

Ba	45,92
C	23,41
H	2,38
O	28,290

Auf die Säuren berechnet:

C	43,97	C	41,29
H	4,3221 nach Heintz *)	H	5,32
O	51,7079	O	53,39

Ich will erwähnen, dass die Reaktion der neutralen Bernsteinalze mit neutralem Eisenchlorid mir niemals hat gelingen wollen, obgleich ich zur Sicherheit dieselbe stets nebenbei mit käuflicher Bernsteinsäure erfolgreich anstellte. In einer Reihe darauf untersuchter Hydrocelenflüssigkeiten gelang es mir nicht, die Säure aufzufinden.

VII.

Ueber die Anwesenheit der Hippursäure im menschlichen Harn und ihre Auffindung.

Von A. Lücke.

Die Anwesenheit der Hippursäure im normalen menschlichen Harn ist von vielen Autoren behauptet, von andern in Abrede gestellt worden. Wenn man es mit geringen Spuren dieser Substanz zu thun hat und kein andres Kennzeichen, als die Krystallform verwendet, so ist dies gewiss eine sehr unsichre Methode, da die Krystallform von vielen Zufälligkeiten abhängig ist und gerade Hippursäurekrystalle mit Gips die allergrösste Aehnlichkeit zeigen, unter Umständen auch mit Chlorammoniumformen verwechselt werden können. Aber gerade im menschlichen Harn ist Hip-

*) Poggend. Ann. Bd. 8. p. 114.

pursäure, wenn überhaupt, nur spurweise vorhanden; ich habe mich deshalb bei solchen Gelegenheiten, wo es darauf ankam, kleinste Quantitäten nachzuweisen, einer andern Methode bedient. Lässt man nämlich starke Salpetersäure in der Siedehitze auf Hippursäure einwirken, dampft zur Trockne ab, bringt den Rückstand in ein Glaskölbchen und erhitzt nun, so entwickelt der Dampf einen intensiven Geruch nach Nitrobenzin. Man erhält dasselbe Resultat, wenn man die gleiche Behandlung auf Benzoësäure anwendet. Bei der Zimmtsäure verdeckt der specifische Zimmtgeruch jeden andern. Da selbst noch Spuren von Nitrobenzin ziemlich anhaltend einen starken Geruch verbreiten, so schien mir diese Methode zur Erkennung kleiner Mengen von Hippursäure anwendbar, und ich habe mich überzeugt, dass dieselbe bei den gehörigen Vorsichtsmaassregeln wirklich brauchbar ist. Mischt man beim Abdampfen der auf Hippursäure zu untersuchenden Substanz irgend einen durch NO⁵ in der Hitze nicht veränderlichen Stoff bei, so gewinnt man dadurch den Vortheil, nichts durch Verflüchtigung zu verlieren und mit grösserer Bequemlichkeit die Substanz aus der Porzellschaale in das Kölbchen bringen zu können. Es gaben mir in der That 0,02 Gramm Hippursäure mit Kochsalz 2 Gramm in 100 Ccm. Wasser gelöst, eingedampft, mit NO⁵ gekocht, in den Kolben bruchtheilweis gebracht, noch den allerintensivsten Geruch nach Nitrobenzin, obgleich gleichzeitig Naphthalin beigemengt war. Man hat nicht nötig, bei vermutlich kleinen Mengen noch eine weitre mit Verlust verbundne Reinigung vorzunehmen, sondern kann die Reaktion direkt anwenden; ausser der Hippursäure und Benzoësäure ergaben mir die Stoffe, welche etwa mit diesen Säuren zusammen vorkommen, oder in Benzoylkörper übergeführt werden könnten, keine Nitrobenzinreaktion. Ich untersuchte in dieser Hinsicht folgende Stoffe ohne Erfolg: Albumin, Leim, Harnsäure, Harnzucker, Salicin, Salicylursäure, Choloidinsäure, Anissäure, Pyrogallussäure, Chinasäure, Pikrinsäure, Naphthalin, Phthalsäure Indigo, Isatin.

Die Methode, welche Lehmann *) angibt zur Gewinnung der Hippursäure aus dem Harn, hat den Nachtheil, dass man stets

*) Physiolog. Chemie p. 66.

Mengen von Oxalsäure in das Aetherextrakt bekommt und so zu weiterer Behandlung genöthigt ist. Ich habe mich deshalb stets der Salzsäure zum Ansäuren des Alkoholextraktes bedient. Ich habe eine grosse Reihe normaler Harne untersucht und gefunden, dass die Hippursäure in vielen Fällen, selbst wenn gemischte Nahrung genossen wurde, gänzlich fehlt; vorhanden war sie im Harn solcher Individuen, welche vorzugsweise pflanzliche Kost genossen. Im Harn von Kaninchen und Meerschweinen fand ich keine Hippursäure, auch nicht im Harn von Hunden; gleichfalls fand ich sie nicht im Ochsenblut. Da ich Gelegenheit hatte, grössere Mengen der Exkremeante von Bombyx pudibunda zu erhalten, so untersuchte ich auch diese; sie enthielten weder Hippur- noch Harnsäure, sondern ausser den Resten von Pflanzenzellen und Spiralgefassen Chlorophyll, eine braunschwarze, schmierige, sich wie eine Säure verhaltende nicht krystallisbare Masse, und kohlen-säuren, schwefelsäuren Kalk, Eisen und Mangan.

Erwähnenswerth ist, dass ich in einer Hydrocelenflüssigkeit, in der ich nach W. Müller's Vorgang *) Bernsteinsäure suchte, auf Hippursäure stiess; dieselbe Flüssigkeit zeichnete sich dadurch aus, dass sie neben wenig Eisen sehr viel Mangan enthielt.

Die Untersuchungen von Hallwachs **) über den Ursprung der Hippursäure bei Wiederkäuern scheinen darauf hinzudeuten, dass dieselbe nicht allein nach dem Genuss von Benzoësäure oder Benzoylkörpern im Harn erscheine. W. Kühne ***) giebt an, dass sie auch nach Genuss von Bernsteinsäure im Harn aufräte, was ich jedoch, mit Andern, nicht bestätigen konnte. Bekannt dagegen ist die Vermehrung der Hippursäure nach Obstgenuss. Nach Genuss von verhältnissmässig geringen Quantitäten Preisselbeeren (*Vaccinium vitis Idaea*) wird die Hippursäuremenge ungemein vermehrt; die Krystalle derselben erscheinen schön dunkelroth, da der Farbstoff der Beeren mit in den Urin übergeht. Da die in den Vaccineen vorkommenden Säuren nirgends genauer angegeben sind, so untersuchte ich eine Portion frischer Preisselbeeren und

*) Henle's Zeitschr. f. rad. Medic. Bd. 8. p. 130.

**) Ueb. d. Urspr. d. Hipp. Göttg. 57.

***) Virchow's Archiv Bd. 12. Hft. 4. p. 396.

fand, dass die aus dem Aetherextrakt dargestellte freie Säure genau die Krystallform der Benzoësäure zeigte. Die gebundne Säure zeigte dieselbe Form. Die Säure ist stickstofffrei, schmilzt leicht, sublimirt und verflüchtigt sich mit stark reizenden Dämpfen; in kaltem Wasser ist sie nicht leicht, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Dagegen gelang es nicht mit Salpetersäure Nitrobenzin zu erzeugen. Ich kann deshalb nicht constatiren, dass es Benzoësäure ist, und zu weiteren Untersuchungen mangelte mir der Stoff. Der Farbstoff, der im Urin veränderte Löslichkeitsverhältnisse zeigt, — er wird in heissem und kaltem Wasser unlöslich — färbt sich mit Ammoniak und Kali blau, Natron dagegen färbt ihn grün.

Es war mir sehr interessant, eine Portion Multebeeren (*Rubus chamaemorus*) untersuchen zu können, die Herr Professor Virchow aus Norwegen mitgebracht. Sie stehen dort in dem Ruf, die Harnsecretion zu befördern. Ich fand, dass sie die Hippursäureausscheidung, wie Preiselbeeren, sehr erhöhten. Eine weitere Untersuchung zeigte, dass die in ihnen enthaltne freie Säure genau dieselben Verhältnisse, wie die aus Preiselbeeren stammende, darbot. Die Krystallform ist die der Benzoësäure, in kaltem Wasser ist sie nicht leicht, in heissem Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich; sie schmilzt bei 80° C, und sublimirt bei 100° C. Diese Verhältnisse stimmen nicht mit der Benzoësäure, auch nicht mit irgend einer der bekannten Pflanzensäuren. Uebrigens existirt in den Multebeeren noch eine zweite, gebundne Säure, welche vielleicht Citronensäure ist. Der gelbe Farbstoff der Beeren geht gleichfalls in den Harn über; er zeichnet sich dadurch aus, dass er mit Schwefelsäure eine tiefblaue Farbe gibt.

Da es leider die Umstände augenblicklich nicht gestattet haben, Elementaranalysen der Säuren aus Preiselbeeren und Multebeeren vorzunehmen, so fragt es sich, da man wohl unbedingt annehmen kann, dass sie die Hippursäure im Harn erzeugen, ob sie etwa der Benzoësäure nahestehen, oder ob auch andre Pflanzensäuren im Stande sind, sich im Körper in Hippursäure umzuwandeln, eine Frage, auf die ich mir die Antwort vorbehalte.