsse, um — wenigstens teilweise — als Ätherschwefelsäure im Harn zu erscheinen. Hierzu mußte dem Organismus gleichzeitig der zur Bildung der Ätherschwefelsäure erforderliche Paarling der aromatischen Reihe zugeführt werden. Als solcher diente Phenol. Es ergab sich, daß Cystin und feinverteilter Schwefel, Sulfidal des Handels, in geringerem Grade auch Schwefelharnstoff imstande sind, eine Steigerung der Phenolschwefelsäure herbeizuführen, ohne daß indessen diese Körper bei dem immerhin geringen Umfange der Ätherschwefelsäurebildung als wirksame Antidote der Phenolvergiftung betrachtet werden können. In einem Versuche nun, in welchem Sato Sulfoharnstoff ohne Phenol gab, schien aber auch dieser allein schon eine Steigerung der Ätherschwefelsäureausscheidung zu bewirken. Diese auffallende Beobachtung wurde dann von Masuda²⁾ weiter verfolgt und von ihm mit Sicherheit festgestellt, daß Sulfoharnstoff eine Steigerung der Ätherschwefelsäureausscheidung beim Kaninchen herbeiführt.

Fast gleichzeitig wurde dasselbe von Kanschegg³⁾ am Hund beobachtet, wenn auch die Steigerung der Ätherschwefelsäure hier nur sehr gering war.

Kojo⁴⁾ wiederholte diese Versuche am Hunde und er-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 63, S. 378 (1909).

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 67, S. 28 (1910).

³⁾ Arch. f. exp. Pathologie u. Pharm, Bd. 62, S. 502 (1910).

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 159 (1911).

hielt in lang ausgedehnten Versuchsreihen am Hund sowohl nach Darreichung von Schwefelharnstoff als von Sulfidal recht erhebliche Steigerungen der Ätherschwefelsäure.

Nachdem nun E. Salkowski¹⁾ gefunden hat, daß die Quantität des «Nichtsulfatschwefels» im Harn bei Fütterung mit Weißkohl weit größer ist, als bei Fütterung mit Mohrrüben, lag es nahe, die Frage aufzuwerfen, ob nicht auch bei dieser von Natur aus schwefelreicheren Nahrung die Quantität der Ätherschwefelsäure größer sei als bei einer schwefelärmeren. Diese Möglichkeit lag um so näher, als auch die Gesamtschwefelsäureausscheidung bei «Weißkohlkaninchen» weit größer ist, als bei «Mohrrübenkaninchen».²⁾

Auf Veranlassung von Prof. E. Salkowski habe ich mich mit dieser Frage und einer sich daran anschließenden beschäftigt.

Ein Kaninchen wurde 6 Tage mit Kohl und 6 Tage mit Mohrrüben gefüttert, der Harn jeden Tag entnommen und zugleich die Blase des Kaninchens jedesmal ausgedrückt. In jeder Portion wurde die Gesamtschwefelsäure und der Stickstoff bestimmt. Die Resultate sind in der umstehenden Tabelle I wiedergegeben.

Zum Schlusse des Versuches verweigerte das Kaninchen weitere Nahrungsaufnahme und wurde zur Erholung in den Stall gegeben. Die großen Schwankungen des N-Gehaltes weisen übrigens auf ein nicht ganz normales Verhalten des Tieres auch während des Versuches hin. Bei der Berechnung der Mittelwerte für die Mohrrübenfütterung wurden die ersten 2 Tage nicht berücksichtigt, da sie offenbar noch unter dem Einflusse der vorangegangenen Kohlfütterung stehen.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 89, S. 485 (1914).

²⁾ Dieses letztere Argument hat allerdings inzwischen seine Unterlage eingebüßt, da es sich gezeigt hat, daß die größere Schwefelsäureausscheidung bei Weißkohlfütterung dem weit höheren Gehalt des Weißkohls an Sulfaten gegenüber den Mohrrüben entspricht. Die Arbeit befindet sich im Druck und erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Anm. bei d. Korrektur: Die Arbeit ist inzwischen in dieser Zeitschrift, Bd. 92, S. 89 erschienen.

Tabelle I.

Datum	Gesamt- schwefelsäure		Äther- schwefel- säure als BaSO ₄	Gesamt- schwefel- säure : Äthyl- schwefel- säure = 1:	N	N : Sul- fat-S	Bemerkungen
	als BaSO ₄	als S					
16./2.	1,7388	0,2388	0,0989	17,5	1,1760	4,9	Kohlfütterung
17.	1,5661	0,2151	0,1155	13,5	1,1944	5,5	
18.	1,6475	0,2261	0,1075	15,3	1,0675	4,7	
19.	0,8040	0,1104	0,0572	14,0	0,5460	4,9	
20.	1,4483	0,1988	0,1055	13,7	1,1760	5,9	
21.	1,6160	0,2219	0,0930	17,3	1,2005	5,4	
Mittel . .	1,4701	0,2018	0,0963	15,2	1,0601	5,2	
22./2.	0,7110	0,0976	0,0660	10,7	0,8620	8,8	Mohrrüben- fütterung
23.	1,1578	0,1590	0,0662	10,8	0,8330	5,2	
24.	0,4193	0,0576	0,0620	6,8	0,7350	12,7	
25.	0,2352	0,0323	0,0667	3,5	0,7105	22,0	
26.	0,2474	0,0340	0,0593	4,2	0,6125	18,0	
27.	0,4010	0,0551	0,1125	3,6	0,9275	16,8	

Mittelwerte:

1,4701	0,2018	0,0963	15,2	1,0601	5,2	Kohl
0,3257	0,0447	0,0676	4,5	0,7464	17,4	Mohrrüben

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist die Ausscheidung der Gesamtschwefelsäure bei Kohlfütterung nicht durch die Vermehrung der Ätherschwefelsäure, sondern durch die des Sulfatschwefels bedingt; immerhin ist auch eine Steigerung der Ätherschwefelsäure bemerkbar. Während aber die absolute Menge der Ätherschwefelsäure nur wenig ansteigt, vermehrt sich der Sulfatschwefel fast auf das Dreifache. Dementsprechend steigt das Verhältnis der Sulfatschwefelsäure zur Ätherschwefelsäure von 4,5 : 1 auf 15,2 : 1.

Material zur Beurteilung dieser Frage liegt übrigens auch in den Versuchen Masudas vor, insofern dieser an den 10 der Verabreichung von Schwefelharnstoff vorangehenden Normaltagen die Ätherschwefelsäure bestimmte. Darnach betrug die Ausscheidung an Ätherschwefelsäure ausgedrückt als BaSO₄

an den Normaltagen bei Fütterung mit Weißkohl 0,071 g pro Tag, bei Fütterung mit Futterrüben und 20 g Dextrin nur 0,025 g. Allerdings ist dabei zu beachten, daß das Tier nur 100 g Futterrüben pro Tag erhielt, die Werte also nicht direkt vergleichbar sind.

Der N-Gehalt des Harns beträgt bei Mohrrübenfütterung ca. 0,75 g, bei Kohlfütterung ca. 1,1 g pro Tag. Da die Gesamtschwefelsäure aber weit höher ansteigt, beträgt das Verhältnis von N: Sulfatschwefel im ersten Falle 17 : 1, im letztern 5 : 1.

Aus den von Sato angestellten Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß die Bildung der Ätherschwefelsäuren bei gleichzeitiger Zufuhr von Phenol und schwefelhaltigen Substanzen weit erheblicher gesteigert wird als bei Zufuhr schwefelhaltiger Substanzen allein. In analoger Weise war die Möglichkeit gegeben, bei Fütterung mit dem im Verhältnis zu Mohrrüben weit schwefelreicheren Kohl die Ätherschwefelsäuren im Harn zu vermehren und dadurch eine größere Entgiftung des Phenols durch ein natürliches Futter zu bewirken.

Ein zu diesem Zwecke angestellter Versuch zeigte jedoch nicht den erwarteten Verlauf. Wie aus der Tabelle II ersichtlich ist, steigt bei Mohrrübenfütterung unter dem Einflusse des Phenols der Wert für Ätherschwefelsäure auf ca. das 3fache, bei Kohlfütterung nur auf ca. das 1 $\frac{1}{2}$ fache.

Tabelle II.

Datum	Gesamt-schwefel		Äther-schwefel-säure als BaSO ₄	N	N: Sul-fat-S	Gesamt-schwefel-säure : Äthyl-schwefel-säure	Bemerkungen
	als BaSO ₄	als S					
15. 3.	0,4700	0,0645	0,0717	0,6300	9,8	6,6	} Mohrrüben } } + 0,4 g } } Phenol
16.	0,3515	0,0483	0,0696	0,6125	12,7	5,1	
17.	0,3045	0,0418	0,0653	0,7875	18,8	4,7	
18.	0,3125	0,0429	0,1717	0,7350	17,1	1,8	
19.	0,3039	0,0417	0,1904	0,7000	16,8	1,6	
20.	0,3065	0,0421	0,1763	0,7700	18,3	1,7	

(Fortsetzung.)

Datum	Gesamt- schwefel		Äther- schwefel- säure als BaSO ₄	N	N : S	Gesamt- schwefel- säure : Äthyl- schwefel- säure	Bemerkungen
	als BaSO ₄	als S					
21./3.	1,1515	0,1581	0,1706	1,0750	6,8	6,7	Kohl + 0,4 g Phenol
22.	1,2132	0,1666	0,1156	1,0920	6,5	10,7	
23.	1,2810	0,1759	0,1124	0,9870	5,6	11,4	
24.	1,3596	0,1867	0,2008	0,7560	4,0	6,8	
25.	1,3152	0,1806	0,1815	0,8400	4,6	7,3	
26.	1,3326	0,1830	0,1976	0,7980	4,4	6,7	
Mittelwerte:							
	0,3752	0,0515	0,0688	0,6766	13,8	5,5	Mohrrüben
	0,3076	0,0422	0,1795	0,7350	17,4	1,7	Mohrrüben + Phenol
	1,2152	0,1669	0,1329	1,0513	6,3	9,6	Kohl
	1,3358	0,1834	0,1933	0,7980	4,3	6,9	Kohl+Phenol