

in Wasser giesst. Die nach einiger Zeit sich ausscheidende krystallinische, weisse Masse lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Man erhält so weisse Krystallnadeln, die bei 158° schmelzen.

Elementaranalyse:

| Theorie | | | Versuch | | |
|-----------------|-----|--------|---------|------|-------|
| | | | I. | II. | II. |
| C ₁₇ | 204 | 44.93 | 44.68 | — | — |
| H ₁₄ | 14 | 3.08 | 3.12 | — | — |
| N ₂ | 28 | 6.17 | — | 6.35 | — |
| Br ₂ | 160 | 35.24 | — | — | 35.54 |
| O ₃ | 48 | 10.58 | — | — | — |
| | 454 | 100.00 | | | |

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

640. E. Salkowski: Ueber das Vorkommen der Phenacetursäure im Pferdeharn.

(Eingegangen am 29. December)

Der Harn des Pferdes enthält, wie ich gefunden habe, regelmäßig neben der Hippursäure eine dieser nahestehende Säure, die Phenacetursäure, welche mein Bruder und ich früher in dem nach Fütterung mit Phenylelessigsäure entleerten Harn aufgefunden haben¹⁾. Die Phenacetursäure ist in den salzsauren Mutterlaugen enthalten, welche bei Darstellung der Hippursäure — durch Zusatz von Salzsäure zu eingedampften Pferdeharn entfallen — und aus diesen sehr leicht darstellbar. Man verfährt zweckmässig folgendermaassen: 5 L Harn (vom specifischen Gewicht 1.040) werden bis etwa $\frac{1}{2}$ L auf dem Wasserbad eingedampft, durch reichlichen Salzsäurezusatz die Hippursäure ausgefällt, nach mehrstündigem bis 24stündigem Stehen von derselben abfiltrirt, das salzsaure Filtrat mehrmals (viermal) mit dem gleichen Volumen alkoholhaltigen Aether geschüttelt, wobei sich in der Regel noch etwas Hippursäure abscheidet. (Hierbei ist meistens ziemlich starker Alkoholzusatz erforderlich, um eine Scheidung der ätherischen Lösung von der wässerigen Flüssigkeit zu bewirken, oft gelingt sie auch dadurch nicht vollständig; diese Schwierigkeit fällt

¹⁾ Diese Berichte XII, 654.

fort, wenn man den eingedampften Harn nicht direct mit Salzsäure fällt, sondern ihn vorher in Alkohol aufnimmt, den Alkoholauszug verdunstet und den Rückstand mit Salzsäure versetzt.) Der eingeengte Aetherauszug wird mit Wasser unter Zusatz von soviel Natriumcarbonat geschüttelt, dass die wässrige Lösung auch nach anhaltendem Schütteln noch stark alkalisch reagirt. Die abgetrennte alkalische Lösung, welche die Phenacetursäure als Natriumsalz enthält, wird zur Reinigung nochmals mit Aether geschüttelt, alsdann mit Salzsäure angesäuert und durch abermaliges Schütteln mit Aether unter Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol die Phenacetursäure wiederum in Aetherlösung übergeführt. Dieselbe wird abdestillirt und der rückständige Aether und Alkohol möglichst vollständig entfernt. Der ölige Rückstand wird mit 250 ccm Wasser ausgekocht, die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen, während dieser Zeit nur ab und zu geschüttelt, um etwa noch vorhandene Hippursäure zur Abscheidung zu bringen. Man befördert die Abscheidung durch einige hineingeworfene Hippursäurekrystalle. Nach 24 Stunden filtrirt man ab und dampft die hellgelbe klare Lösung auf etwa 50 ccm ein. Beim Erkalten giebt dieselbe sofort oder nach einigen resp. 24 Stunden eine reichliche Krystallisation, die abfiltrirt, auf Thonplatten abgesaugt, zur Entfernung etwa beigemischter Benzoëssäure mit Aether extrahirt und unter Zusatz einer kleinen Menge Kohle aus Wasser umkrystallisirt wird. Nach abermaligem Absaugen auf Thonplatten ist die Säure meistens schon ganz rein und vollständig frei von Hippursäure, deren nadelförmige Krystalle in dem Krystallbrei, so lange er noch nicht abgesaugt ist, sehr leicht von den charakteristischen Blättchen der Phenacetursäure zu unterscheiden sind. Mitunter, bei langsamer Ausscheidung, tritt die Säure auch in harten derben Krystallaggregaten auf, so z. B. wenn man den eingeengten Aetherauszug nicht gleich mit Wasser auskocht, sondern sich selbst überlässt.

Die Ausbeute ist nicht unbeträchtlich: aus 5 L Harn etwa 4 g reine Säure. — Ist der Harn von geringerem specifischen Gewicht, so muss die zum Auskochen angewendete Quantität Wasser entsprechend verringert werden. Uebrigens bedarf es nicht so grosser Quantitäten Harn, um sich von der Anwesenheit der Phenacetursäure zu überzeugen. Schon bei dem ersten Versuch, welcher darauf gerichtet war, das etwaige Vorkommen der Säure im Pferdeharn zu constatiren, gelang es mir, aus 1 L Harn etwa 0.5 g Phenacetursäure darzustellen.

Die Identität der erhaltenen Säure mit Phenacetursäure ist durch sorgfältige Vergleichung mit notorischer, von früheren Fütterungsversuchen herrührender Phenacetursäure, den Schmelzpunkt (143°) die Spaltung in Glycocol und Phenylelessigsäure, endlich durch die Elementaranalyse festgestellt.

0.2004 g gaben 0.1160 H₂O und 0.4570 CO₂. — 0.2008 g gaben 0.1086 H₂O und 0.4580 CO₂. — 0.2154 g mit Natronkalk verbrannt etc. erforderten 6.8 ccm Silberlösung, von der 1 ccm 0.01 NaCl.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|-------|--------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 62.18 | 62.14 | 62.20 | — pCt. |
| H | 5.70 | 6.43 | 6.01 | — » |
| N | 7.25 | — | — | 7.56 » |

Der Nachweis der Phenacetursäure ist von Wichtigkeit für die Frage der Entstehung der Hippursäure: er beweist die Richtigkeit der früher (l. c.) von uns ausgesprochenen Anschauung, dass auch die Hippursäure des Pflanzenfresserharns, wenigstens einem Theile nach, ihre Entstehung der Fäulniss von Eiweiss im Darmkanal verdankt.

Die Fäulniss von Eiweiss liefert, wie neuere Versuche uns überzeugt haben, neben Hydrozimmtsäure fast ausnahmslos kleinere Mengen Phenyllessigsäure und bis jetzt ist keine andere Quelle für die Entstehung dieser Säure im Thierkörper bekannt als die Fäulniss. Der Parallelismus in der Bildung beider Säuren ausserhalb des Körpers und in dem Vorkommen ihrer Umwandlungsproducte im Harn weist mit grosser Bestimmtheit auf dieselbe Quelle der Entstehung im Thierkörper hin.

641. Rudolph Fittig: Ueber Condensationsprodukte der Lactone.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 30. Dezember.)

Schon bei der ersten Untersuchung der Lactone fand Bredt (Ann. 208, 58), dass Natrium und Natriumamalgam auf das Isocaprolacton unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer leicht zersetzlichen Natriumverbindung einwirken. Roser (Ann. 220, 254) beobachtete darauf, dass der Terebinsäure-Aether ein analoges Verhalten zeigt und dass man das gleiche Produkt, wie mit Natrium, auch bei der Einwirkung von Natriumäthylat erhält. Weitere Versuche zeigten mir dann, dass auch die eigentlichen Lactone mit Natriumäthylat bei sorgfältigem Ausschluss alles Wassers sofort reagiren. Auf meinen Wunsch haben die HH. Hermann Dubois und Hermann Rasch diese Reaction, der Erstere beim Caprolacton,