356 Garrod, üb. die Umwandl. der Benzoëssäure in

stande $2\frac{1}{2}$ At. Wasser enthalten. Während jedoch die Weinsäure unter dem Einflusse des Kali's sich in Oxal- und Essigsäure mit grosser Leichtigkeit umsetzt, so verwandelt sich die Essigschwefelsäure unter den nämlichen Umständen nicht in Schwefelsäure und Essigsäure.

Bemerken wir überdiess, dass, während in der Weinsäure 2 Molecüle Wasser innig gebunden sind, welche unter dem Einflusse der Basen nicht verschwinden, die Essigschwefelsäure im Gegentheile leicht ihr ganzes Wasser verliert, mit Ausnahme der beiden Molecüle, welche den beiden Molecülen der Basis des essigschwefelsauren Silbers entsprechen.

So würde man bei dem Vergleiche der beiden Formeln finden:

Das zweite Molecül der Säure würde im erstern Falle dreibasisch sein, während es im zweiten Falle stets einbasisch bleibt.

Es ist nicht nöthig, darauf aufmerksam zu machen, wie sehr die Existenz einer Essigschwefelsäure die schon so ausgezeichneten Analogien, durch welche die Benzoë- und Essigsäure verbunden sind, unterstützt. Es ist offenbar, dass die Essigschwefelsäure und Benzoëschwefelsäure Körper sind, welche derselben Reihe angehören.

L.

*Ueber die Umwandlung der Benzoëssäure in Hippursäure im thierischen Organismus *).*

Von

G A R R O D.

(*Philosophical Magazine and Journal of Science, third Series.*
June 1842.)

Dr. Alex. Ure hat angegeben, dass nach dem Genusse von Benzoëssäure oder einem ihrer Salze Hippursäure in dem Körper gebildet und von den Nieren als ein lösliches Hippurat

*) Vgl. dies. Journ. XXVI. 491.

ausgeschieden wird und dass dieses hippursanre Salz durch die Verbindung von Benzoësäure mit Harnsäure gebildet werde. Er bemerkt ferner, dass keine Spur von Harnsäure oder ihren Salzen nach dem Genusse von Benzoësäure im Urin gefunden werden kann.

Ich habe mehrmals Dr. Ure's Versuche wiederholt, indem ich von 1 Scrupel bis zu $\frac{1}{2}$ Drachme Benzoësäure auf einmal einnahm, und habe stets eine bedeutende Menge Krystalle von Hippursäure erhalten, von 15—29 Gran steigend, welche nach 3—4 Stunden durch Zusatz von Salzsäure anschossen. Diese Krystalle besaßen alle Eigenschaften der Hippursäure, die Krystallform, die geringe Löslichkeit in kaltem Wasser und Aether, die leichte Löslichkeit in Alkohol, die Entwicklung von Stickstoff und auch den Geruch nach Tonkabohnen, wenn sie bis zur Zersetzung erhitzt wird, und meine Versuche bestätigen daher in so weit Dr. Ure's Hauptversuch. Er erwähnt auch eine andere Prüfung auf Hippursäure, dass nämlich, wenn sie mit verdünnter Salpetersäure zur Trockne abgedampft und Ammoniak hinzugefügt wird, eine schöne Purpurfarbe entstehe. Diess ist blos mit aus Urin erhaltenen Krystallen der Fall, aber keine Eigenschaft der reinen Hippursäure. Die Ursache davon soll sogleich gezeigt werden.

Dr. Ure behauptet, dass keine Spur von Harnsäure im Urin gefunden werden kann; aber bei der Untersuchung war ich stets im Stande, durch Hinzusetzung von wenig Salpetersäure, sorgfältige Abdampfung und Halten der Schale über Ammoniak eine deutliche Spur von Harnsäure aus 1 oder 2 Tropfen Urin zu erhalten, wobei eine deutliche Spur von Murexid gebildet wurde; so auch, wenn das Schälchen, in welchem Krystalle von Hippursäure enthalten sind, genau geprüft wird, findet man sehr kleine Körnchen auf dem Boden, welche Krystalle von Harnsäure sind; ferner bei Betrachtung der Hippursäurekrystalle unter dem Mikroskope findet man eine grosse Anzahl ihnen anhängender Harnsäurekrystalle, und diess ist die Ursache von der Entstehung der besprochenen Purpurfarbe, welche er als ein Zeichen der Hippursäure angegeben hat. Werden die Krystalle in Alkohol gelöst, so bleibt die Harnsäure ungelöst, und die aus der alkoholischen Auflösung krystallisierende Hippursäure giebt nicht mehr die purpurne Färbung.

358 Garrod, üb. die Umwandl. der Benzoësäure in

Bei Sammlung der Harnsäure aus einer gleichen Menge Urin, welcher bei derselben Nahrung in mehreren Tagen gebildet war, wovon die eine gegen 27 Gran, die andere keine Hippursäure enthielt, erhielt ich folgende Resultate:

Aus $4\frac{1}{2}$ Unzen Urin, wenn keine Benzoësäure genossen wurde, 1,07 Gran Harnsäure; aus $4\frac{1}{2}$ Unzen Urin, nachdem 30 Gran Benzoësäure eingenommen worden waren, 0,96 Gran Harnsäure; Differenz zu Gunsten des ersten 0,11 Gran.

Beim zweiten Experimente konnte auch ein kleiner Verlust durch das dabei nöthige sorgfältigere Auswaschen der Krystalle entstanden sein. Wenn wir nun annehmen, dass Harnsäure zersetzt wird, um die Elemente zu liefern, welche zur Bildung der Hippursäure zur Benzoësäure hinzugefügt werden müssen, so finden wir, dass jedes Aequivalent von Benzoësäure die Hinzufügung von $C_4H_{12}O_4N_2$ erfordert. Um den Stickstoff zu erhalten, würden 4 At. Benzoësäure 1 At. Harnsäure, oder $\frac{1}{2}$ Drachme Benzoësäure etwas mehr als 10 Gr. Harnsäure erfordern. Nun enthielt die Menge Urin im Experiment ohne Benzoësäure nur 1,07 Gr. Harnsäure, und doch war die Menge nicht wesentlich verringert, wenn 28 Gran Hippursäure im Urin gefunden wurden. Es kann daher nicht sein, dass Hippursäure von der Harnsäure gebildet wird.

Wenn wir den Gegenstand theoretisch untersuchen, so scheint es nicht wahrscheinlich, dass ein Körper wie Benzoësäure, der so schwache Verwandtschaft besitzt und, wenn er genossen, keine fühlbare Wirkung auf den Körper hervorbringt, sollte im Stande sein, eine so beständige Verbindung wie Harnsäure zu zerlegen und der letztern die nöthigen Elemente zu ihrer Umwandlung in Hippursäure zu entziehen. Aber da Hippursäure im Urin wirklich gebildet wird, woher erhält sie die Bestandtheile?

Die Menge des Harnstoffes fand sich in mehreren Versuchen vermindert; konnte diess die Ursache sein? Wir können keine rationelle Formel für die Erklärung der Umwandlung finden, wenn wir annehmen, dass sie vom Harnstoffe allein herühre. Wir können allerdings die geforderten Elemente auswählen, aber im letzten Falle müssten wir eine Verbindung im Organismus zurücklassen, welche nicht in die bekannten Verbindungen als Ammoniak, Wasser, Kohlensäure u. s. w. zerlegt wer-

den kann, während wir von der schnellen Umwandlung der Benzoëssäure in Hippursäure erwarten sollten, dass der Wechsel leicht stattfinden könnte, ohne dass die Wirkung einiger ungewöhnlichen Affinitäten in's Spiel gebracht würde. Ich meine, dass es der milchsäure Harnstoff anstatt der reine sein könnte, welcher aufgenommen wird, und bei Vergleichung der Formeln für Hippursäure, Benzoëssäure und den milchsäuren Harnstoff scheint es, dass 1 Aeq. milchsaurer Harnstoff weniger 3 Aeq. Wasser genau die erforderlichen Elemente für die Umwandlung von 2 Aeq. Benzoëssäure in 2 Aeq. Hippursäure gebe. 2 Aeq. Benzoëssäure + 1 Aeq. milchsaurer Harnstoff = 2 Aeq. Hippursäure + 3 Aeq. Wasser.

Hippursäure (wasserfrei)	$C_{18}H_{16}O_5N_2$
Benzoëssäure (desgl.)	$C_{14}H_{10}O_3$
Differenz	$C_4 H_6 O_2 N_2$
doppelte Differenz	$C_8 H_{12} O_4 N_4$
Milchsäure	$C_8 H_{10} O_5$
Harnstoff	$C_2 H_8 O_2 N_4$
milchsaurer Harnstoff	$C_8 H_{18} O_7 N_4$
milchs. Harnstoff— $3H_2O$	$= C_8 H_{12} O_4 N_4$

Nun ist der Harnstoff von den Herren Cap und Henry im menschlichen Urin als milchsäures Salz gefunden worden, und die Trennung der Elemente des Wassers ist ein Wechsel, von welchem erwartet werden kann, dass er unter solchen Umständen stattfindet. Dass Benzoëssäure gänzlich den milchsäuren Harnstoff aufnimmt und Wasser ausstösst, ist gewiss eine grössere Wahrscheinlichkeit als die Zersetzung einer so beständigen Verbindung wie Harnsäure.

Bei der Prüfung auf die Menge des milchsäuren Harnstoffes nach der Methode von Cap und Henry fand ich, dass, obgleich ich ihn nicht in Krystallen erhalten konnte, doch die Menge im sirupartigen Zustande bedeutend vermindert war nach dem Einnehmen von Benzoëssäure, und dasselbe zeigte sich bei Bildung von salpetersaurem Harnstoff. Ich erhielt 14 Gran weniger Harnstoff aus $4\frac{1}{2}$ Unzen Urin, wenn Benzoëssäure eingenommen worden war. Bei einem andern Experimente erhielt ich 17 Gran weniger, wenn 30 Gran Benzoëssäure genossen worden waren; diess ist ein grösserer Verlust, als zur Bildung

der Hippursäure zugerechnet werden kann, aber diess kann dem Urin, der ein nahe so hohes spec. Gewicht in diesem Falle hat, als wenn Benzoësäure genossen wurde, vermöge eines zufälligen Umstandes zugeschrieben werden. 30 Gran Benzoësäure, eingenommen, vergrösserten das spec. Gewicht des Urins von 4 zu 6 Tausendtheilen.

Aus diesen Resultaten gehen 2 Fragen hervor: 1) Kann nicht Hippursäure künstlich ausserhalb des Körpers gebildet werden? 2) Wenn hinreichende Benzoësäure eingenommen würde zu einer Zeit, wo im Urin der wenigste Harnstoff enthalten wäre, sollte die Benzoësäure nicht aufhören, gänzlich in Hippursäure überzugehen, und ein Theil davon dann im Urin unverändert erscheinen?

LI.

Ueber die Zusammensetzung des Paraffins.

Von

LEWY aus Copenhagen.

(*Ann. de chim. et de phys. Juillet 1842.*)

Das Paraffin ist schon mehreren Untersuchungen von verschiedenen Chemikern unterworfen worden; nach den Analysen von Jules Gay-Lussac würde seine Zusammensetzung dieselbe wie die des ölbildenden Gases sein. Was sein chemisches Aequivalent anbelangt, so hat dieses bis jetzt noch nicht bestimmt werden können, da dieser Stoff keine Verbindungen eingeht. Die durch Dumas und Stas herbeigeführte Aenderung des Kohlenstoffatoms und die neueren Verbesserungen in der organischen Analyse bewogen mich, diesen Stoff von Neuem zu untersuchen. Da man naturgemäss annehmen kann, dass das Paraffin ein sehr hohes Atomgewicht habe, so sieht man, dass bei dem Mangel einer andern Controle die grösste Genauigkeit in der Elementaranalyse nöthig ist, um zu entscheiden, ob das Paraffin mit dem ölbildenden Gase, dem Bicarbür von Faraday etc. isomer ist.

Alle Analysen, welche ich mittheilen will, sind im Laboratorio von Dumas gefertigt; ich verdanke seiner Gefälligkeit die verschiedenen Proben des zur Analyse angewandten