

durch unrichtige Zusammensetzung der Gase nur dann vorkommen können, wenn die oftmalige Untersuchung der Gase ausser Acht gelassen wird.

Die Verluste durch Nichtabsorption im Gay-Lussac'schen Apparat sind bei richtigem Gang so gering, dass dieselben vollständig unberücksichtigt werden können.

Bezüglich der nothwendigen Volumina $N_2 O_3$, welche bei richtigem Gang der Kammern und normalem Gehalt der Eintrittsgase an SO_2 in den Austrittsgasen enthalten sein müssen, behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Liesing, November 1874.

480. M. Jaffe: Ueber einen neuen Bestandtheil des Hundeharns.
(Eingegangen am 5. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch die folgende Mittheilung möchte ich die Aufmerksamkeit der Fachgenossen einer bisher unbekanntem, stickstoffhaltigen Verbindung zuwenden, welche ich vor Kurzem als regelmässigen Bestandtheil in dem Harn eines Hundes antraf und aus demselben in der bedeutenden Quantität von 2--3 Grm. pro Tag isoliren konnte. Leider wurde die Untersuchung dieser Substanz, die in chemischer und physiologischer Beziehung wichtige Resultate zu versprechen schien, durch einen unglücklichen Zufall plötzlich unterbrochen; kurze Zeit, nachdem ich begonnen, das so reichlich gelieferte Material zu sammeln und bevor ich noch angefangen hatte, den Gesamtstoffwechsel des merkwürdigen Thieres zum Gegenstand eingehender Beobachtungen zu machen, ist mir der Hund eines Tages entflohen und trotz aller Nachforschungen verloren geblieben. — Ich habe seitdem die neue Substanz im Harn von 8 oder 9 anderen Hunden vergeblich gesucht und auch im menschlichen Urin nicht auffinden können.

Das entlaufene Thier — ein junger Pudel — hatte mehrere Wochen zu Fütterungsversuchen mit Paranitrotoluol gedient, über welche ich in einer besonderen Mittheilung berichten werde; es lag deshalb nahe, den neuen Körper für ein pathologisches Stoffwechselprodukt zu halten; ja ich meinte anfangs, es mit einem Derivat des Nitrotoluols selbst zu thun zu haben, bis die nähere Kenntniss seiner Eigenschaften mich von der Unmöglichkeit dieser Annahme überzeugte. — Gleichwohl konnte das Auftreten des abnormen Produktes von irgend welcher durch die Nitrotoluolfütterung hervorgerufenen krankhaften Störung herrühren, und ich zweifelte lange Zeit hindurch so wenig an einem derartigen Zusammenhang, dass ich nach Beendigung jener Fütterungsversuche das völlig zur Norm zurückgekehrte Thier unbeachtet liess und mich um seinen Harn nicht weiter kümmerte. Wie sehr be-

dauerte ich aber diese Unterlassung, als ich etwa $\frac{1}{4}$ Jahr später bei einer zufälligen Untersuchung des Harns zu meiner grössten Ueerraschung die in Rede stehende Verbindung wieder antraf und nun Tag für Tag in annähernd gleichen Quantitäten gewinnen konnte; bis zur Flucht des Thieres, die 6 Tage später erfolgte, sammelte ich noch über 10 Grm.; aber das kostbare Material der vorangegangenen 3 Monate hatte ich, ohne es zu wissen, verloren.

Das Thier war damals vollkommen gesund; die letzten Nachwehen der Nitrotoluolfütterung, welche überhaupt nur sehr geringfügige Krankheitserscheinungen zur Folge hatte, waren seit Monaten spurlos verschwunden; ebenso lange war das Thier zu keinem Versuche benutzt, vollkommen unbehelligt geblieben und erfreute sich bei reichlicher, aus Pferdefleisch und Küchenabfällen bestehender Nahrung eines ungetrübten Wohlseins und grosser Munterkeit; kurz es zeigte, abgesehen von der Anomalie seines Harns ein in jeder Beziehung normales Verhalten. — Es kann daher das Auftreten des neuen Körpers keineswegs als pathologische Erscheinung gelten und von einem Einfluss des Nitrotoluols um so weniger die Rede sein, als bei mehreren anderen Hunden, die wochenlang damit gefüttert wurden, die merkwürdige Veränderung des Harns nicht auftrat.

Die Darstellung unserer Substanz war ziemlich leicht. Häufig genügte es, den Harn oder seinen alkoholischen Auszug auf dem Wasserbade stark zu concentriren, um beim Erkalten eine allerdings unvollständige Krystallisation zu erhalten, welche von beigemengtem Harnstoff leicht befreit werden konnte.

Es stellte sich heraus, dass die vollständige Ausscheidung durch die Anwesenheit anderer Stoffe gehindert wurde, welche sich aus dem angesäuerten Alkoholextrakt durch Behandlung mit Aether entfernen liessen. Am besten war daher folgendes Verfahren: Der Urin wurde auf dem Wasserbade zum Syrup abgedampft und wiederholt mit heissem Alkohol extrahirt. Von den vereinigten Auszügen wurde nach circa 12—24stündigem Stehen der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) stark angesäuert und mehrmals mit grossen Portionen Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung war der angesäuerte Harnrückstand fast erstarrt zu einem Brei von Krystallen, welche durch Filtriren mit der Bunsen'schen Pumpe von der syrupösen Mutterlauge getrennt, durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol von anhaftendem Harnstoff ¹⁾ befreit und durch einmaliges Umkrystallisiren farblos erhalten wurden.

Diese Krystalle bestanden, wie die Untersuchung ergab, aus der

¹⁾ Die Krystallisationen enthielten stets auffallend wenig Harnstoff, und schien überhaupt der Harnstoffgehalt des den neuen Körper enthaltenden Urins, so weit es sich ohne quantitative Bestimmung beurtheilen liess, erheblich verringert zu sein.

Schwefelsäureverbindung des neuen Körpers und wurden zur Isolirung des letzteren in verschiedener Weise behandelt. Entweder löste ich das schwefelsaure Salz in heissem Wasser, fügte vorsichtig Barytwasser hinzu, so lange noch ein Niederschlag erfolgte, und filtrirte noch heiss; beim Erkalten schied sich die Substanz in prachtvollen farblosen Krystallen aus. (Ein Ueberschuss von Baryt ist sorgfältig zu vermeiden, weil man sonst eine nicht krystallisirende, äusserst leicht lösliche Baryumverbindung erhält). Oder ich löste das Sulphat in Ammoniak und fällte die filtrirte Lösung mit Essigsäure. In der einen oder anderen Weise dargestellt genügte einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, um die Substanz vollkommen rein zu erhalten.

Eigenschaften. Die Verbindung krystallisirt bei langsamer Ausscheidung in farblosen dünnen Prismen, welche oft die Länge eines halben Zolls und darüber erreichen, bei schneller Ausscheidung in feinen Nadeln. Sie enthält Krystallwasser, welches bei 105° C. leicht entweicht, an der Luft ist sie beständig. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. In absolutem Alkohol verlieren die Krystalle ihr Wasser, werden trübe und zerfallen. — Bis nahe an ihren Schmelzpunkt können sie erhitzt werden, ohne erhebliche Zersetzung zu erleiden, bei 212° bis 213° schmelzen sie unter stürmischer Gasentwicklung zu einem gelblichen Oel, welches beim Erkalten glasig erstarrt.

Die Analysen führten zu der Formel: $C_6 H_6 N_2 O_2 + 2 H_2 O$.

1) 0.3010 (über $H_2 SO_4$ getrocknet) verloren bei 105° — 110° $0.0625 H_2 O$, i. e. 20.76 pCt.

2) 0.3390 lufttrocken verloren bei 110° $0.0704 H_2 O$, i. e. 20.76 pCt.

3) 0.3464 verloren bei 110° 0.0716 i. e. 20.66 pCt.

1) 0.2664 bei 110° getrocknet, gaben $0.1015 H_2 O$ u. $0.5031 CO_2$.

2) 0.2773 bei 110° getrocknet gaben $0.5276 CO_2$ u. $0.1151 H_2 O$.

3) 0.2667 gaben $0.5074 CO_2$ u. $0.1017 H_2 O$.

4) 0.2437 gaben $0.4624 CO_2$ u. $0.0982 H_2 O$.

1) 0.3165, mit Kupferoxyd und O verbrannt gaben 55.5 CC N bei 15° C. u. 758 Mm. Hg.

2) 0.2927 gaben 52.5 CC. N bei 16.5° C. u. 761 Mm. Hg.

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_6 H_6 N_2 O_2 + 2 H_2 O$		I.	II.	III.	IV.
C_6	72	52.17 pCt.	51.5	51.89	51.88	51.8
H_6	6	4.34 pCt.	4.23	4.6	4.23	4.46
N_2	28	20.22 pCt.	...	20.46	20.88	
O_2	32					
	138					
$2 H_2 O$	36	20.69 pCt.	20.76	20.76	20.66	

Die Verbindung hat einerseits die Eigenschaften einer Säure, sie röthet blaues Lakmuspapier, löst kohlensaures Baryum und bildet mit vielen Oxyden Salze, die zum Theil krystallisiren, deren Untersuchung aber noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt hat. Andererseits zeigt sie ausgesprochen basische Eigenschaften; sie geht mit Mineralsäuren gut krystallisirende Verbindungen ein, während sie sich mit den organischen Säuren, Essigsäure, Oxalsäure etc. nicht verbindet.

Das salzsaure Salz, $C_6 H_6 N_2 O_2 HCl$ krystallisirt aus heisser concentrirter Salzsäure in feinen Nadeln, die unter dem Mikroskop als rhombische Blättchen erscheinen. Mit Salzsäure ausgewaschen und mehrere Tage über Kalihydrat getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, bildet es eine silberglänzende, luftbeständige Masse, die kein Krystallwasser enthält und selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 120^0 keinen Gewichtsverlust erleidet. Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich, in Salzsäure schwer löslich.

1) 0.3573 bei 110^0 getrocknet gaben 0.2898 Ag Cl.

2) 0.4163 bei 110^0 getrocknet gaben 0.3387 Ag Cl.

Berechnet	Gefunden.	
für $C_6 H_6 N_2 O_2 HCl$.	I.	II.
Cl 20.34 pCt.	20.0	20.12.

Das salpetersaure Salz, $C_6 H_6 N_2 O_2, HNO_3$ ist von allen Verbindungen die am meisten charakteristische und wegen seiner Schwerlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure und seiner eigenthümlichen Krystallform ganz besonders zur Erkennung des neuen Körpers geeignet. Man erhält es aus wässrigen Lösungen des letzteren auf Zusatz von Salpetersäure als weissen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet aus sichelförmig gebogenen, an ihren Enden wie gefranzt oder zernagt aussehenden Blättchen besteht. Häufig sind mehrere solcher Blättchen zu kreuz- oder rosettenförmigen Aggregaten vereinigt. Ab und zu, namentlich bei langsamer Ausscheidung aus heisser Lösung, begegnet man auch wohl aus gebildeten rhombischen Blättchen.

In verdünnter Salpetersäure ist das Salz, wie bemerkt, sehr schwerlöslich, fast unlöslich, ebenso in Alkohol; in Wasser ist es leicht löslich. Beim Auswaschen mit Wasser oder Alkohol scheinen die Krystalle etwas HNO_3 zu verlieren; für die Analyse wurden sie daher mit verdünnter HNO_3 gewaschen und alsdann über Kalihydrat bis zu constantem Gewicht stehen gelassen. So dargestellt können sie bei 110^0 und darüber ohne Gewichtsverlust getrocknet werden; sie sind wasserfrei. Bei raschem Erhitzen verpufft das Salz unter Entwicklung rother Dämpfe.

1) 0.3170 (nach Vermischung mit viel gepulvertem CuO in einem

einseitig zugeschmolzenen Rohr verbrannt) gaben 0.4199 CO_2 und 0.1088 H_2O .

2) 0.2423 bei 105° getrocknet gaben mit CuO und metallischen Cu verbraucht 44 CCN bei 16.0°C . und 747.3 Mm. Hg .

	Berechnet für $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{HNO}_3$.	Gefunden.
C	35.82 pCt.	36.12 pCt.
H	3.48 -	3.84 -
N	20.89 -	20.8 -

Das schwefelsaure Salz $(\text{C}_6 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_2)_2 \text{H}_2 \text{SO}_4$, krystallisirt aus heisser verdünnter Schwefelsäure in mikroskopischen Nadeln und Blättchen, ebenfalls wasserfrei. Nur einmal erhielt ich die Verbindung in fast zolllangen atlasglänzenden Nadelgruppen, die beim Auswaschen trübe wurden und zerfielen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer, in Alkohol unlöslich. Beim Auswaschen scheinen die Krystalle etwas Säure zu verlieren, daher die Analysen stets etwas zu niedrige Zahlen ergaben.

1) 0.4224, bei 120° getrocknet gaben 0.2476 Ba SO_4 ,
entsprechend 24.6 pCt. $\text{H}_2 \text{SO}_4$.

2) 0.3234 gaben 0.1883 Ba SO_4 ,
entsprechend 24.48 pCt. $\text{H}_2 \text{SO}_4$.

Die Formel verlangt 26.2 pCt. $\text{H}_2 \text{SO}_4$.

Was die Constitution des neuen Körpers betrifft, so wage ich es noch nicht, irgend eine Vermuthung auszusprechen, da die wenigen Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt, bisher zu keinem entscheidenden Resultat geführt haben. Hoffentlich bin ich bald in der Lage, Weiteres über den Gegenstand berichten zu können.

Königsberg i. Pr., December 1874.

481. M. Jaffe: Ueber das Verkalten des Nitrotoluols im thierischen Organismus.

(Eingegangen am 5. December.)

Im Anschluss an toxicologische Untersuchungen über das eminent giftige Nitrobenzol schien es mir von Interesse, die Wirkung des Nitrotoluols auf den thierischen Organismus kennen zu lernen und namentlich zu erfahren, ob die drei isomeren Modificationen dieser Verbindung entsprechend ihren chemischen Eigenschaften ein verschiedenes Verhalten zeigen würden. Allem Anschein nach musste das flüssige (1.2) Nitrotoluol, weil es durch Oxydationsmittel schwerer angegriffen wird, dem Thierkörper weit verderblicher sein als die leichter oxydirbare Para- und Metaverbindung, von denen auf Grund