glühendes Glas mit der Pfeife aus dem Ofen und drückte es mit Gewalt und rasch gegen den verletzten Theil des Fusses. Beim Zurückziehen blieb der Splitter an der weichen Glasmasse hängen, ohne daß der Fuß durch die Hitze im Mindesten gelitten hatte.

Ueber die flüchtigen Säuren des Harns; von G. Städeler.

Wie es öfters gelingt aus den Zersetzungsproducten, die man künstlich aus einem organischen Körper hervorbringt, eine wahrscheinliche Vorstellung von seiner eigentlichen Zusammensetzung zu bekommen, so sucht man auch aus den Bestandtheilen der Excrete des lebenden Organismus, die als Endproducte der, das Blut und die Organe constituirenden Materien betrachtet werden müssen, eine Kenntniß von der Constitution dieser Blutbilder und der chemischen Processe, die mit den Erscheinungen des Lebens in nothwendigem Zusammenhange stehen, zu erlangen. Vielfach sind deshalb die Absonderungsstoffe der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, doch sind die flüchtigen Bestandtheile derselben bis jetzt fast ganz unberücksichtigt geblieben, obwohl ihre Kenntniß von nicht geringerer Bedeutung für die Beantwortung jener wichtigen Fragen ist, wie die Kenntniß der nicht flüchtigen Bestandtheile. Aus diesem physiologischen Gesichtspunkte habe ich eine nähere Untersuchung der bis jetzt noch fast ganz unbekannten flüchtigen Bestandtheile des Harns unternommen.

Nach einer Angabe von Berzelius soll Buttersäure im Harn vorkommen, die auch von Lehmann, jedoch als seltener Bestandtheil desselben, angenommen wird. Ich habe diese

Säure nicht mit einiger Sicherheit nachweisen können, und im Kuhharn, den ich hauptsächlich zu meinen Versuchen anwandte, findet sich unter den Körpern, die unzweideutig den Character von Säuren besitzen, als Hauptbestandtheil eine flüchtige ölförmige Säure, die sich zunächst der Oenanthsäure anschliesst, indem sie zu dieser in demselben Verhältniss steht wie die Angeliksäure zur Valeriansäure und die Akrylsäure zur Propionsäure.

Ganz besonders überraschend war aber das Auftreten der Phenylsäure (Carbolsäure), die ich nicht allein im Harn der Herbivoren, sondern auch im Menschenharn aufgefunden habe. Sie kommt zugleich mit einem anderen Körper vor, dessen Eigenschaften nur wenig von denen der letzteren abweichen, sich aber durch einen gröfseren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt davon unterscheidet.

Da diese flüchtigen Körper einen sehr kleinen Theil des Harns ausmachen, so wurde dadurch auch die Untersuchung sehr erschwert. Die vorliegende Arbeit erstreckt sich aus diesem Grunde hauptsächlich nur auf den Harn von Kühen, da mir dieser am leichtesten zugänglich war, und ich ausserdem für eine andere Arbeit gleichzeitig gröfsere Mengen von Hippursäure bereiten konnte. Einige Versuche, die ich mit dem Harn von Pferden und Menschen angestellt habe, kann ich jetzt nur anhangsweise mittheilen, werde dieselben aber, sobald es meine Zeit erlaubt, weiter ausdehnen und dabei ganz besonders auf den Harn im gesunden und krankhaften Zustande Rücksicht nehmen.

1) Untersuchung des Kuhharns.

Frischer Kuhharn*) wurde mit Kalkhydrat vermischt, nach einmaligem Aufkochen vom überschüssigen Kalk abgessen

*) Es wurden zu dieser Untersuchung etwa 80 Pfd. Morgenharn von Kühen angewandt, welche den Tag über auf die Weide gingen und Morgens

und bei Siedhitze auf etwa $\frac{1}{2}$ eingedampft. Das Filtrat wurde darauf bei guter Abkühlung mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction vermischt und die ausgeschiedene Hippursäure nach etwa 12 Stunden von der Mutterlauge getrennt.

Bei der Destillation derselben ging eine milchige Flüssigkeit von äußerst widrigem Geruch über, aus der sich gewöhnlich einige zähe Oeltropfen von gelber oder auch grünlicher Farbe abschieden.

Durch wiederholte Rectification gelang es die im Wasser gelösten flüchtigen Körper zu condensiren und es wurde endlich ein ölförmiges, schwach gelbliches Liquidum erhalten, welches größtentheils in dem mit übergegangenen Wasser niedersank.

Bei einer vorläufigen Prüfung konnte Phenylsäure sowohl durch die Reaction mit Eisenchlorid, als auch durch die blaue Farbe, welche ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspahn damit annahm, nachgewiesen werden, doch war ein sehr widerlicher Geruch, ganz ähnlich dem des frischen Kuhharns vorherrschend, so dafs der Geruch der Phenylsäure nicht deutlich wahrgenommen werden konnte. Außerdem ging aus der verschiedenen

und Abends mit Heu, Stroh und Kleie gefüttert wurden. Nie habe ich daraus Benzoësäure, sondern immer Hippursäure erhalten, auch dann, wenn der Harn ohne Zusatz von Kalk bei Siedhitze abgedampft wurde. Nach zwei quantitativen Versuchen beträgt der Gehalt an Hippursäure nahe 1,5 pC. Ein Uebergang der Hippursäure in Benzoësäure während des Abdampfens scheint mir, früheren Angaben entgegen, niemals stattzufinden. Reine Hippursäure kann z. B. Tage lang mit Wasser gekocht werden, ohne dafs die geringste Zersetzung eintritt. Nur verdünntere Säuren und Alkalien veranlassen bei Siedhitze rasch die Zersetzung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin, und da beim Kochen des Harns mit Kalkmilch die Bildung brauner harzähnlicher Körper veranlaßt wird, die der Hippursäure hartnäckig anhängen und ihre Reinigung erschweren, so bietet Gregory's Darstellungsweise dieser Säure durchaus keinen Vortheil dar.

Schwere des Destillats und aus dem Verhalten gegen Kalilauge, welche einen Theil des Oels ungelöst liefs, hervor, dafs es ein Gemenge von verschiedenen Körpern sey.

Das gewonnene Oel sammt dem wässerigen Destillat wurde defshalb mit einer gewogenen Menge Kalihydrat bis zur stark alkalischen Reaction vermischt und der Destillation unterworfen, wodurch ein schwach gelbgefärbtes leichtes Oel von durchdringendem Geruch erhalten wurde.

Dieses Oel, dessen Geruch am besten mit dem eines Gemenges von Rosmarin- und Origanumöl verglichen werden kann, ist nicht ursprünglich im Harn vorhanden, sondern scheint sich erst durch Einwirkung von Kali aus dem unangenehm riechenden Körper zu bilden. Da die Lösung nach einigen Tagen einen schwachen Ammoniakgeruch zeigte, so wurde sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, wobei das gebildete Ammoniaksalz zurückgehalten wurde. Das Destillat reagirte vollkommen neutral. Beim Erhitzen des Oels mit Natronkalk entwickelte sich viel Ammoniak und beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure löste es sich unter Erhitzung mit tief weinrother Farbe, wurde aber allmählig heller und auf Zusatz von Wasser farblos. Die wässerige Lösung wurde durch basisch-essigsames Bleioxyd nicht gefällt und gab auch mit Eisenchlorid keine Färbung.

So wünschenswerth eine nähere Untersuchung dieses stickstoffhaltigen Oels seyn mußte, so war sie doch der geringen Ausbeute wegen unmöglich.

Da die Abscheidung der Hippursäure aus dem eingedampften Harn mit Salzsäure geschehen war, so mußte unter den an Kali gebundenen Säuren auch Salzsäure vorhanden seyn, und ebenfalls war Benzoësäure, gebildet durch Zersetzung von Hippursäure, zugegen. Um diese letzteren zurückzuhalten, wurde $\frac{1}{2}$ vom angewandten Kali mit Schwefelsäure gesättigt, und so

lange destillirt, bis in dem Destillat durch basisch-essigsaures Bleioxyd kein Niederschlag mehr entstand.

Die erhaltene Flüssigkeit, die jetzt ganz den Geruch der Phenylsäure hatte, wurde wiederholt mit Kochsalz neuen Destillationen unterworfen, bis der grösste Theil der Säuren ölförmig erhalten war und nur noch eine geringe Menge einer wässerigen Lösung übrig blieb.

Da dieselbe stark sauer reagirte, so konnte die Oelschicht nicht allein aus Phenylsäure bestehen. Zur Abscheidung dieser sauer reagirenden Körper wurde deshalb das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und 12 Stunden hindurch häufig geschüttelt. Die Oelschicht hatte sich dadurch vermindert und konnte durch Ausziehen mit Aether von den Natronsalzen getrennt werden.

a. *Untersuchung der Säuren, welche das kohlensaure Natron nicht zersetzen.* Von der ätherischen Lösung wurde der Aether bei gelinder Wärme abdestillirt und der Rückstand zur Abscheidung der letzten Spuren desselben mit concentrirter Kalilauge der Destillation unterworfen. Es wurde dabei noch etwas von dem oben erwähnten indifferenten Oel erhalten, welches nur äusserst schwierig von den sauren Körpern getrennt werden kann. Die zurückbleibende Verbindung derselben mit Kali wurde darauf mit Kalibicarbonat zersetzt und das übergehende Product, welches etwa 25 Grm. betragen mochte, mit geschmolzenem Chlorcalcium längere Zeit in Berührung gelassen und endlich über Chlorcalcium rectificirt.

Das Destillat wurde in fünf Portionen aufgefangen. Schon bei 100° zeigte sich ein Anflug im Retortenhalse und als das Thermometer auf 120° gestiegen war, entstand eine schwache Blasenbildung, wobei gleichzeitig ölige Tropfen und eine milchige Flüssigkeit übergingen. Diese erste Portion enthielt so viel Wasser, dass sie sich bald in zwei Schichten trennte, die zweite war zwischen 170° bis 180° übergangen, die dritte

(wobei die Kugel des Thermometers nur von heißem Dampf umgeben war) zwischen 180° bis 195°, die vierte bei 195° und bei der fünften stieg das Thermometer auf fast 200°, wobei das Uebergehende sich etwas bräunte.

Die Hauptmenge des Destillats wurde zwischen 180° bis 195° erhalten. Die äußeren Eigenschaften waren übereinstimmend mit denen der Phenylsäure. Es war farblos, roch in hohem Grade dem Castoreum ähnlich, erzeugte nach wenigen Augenblicken einen weißen Fleck auf der Haut, von welchem sich nach einigen Tagen die Haut abschuppte, färbte bei Gegenwart von Salzsäure Fichtenholz intensiv blau *), wurde in wässriger Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt und nach einiger Zeit schied sich ein heller Niederschlag ab. Neutrales essigsaures Bleioxyd veranlafste keine Fällung, basisches Bleisalz dagegen bewirkte sogleich einen weißen voluminösen Niederschlag. Aus der Darstellungsweise geht ferner hervor, daß dieser Körper mit kaustischem Alkali eine Verbindung bildet, daß er aber nicht die kohlensauen Salze zerlegen kann, vielmehr durch Kohlensäure aus seinen Verbindungen ausgetrieben wird.

Dießes Verhalten stimmt vollkommen mit dem der Phenylsäure überein, dagegen wurde der Siedepunkt für die Hauptmenge des Destillats höher gefunden **); auch ist es mir nicht

*) Diese Reaction kommt am schönsten zum Vorschein, wenn man einen Fichtenspahn mit einer wässrigen Lösung von Phenylsäure tränkt, ihn darauf einen Augenblick in verdünnte Salzsäure taucht und den Sonnenstrahlen aussetzt. Er wird dann in wenigen Augenblicken tief blau gefärbt und die Farbe widersteht, wie schon Runge beobachtet hat, sehr hartnäckig der Einwirkung des Chlors. Sie wird zwar heller, kommt aber sogleich wieder zum Vorschein, wenn der Spahn in verdünnte Salzsäure getaucht wird.

**) Nach Laurent siedet die Phenylsäure bei 187—188°.

gelungen, durch Abkühlung mit Eis und Kochsalz eine Krystallisation zu bewirken.

Ueber diese Abweichungen konnte die Analyse zunächst Aufschluss geben, sie wurde deshalb mit der zweiten, dritten und vierten Portion gemacht. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

II. 0,3545 Grm. gaben 0,9735 Grm. Kohlensäure und 0,2395 Grm. Wasser.

III. 0,403 Grm. gaben 1,1393 Grm. Kohlensäure und 0,2685 Grm. Wasser.

IV. 0,297 Grm. gaben 0,840 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser.

0,270 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,012 Platin.

Der Stickstoffgehalt mußte bei der letzten Analyse aus dem Platin bestimmt werden, weil dem Chlorplatinammonium nach dem Waschen mit Alkohol und Aether feine, Linien lange weiße Prismen beigemischt waren.

Aus diesen Analysen ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung :

	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	74,90	77,10	77,14
Wasserstoff	7,51	7,40	7,56
Sauerstoff	17,59	15,50	14,67
Stickstoff			0,63
	100,00	100,00	100,00.

Der Stickstoffgehalt rührt offenbar von einem geringen Rückhalt an indifferentem Oel her, welches, wie schon bemerkt, sich nur schwierig vollkommen abscheiden läßt. Die Gegenwart desselben wird auch noch dadurch bewiesen, daß beim Vermischen der obigen Destillate mit concentrirter Schwefelsäure eine hellweinrothe Färbung eintritt, die nach einiger Zeit ganz verschwindet.

Wollte man diesem stickstoffhaltigen Körper auch einen nicht ganz unbedeutenden Einfluss auf das Resultat der Analysen zugestehen, so würde dasselbe doch noch immer wenig Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Phenylsäure zeigen. Diese besteht nämlich in 100 Theilen aus :

12 Aeq. Kohlenstoff	900	76,60
6 „ Wasserstoff	75	6,38
2 „ Sauerstoff	200	17,02
	<hr/> 1175	<hr/> 100,00.

Die obigen Analysen zeigen im Wasserstoffgehalt eine Abweichung von mehr als 1 pC., die bei der zweiten Portion des Destillats theilweise von hygroskopischem Wasser herrührt, wodurch auch der Kohlenstoff um einige Procente niedriger ausfällt. Diese Erklärung kann aber nicht bei den anderen Analysen Anwendung finden; es muß daher der Phenylsäure ein Körper beigemengt seyn, der reicher sowohl an Kohlenstoff als auch an Wasserstoff ist.

Es ist mir in der That geglückt einige wesentliche Unterschiede zwischen beiden Körpern aufzufinden, doch sind meine Bemühungen, sie zu trennen, bis jetzt gänzlich fruchtlos geblieben. Der kohlenstoffreichere Körper, den ich *Taurylsäure* nennen werde, unterscheidet sich von der Phenylsäure nicht nur durch einen höheren Siedepunkt, sondern auch durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Während die Phenylsäure eine Verbindung damit eingeht, die selbst nach Monaten noch flüssig bleibt, bildet die, mit einem gleichen Volum Schwefelsäure vermischte Taurylsäure eine Verbindung, die nach kurzer Zeit anfängt sich in zarten weissen Dendriten, die allmählig zu kugeligen Massen zusammenwachsen, auszuscheiden. Die vierte Portion des Destillats war so reich an Taurylsäure, daß sie nach kurzer Zeit gänzlich erstarrte, die dritte dagegen erstarrte nur theilweise. Als ich die erstarrte Masse auf eine Gypsplatte legte, um die anhängende Schwefel-

säure und Phenylschwefelsäure davon einsaugen zu lassen, nahm sie rasch Feuchtigkeit aus der Luft auf und entzog sich durch Zerfließen jeder weiteren Untersuchung.

Ich kann daher die Zusammensetzung der Taurylsäure nicht durch eine gut stimmende Analyse nachweisen; wahrscheinlich aber ist es, daß sie dieselbe Zusammensetzung hat, welche man bisher für das Kreosot *) angenommen hat, daß ihre Zusammensetzung also durch die Formel $C^{14} H^8 O^3$ ausgedrückt wird. Sie wäre demnach mit dem Anisol isomer, von welchem

*) Die obige Formel wurde aus Ettling's Analysen (Annal. d. Pharm. VI, 209), die einzigen, welche bis jetzt vom Kreosot bekannt sind, abgeleitet. Berechnet man dieselben aber nach den jetzigen richtigeren Atomgewichten, so weichen die gefundenen und die berechneten Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff so sehr von einander ab, daß diese Formel unmöglich für das Kreosot beibehalten werden kann. Bekanntlich ist das Kreosot, welches man jetzt käuflich bezieht, gewöhnlich nichts anderes als Phenylsäure. Nach einigen Versuchen, die ich aber mit Kreosot, welches sich durch den eigenthümlichen Rauchgeruch auszeichnete, angestellt habe, scheint auch dieses nichts anderes als eine unreine Phenylsäure zu seyn. Das Verhalten gegen Fichtenholz ist wenigstens ganz dasselbe und auch mit Eisenchlorid giebt die Lösung anfangs eine blaue Farbe, die aber rasch durch Bräunung verdeckt wird.

Nimmt man an, daß Ettling eine reine Substanz analysirt habe, so würden seine Analysen viel besser mit der Formel $C^{14} H^8 O^3$ übereinstimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

Ettling erhielt von :

- I. 0,429 Grm. Kreosot 1,191 Kohlensäure und 0,301 Wasser.
 II. 0,520 „ „ 1,421 „ „ 0,364 „

	I.		II.	
12 Aeq. Kohlenstoff	900,0	75,79	75,72	74,53
7 „ Wasserstoff	87,5	7,37	7,80	7,87
2 „ Sauerstoff	200,0	16,84	16,48	17,60
	1187,5	100,00	100,00	100,00.

Ettling fand den Wasserstoff zwar höher als der aufgestellten Formel entspricht, doch findet man einen solchen Ueberschuß an Wasserstoff bei älteren Analysen sehr häufig.

sie sich aber schon durch den weit höher liegenden Siedepunkt unterscheidet.

Die Rechnung giebt :

14 Aeq. Kohlenstoff	1050	77,77
8 „ Wasserstoff	100	7,40
2 „ Sauerstoff	200	14,83
	<hr/> 1350	<hr/> 100,00.

Die oben gefundene Zusammensetzung des dritten und vierten Destillationsproductes stimmt unter der Voraussetzung, daß ein Gemenge von Taurylsäure und Phenylsäure analysirt wurde, sehr gut mit dieser Rechnung überein, und ich hielt es deshalb für unerläßlich, die Gegenwart der letzteren noch auf andere Weise, als durch die angeführten Reactionen nachzuweisen.

Da die Phenylsäure sehr leicht durch Salpetersäure in Pikrinsalpetersäure verwandelt wird, so wurde die zweite Portion des Destillats, welche bei 170 bis 180° übergegangen war, und also am wenigsten Taurylsäure enthalten mußte, mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. übergossen, wobei eine heftige Einwirkung stattfand und sich ein brauner, harzähnlicher Körper abschied, der sich beim Kochen vollständig wieder auflöste. Beim Erkalten krystallisirte eine Säure in großen Blättern, deren Menge zwar nicht für eine Analyse hinreichend war, die aber nach Form, Farbe, Geschmack und dem Verhalten des Kalisalzes nichts anderes als Pikrinsalpetersäure seyn konnte. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge liefs beim Vermischen mit Wasser eine gelbe, etwas zusammenklebende Substanz fallen, die wahrscheinlich von einer Nitroverbindung der beigemengten Taurylsäure herrührte.

Ich habe ferner den Theil der Schwefelsäureverbindung, welcher beim Vermischen der dritten Portion des Destillats mit einem gleichen Volum Schwefelsäure nicht erstarrte, von der festen Masse (Taurylschwefelsäure) abgegossen und durch Ko-

chen mit kohlensaurem Bleioxyd eine Bleiverbindung darzustellen versucht. Das neutral reagirende Filtrat hinterließ beim Verdampfen im luftleeren Raume eine weiße, amorphe Masse, die anhaltend zwischen 100 bis 110° getrocknet wurde. Anfangs entwich nur Wasser, später gab sich auch der Geruch der Phenylsäure zu erkennen. Sobald dieser Punkt eingetreten war, wurde die Verbindung als wasserfrei betrachtet und der Bleigehalt bestimmt.

0,929 Grm. gaben 0,512 schwefelsaures Bleioxyd = 55,11 pC.

Die Formel des phenylschwefelsauren Bleioxyds = $\text{PbS} + \text{S}$, $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{O}$ verlangt 54,80 pC.

Es wird also durch diese Versuche die Gegenwart der Phenylsäure in dem analysirten Gemenge außer Zweifel gesetzt.

b. *Untersuchung der Säuren, welche das kohlensaure Natron zersetzt hatten.* Die Lösung der Natronsalze, welche durch Behandeln mit Aether von den bereits abgehandelten Körpern getrennt war, wurde zur Entfernung des aufgelösten Aethers eingedampft, dann mit Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen.

Das Destillat, welches einen eigenthümlichen, der Buttersäure etwas ähnlichen Geruch hatte, trennte sich in zwei Schichten. Die untere bildete ein farbloses, schweres, ölförmiges Liquidum, die obere war eine Auflösung dieser Säuren in Wasser und röthete stark das Lackmuspapier.

Zur weiteren Untersuchung wurde zuerst die wässrige Schicht mit kohlensaurem Baryt gekocht und die erhaltene alkalische Lösung theilweise verdunstet. Am anderen Tage waren schöne, büschelförmig verwachsene, platte glänzende Prismen angeschossen, die dem capronsäuren Baryt sehr ähnlich waren. Die ganze Ausbeute betrug nach dem Trocknen bei 120° 0,1457 Grm., welche bei starkem Erhitzen schmolzen und 0,0515 Grm. kohlensauren Baryt hinterließen.

Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde im

luftleeren Raume über Schwefelsäure weiter verdunstet. Erst als die Lauge bedeutend eingeeengt war, zeigten sich von Neuem Krystalle. Da diese noch etwas von dem früher angeschossenen Salz enthalten konnten, so wurden sie fortgenommen und erst in den zunächst anschließenden Krystallen der Barytgehalt bestimmt. Es waren sehr kleine weisse Prismen, die beim Erhitzen nicht zusammenschmolzen, sondern einen kohlensauren Baryt hinterliessen, der ganz die Form der Krystalle hatte. 0,3425 Grm. gaben 0,1735 kohlensauren Baryt.

Durch noch weiteres Verdunsten wurde endlich ein drittes Salz in sehr undeutlichen Krystallen erhalten, die zur Befreiung von der syrupförmigen Mutterlauge auf Löschpapier gelegt und nach dem Trocknen bei 120° geglüht wurden. Sie unterschieden sich durch ihre Schmelzbarkeit wesentlich von der vorigen Krystallisation. 0,1253 Grm. gaben 0,0717 kohlensauren Baryt.

Da sich aus dem Angeführten kein weiterer Schluss ziehen liess, als dafs die Barytsalze mindestens drei Säuren enthielten, so wurde auch die noch übrige ölförmige Säure zur Bereitung von Barytsalzen angewandt.

0,113 Grm. der ersten Krystallisation gaben 0,040 kohlensauren Baryt.

0,0572 Grm. der zweiten Krystallisation gaben 0,0205 kohlensauren Baryt.

0,3514 Grm. der dritten Krystallisation gaben 0,1765 kohlensauren Baryt.

0,0585 Grm. der vierten Krystallisation gaben 0,0295 kohlensauren Baryt.

Die fünfte Krystallisation, welche ebenso wie die dritte und vierte nicht schmelzbar war, wurde zur Darstellung eines Silbersalzes benutzt und die geringe Menge der zurückbleibenden Mutterlauge hinterliess nach dem Verdunsten ein Salz, welches schmelzbar war und etwas über 41 pC. Baryt enthielt.

Aus der folgenden Zusammenstellung werden leicht die zusammengehörenden Salze erkannt werden :

I. Bereitung.		1. Krystallisation (schmelzbar)	enthielt	27,46 pC. Ba
"	2.	" (unschmelzbar)	"	39,36 " "
"	3.	" (schmelzbar)	"	44,46 " "
II. Bereitung.		1.	} schmelzbar {	" 27,50 " "
"	2.	"		" 27,85 " "
"	3.	"	} unschmelzbar {	" 39,03 " "
"	4.	"		" 39,18 " "
"	5.	"		— —
"	6.	die verdunstete Mutterlauge	"	41,00 " "

Den Hauptbestandtheil dieses Gemenges macht die Säure aus, deren Barytsalz etwas über 39 pC. Baryt enthält. Da die ganze Ausbeute an Säuren nur einige Grm. betrug, so war es mir allein bei dieser letzteren möglich, durch Zersetzung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd ein Silbersalz darzustellen, welches zur Bestimmung der Elementarbestandtheile der Säure dienen konnte. Ich werde mich deshalb zunächst zu dieser Säure wenden.

Das Silbersalz bildet ein weißes, sich am Licht nicht veränderndes Pulver.

0,1072 Grm., bei 110° getrocknet, hinterliefs nach dem Glühen 0,049 regulinisches Silber.

0,380 Grm. gaben 0,493 Kohlensäure und 0,1602 Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Silberoxyd	1450,0	49,36	49,11
14 "	Kohlenstoff	1050,0	35,74	35,38
11 "	Wasserstoff	137,5	4,68	4,68
3 "	Sauerstoff	300,0	10,22	10,83
		2937,5	100,00	100,00.

Demnach besteht die wasserfreie Säure aus $C^{14} H^{11} O^8$, was auch vollkommen mit der Zusammensetzung der analysirten Barytsalze übereinstimmt :

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
Baryt	958,0	39,18	39,36	39,03	39,18
Säure	1487,5	60,82	60,64	60,97	60,82
		2445,5	100,00	100,00	100,00.

Da es nun keinem Zweifel unterliegt, daß in den Salzen 1 At. Wasser der Säure durch 1 At. Base ersetzt ist, so muß die Zusammensetzung der freien Säure, für welche ich den Namen *Damalursäure* (gebildet aus $\delta\acute{\alpha}\mu\alpha\lambda\iota\varsigma$ und $\omicron\upsilon\gamma\omicron\nu$) vorschlage, durch die Formel $\dot{H}$, C^{14} H^{11} O^3 ausgedrückt werden.

Sie besteht in 100 Theilen aus :

14 Aeq. Kohlenstoff	1050	65,62
12 „ Wasserstoff	150	9,38
4 „ Sauerstoff	400	25,00
	1600	100,00.

Die Damalursäure hat einen eigenthümlichen, wie mir scheint, der Valeriansäure nicht unähnlichen Geruch, sie ist etwas schwerer als Wasser und bildet mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weißen Niederschlag, den man unter dem Mikroskop aus feinen, kugelförmig zusammengewachsenen Prismen bestehend erkennt.

Von der Oenanthsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthält, ferner durch das spec. Gewicht, durch den Geruch, durch die Form und das Verhalten des Barytsalzes beim Erhitzen und durch die Bleiverbindung, da das önanthsaure Bleioxyd, nach Tilley's Angabe, als citronengelbes Pulver niederfällt.

Die Säure, welche sich in zunächst größter Quantität in dem Gemenge der Säuren findet, ist die, deren Barytverbindung zuerst aus der Lösung anschießt, und sich schon durch die Schmelzbarkeit vom damalursäuren Baryt unterscheidet.

Nach drei Bestimmungen enthält dieses Salz 27,46, 27,50 und 27,85 pC. Baryt. Da die Lösung desselben, ebenso wie

die Lösung des damalursauen Baryts, das geröthete Lackmuspapier bläut, so kann es kein saures Salz seyn, und das Atomgewicht der Säure würde also, wenn man dasselbe aus dem Mittel der drei Barytbestimmungen berechnet, 2513,0 betragen.

Ein nicht sehr abweichendes Atomgewicht hat die Cocinsäure (2562,5), die aber, ganz so wie die zunächst sich anschließenden fetten Säuren, bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, während die Säure aus dem Harn sich aus dem Barytsalz auf Zusatz von Salzsäure in schweren ölförmigen, nicht erstarrenden Tropfen abscheidet.

Sie kann also nicht in die Reihe der fetten Säuren gehören, und ist eine bis jetzt nicht gekannte Säure, die sich in der Zusammensetzung vielleicht ähnlich zur Cocinsäure verhält, wie die Damalursäure zur Oenanthsäure. Um ihre Abstammung anzudeuten halte ich für dieselbe den Namen *Damolsäure* für passend.

Was endlich die Salze, deren Barytgehalt über 40 pC. steigt, anbelangt, so werden diese nur als Gemenge von damalursauem Baryt mit einem anderen Barytsalze betrachtet werden dürfen. Ob die Säure in diesem Salze aber Buttersäure, Valeriansäure oder ebenfalls eine noch unbekannte Säure ist, muß ich für jetzt unentschieden lassen.

Es blieb noch nachzuweisen über, ob die oben erwähnten Körper präformirt im Harn enthalten sind, oder ob sie erst durch Einwirkung der zur Abscheidung angewandten Reagentien gebildet wurden. Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt.

2500 Grm. Harn wurden bei ganz gelinder Wärme auf $\frac{1}{2}$ eingedampft, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und die ausgeschiedene Hippursäure nach zwölfstündigem Stehen abfiltrirt.

Die tiefbraune Mutterlauge wurde mit Aether geschüttelt, die rothe ätherische Lösung abgehoben und der Aether verdunstet, worauf ein rothbraunes, in gröfserer Menge gesehen fast schwarzes, ölförmiges Liquidum zurückblieb.

Durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wurde ein Theil der sauren Körper gebunden, worauf ein anderer Theil mit Aether ausgezogen werden konnte. Die erhaltene rothbraune ätherische Lösung wurde von Neuem in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit ganz wenig Wasser der Destillation unterworfen, wobei gelbe Tropfen übergingen, während im Kolben ein braunes Harz zurückblieb.

Das Destillat wurde durch Eisenchlorid blau gefärbt, dagegen war der Geruch der Phenylsäure durch den Geruch des indifferenten Oeles verdeckt; er kam aber deutlich zum Vorschein, als das letztere von den an Kali gebundenen Säuren durch Destillation getrennt und die Phenyl- und Taurylsäure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wurde.

Die Natronsalze wurden ebenfalls mit Schwefelsäure zersetzt und die Säuren mit Aether ausgezogen. Die Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten einen dunkelbraunen Rückstand, durch dessen Destillation mit Wasser ölförmige Tropfen erhalten wurden. Sie hatten den Geruch der drei beschriebenen Säuren, dem sich aber der bekannte widerliche Geruch des Kuhharns zugesellte. Am deutlichsten kam dieser Geruch zum Vorschein, wenn man einige Tropfen des Destillats auf der Haut verdunsten liefs.

Durch einfache Destillation des Kuhharns wurde ein unangenehm riechendes, ammoniakalisches Product erhalten, in welchem sich weder Phenylsäure noch Damalursäure nachweisen liefs.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die abgehandelten Säuren fertig gebildet, und zwar an ein Alkali gebunden im

Harn vorkommen. Ob dagegen die ganze Menge der Damalursäure als solche im Harn sich befindet, ist mir aus folgendem Grunde zweifelhaft: Als ich den Rückstand, welcher durch Zersetzung des phenylsauren und taurylsauren Kalis mit zweifach kohlsaurem Kali erhalten war, mit Schwefelsäure übersättigte und der Destillation unterwarf, ging noch eine Portion der letzteren Säuren über, aber gemengt mit einer geringen Menge einer anderen Säure, die das kohlsaure Natron zersetzte und Damalursäure zu seyn schien.

Die einzige Erklärung, die ich für diese Thatsache zu geben im Stande bin, ist die, daß sich diese Säure aus einem anderen Körper durch Einwirkung von Kali gebildet hat, und daß als ein zweites dabei auftretendes Product das indifferent stickstoffhaltige Oel zu betrachten ist. Die Stammverbindung würde dann wahrscheinlich der übelriechende Körper des Harns seyn, da dieser ja, wie schon angeführt, bei der Reinigung der beschriebenen Producte fast vollständig verschwindet.

Dieser Körper würde demnach durch Säuren und Alkalien eine ganz ähnliche Zersetzung erleiden, wie sie von der Hippursäure bekannt ist, und in die neue Säure und das stickstoffhaltige Oel zerfallen, welches dann in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Glycin nicht ganz fern stehen dürfte.

Eine quantitative Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile des Harns ist mir bis jetzt nicht möglich gewesen. In Betreff der relativen Mengen würde die Taurylsäure obenan gestellt werden müssen, ihr folgen die Phenylsäure und die Damalursäure, die Damolsäure beträgt kaum ein Viertel der Damalursäure und in geringster Menge findet sich die Säure, deren Barytsalz mehr als 40 pC. Baryt enthält.

2) Versuche mit Pferdeharn und Menschenharn.

Als ich Pferdeharn mit Kalkhydrat abdampfte und nach der Zersetzung mit Salzsäure der Destillation unterwarf, erhielt ich

eine eben so große Menge flüchtiger ölförmiger Säuren, wie man sie aus einer gleichen Menge Kuhharn zu erhalten pflegt. Bei der weiteren Behandlung mit Kali, kohlensaurem Natron etc. war ebenfalls keine Verschiedenheit zu bemerken, so daß, obgleich analytische Belege fehlen, angenommen werden darf, daß die flüchtigen Säuren des Pferdeharns nicht von denen des Kuhharns verschieden sind.

Bei diesen Versuchen ist mir ein sonderbarer Umstand aufgestoßen, der hier mitgetheilt zu werden verdient. Ich erhielt nämlich aus einer Quantität Harn nur Spuren von Hippursäure, obgleich auch die Benzoësäure vollständig darin fehlte. So viel mir bekannt, ist ein solcher Fall bis jetzt nicht beobachtet worden. Der Harn war am Morgen von einem Pferde gesammelt, welches selten einen Tag im Stalle zubachte und das, nach der Aussage des Besitzers, fast allein mit Hafer gefüttert wurde. Ich zweifelte anfangs, daß dieser Harn wirklich von Pferden herstamme, doch überzeugte ich mich bald durch die verhältnißmäßig große Ausbeute an flüchtigen Säuren, daß dazu kein weiterer Grund vorhanden war.

Mit Menschenharn habe ich nur einen Versuch angestellt und habe darin auf gleiche Weise, wie im Kuh- und Pferdeharn, beide Gruppen von Säuren nachgewiesen *). Auch das aromatisch riechende Oel fehlte unter den flüchtigen Producten nicht, so daß sich in Bezug auf die Qualität derselben keine bemerkenswerthe Abweichung vom Harn der Herbivoren zeigt; die Quantität dagegen ist sehr viel geringer, indem bei Anwendung von 3 Pfund Harn nichts weiter als eine sichere Nachweisung der verschiedenen Körpergruppen möglich war.

Bekanntlich hat Scharling **) aus Harn, der durch Frost

*) Siehe diese Annalen Bd. I, S. 172. d. Red.

**) Ebendasselbst Bd. XLII, S. 265.

concentrirt war, mit Aether einen Körper ausgezogen, den er Omichmyloxyd nennt, und der im trocknen Zustande dem Castoreum ähnlich riecht. Dafs dieses s. g. Omichmyloxyd keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge von verschiedenen Körpern ist, kann nicht bezweifelt werden, und da der Geruch des Castoreums nach Wöhler's *) Untersuchung von beigemengter Phenylsäure herrührt, so glaube ich annehmen zu dürfen, dafs auch diese Säure einen Gemengtheil von Scharling's Omichmyloxyd ausmacht.

Wirft man endlich noch einen Blick auf den Ursprung der beschriebenen Säuren, so kann kaum daran gezweifelt werden, dafs die Damalursäure und Damolsäure als Umsetzungsproducte thierischer Substanzen zu betrachten sind, da ähnliche flüchtige Säuren auch im Schweifs, in den Fettarten und unter den Oxydationsproducten des Albumins, Fibrins, Caseïns und des Leims aufgefunden worden sind.

Am unerwartetsten ist das Vorkommen von Phenylsäure und der ihr so ähnlichen Taurylsäure im lebenden Körper, zumal die erstere nach den Versuchen von Wöhler und Friedrichs **) entschieden giftig wirkt.

Ich selbst zweifelte anfangs an der Präexistenz dieser Säure; der Versuch, den ich in dieser Beziehung angestellt habe, spricht aber so unzweideutig dafür, dafs ich jetzt nur noch einige Worte über ihre mögliche Abstammung hinzuzufügen habe.

Die Phenylsäure bildet sich bekanntlich leicht aus einigen Gliedern der Salicylgruppe, die ziemlich weit im Pflanzenreiche verbreitet zu seyn scheinen. Man kann also annehmen, dafs diese Stamminverbindungen dem Körper durch die Nahrung zuge-

*) Diese Annalen Bd. XLIX, S. 360 und Bd. LXVII, S. 360.

**) Diese Annalen Bd. LXV, S. 344.

führt werden, und daß die, durch Zersetzung derselben entstandene Phenylsäure sogleich durch die Nieren ausgeschieden und dadurch ihr schädlicher Einfluß beseitigt werde. Hierfür spricht auch die Beobachtung Lehmann's *), daß nach dem Genuß von Salicin aus dem Harn mit Aether ein Körper ausgezogen werden kann, der durch Eisenoxydsalze gebläut wird, denn die normale Menge der Phenylsäure im Menschenharn scheint nicht so bedeutend zu seyn, daß sie sich auf so einfache Weise in einer kleinen Quantität von Harn nachweisen ließe. Lehmann nimmt zwar an, daß die genannte Reaction von salicyliger Säure herrührt, doch verhalten sich beide Säuren gegen Eisenoxydsalze so ähnlich, daß dadurch eine Unterscheidung kaum möglich ist.

Ganz besonders wird aber die aufgestellte Ansicht noch dadurch unterstützt, daß Wöhler im Castoreum neben Phenylsäure auch Salicin aufgefunden hat, welches offenbar aus der Nahrung der Bieher, die vorzugsweise aus Pappel- und Weidenrinde, also aus sehr salicinreichen Substanzen besteht, abstammt. Man darf hieraus auch schließen, daß der Harn der Bieher sehr reich an Phenylsäure seyn muß; und da nach der Untersuchung von E. H. Weber **) die Castorbeutel nichts anderes sind als sackförmig gefaltete Erweiterungen des Praeputium penis und clitoridis der Bieher, deren Construction das Eindringen des Harns zuläßt, so kann nicht daran gezweifelt werden, daß sowohl die Phenylsäure, als auch das Salicin und die Benzoësäure, welche im Castoreum vorkommen, nicht in den Beuteln gebildet, sondern durch den Harn in dieselben eingeführt werden.

Das Castoreum wäre demnach nichts anderes als die mit Harnbestandtheilen gemengte Hautsalbe des Präputiums der Bieher,

*) Handwörterb. der Physiolog. II, 15.

**) Berichte d. k. sächs. Gesellsch. der Wissensch. II, 185.

und die therapeutische Wirkung desselben möchte wohl schwerlich einem anderen Körper als der Phenylsäure darin zugeschrieben werden können.

So wohl begründet nun auch die Ansicht, daß die Phenylsäure von Körpern aus der Salicylgruppe abstamme, ist, so scheint doch die Annahme, daß sie allein aus diesen hervorgehe, nicht statthaft zu seyn. Schlieper*) hat diese Säure, jedoch nur spurweise, unter den Oxydationsproducten des Leims aufgefunden, und da die Verwandlung, welche organische Stoffe im Organismus erleiden, gewöhnlich der Zersetzung durch oxydirende Materien ganz ähnlich ist, wofür die Verwandlung des Bittermandelöls und der Harnsäure Beispiele liefern, so ist es möglich, daß die Phenylsäure auch ganz unabhängig von äußeren Einflüssen aus Bestandtheilen des Körpers, wohin zunächst die leimgebenden Gebilde zu rechnen wären, entstehen kann.

Ueber die Theorie der Aetherbildung; von *Al. Williamson*.

(Gelesen vor der British Association zu Edinburgh).

Wird Schwefelsäure mit Alkohol unter gewissen Umständen in Berührung gebracht, so geht in dem Alkohol eine neue Anordnung der Elemente vor sich, in deren Folge eine Spaltung in zwei Gruppen, in Aether und Wasser, stattfindet. Es ist bekannt, daß der Proceß, in welchem diese Aenderung vor sich geht, in zwei verschiedenen Weisen dargestellt werden kann,

*) Diese Annalen Bd. LIX, S. 22.