

Platinmohr eine Substanz erhalten zu haben, die dem Campher sehr ähnlich und vermuthlich mit ihm identisch sei, und wieder bei Oxydation des Terpentinsöls mit übermangansaurem Kali im Jahre 1867 (Ann. Chem. Ph. Supp. V, 95) eine geringe Menge einer Substanz, die bei der Destillation mit Wasserdämpfen als Nadeln von campherähnlichem Geruch übergehe.

In den oben mitgetheilten Fällen ist es höchst wahrscheinlich das Cymol, welches mir durch Wasseraufnahme den Campher geliefert hat. Wenigstens gelang mir nicht, aus Terpentinsöl unter denselben Umständen Campher zu erhalten und ebenso vergeblich erwiesen sich die Bemühungen in dem Terpenbromid  $C_{10}H_{16}Br_2$ , durch Silberoxyd und Silbersalze  $Br_2$  durch O zu ersetzen.

Man weiss durch die Bildung von Terpentinsölhydraten, dass unter gewissen Bedingungen Kohlenwasserstoffe Wasser zu fixiren vermögen. Diese Bedingungen zu erklären, ist bisher nicht gelungen und Versuche, dies für das Cymol zu erreichen, sind angestellt worden, ohne noch zu sicheren Anhaltspunkten zu führen.

## 172. Victor Meyer und C. Wurster: Ueber einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden unternommen, um den Zusammenhang des festen Dibrombenzols mit einem Phenylendiamin direkt nachzuweisen. Obwohl die Versuche nicht zu dem ursprünglich erstrebten Resultate führten, so haben dieselben doch in mancher Beziehung interessante Resultate ergeben.

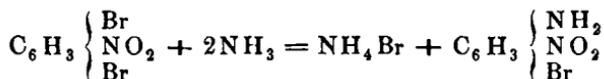
Den Weg, um die beiden an und für sich des doppelten Austausches nicht fähigen Bromatome des Dibrombenzols durch  $NH_2$  Gruppen zu ersetzen, zeigte die interessante Beobachtung von Walker und Zincke (d. Ber. V. S. 114), wonach die Monobrommononitrobenzole beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Nitraniline übergeführt werden; es war zu erwarten, dass das nitrirte Dibrombenzol bei gleicher Behandlung ein nitrirtes Phenylendiamin liefern werde, welches wir mit dem nitrirten Abkömmling eines der drei bekannten Phenylendiamine identificiren zu können hofften. Der Versuch hat indessen ein anderes eigenthümliches und unerwartetes Resultat ergeben.

### Einwirkung von Ammoniak auf Nitrodibrombenzol.

Schön krystallisirtes Dibrombenzol wurde durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nitriert, und das Nitroprodukt  $C_6H_3$   $\left\{ \begin{array}{l} Br \\ NO_2 \\ Br \end{array} \right.$  in

Portionen von 5 Grm. in starken Glasröhren mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden auf 200 — 210° C. erhitzt. Nach stattgehabter Reaction bildet der Röhreninhalt eine schwarze Flüssigkeit, aus welcher man das gebildete Produkt folgendermassen gewinnt: man giesst die alkoholische Flüssigkeit in rauchende Salzsäure und spült die Röhren mit rauchender Salzsäure nach, wobei eine gewisse Menge harziger Schmiere ungelöst bleibt; zur vollständigen Extraction kocht man das Harz wiederholt mit rauchender Salzsäure aus; giesst man nun die rothbraune Lösung in Wasser, so scheidet sich der neue Körper in Form feiner verfilzter, orangefarbener Nadeln aus, welche zur vollständigen Reinigung in Aether gelöst werden, wobei eine Spur Harz zurück bleibt. Die durch Verdunsten des Aethers erhaltene Krystallmasse wird nochmals in rauchender Salzsäure gelöst und durch kaltes Wasser ausgefällt.

Die so gereinigte Substanz glaubten wir ohne weiteres als Nitrophenylendiamin ansprechen zu dürfen und waren daher einigermaßen erstaunt, bei der Prüfung derselben einen sehr beträchtlichen Bromgehalt zu entdecken. Die Analyse ergab sodann, dass die Substanz ein Bromnitroamidobenzol sei. Es ist demnach nur eins der beiden Bromatome des nitrirten Dibrombenzols durch  $\text{NH}_2$  ersetzt worden.



Die Ersetzung des noch intact gebliebenen Bromatoms gelang nicht. Bei längerem Erhitzen der Substanz mit alkoholischem Ammoniak bleibt diese unverändert, bei Anwendung noch höherer Temperatur wurde sie verkohlt.

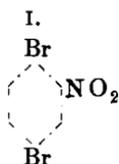
Das Bromnitroamidobenzol bildet schöne orangefarbene, verfilzte Nadeln, welche bei 104°,5 C. schmelzen und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Beim Destilliren mit Wasser wird die Substanz reichlich verflüchtigt. In Alkohol, Aether ist sie leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, während sie von heissem Wasser leichter gelöst wird; die siedende wässrige Lösung des Körpers bildet eine goldgelbe Flüssigkeit. Eigenthümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Säuren. Obwohl dieselbe keine basischen Eigenschaften besitzt (keine Salze bildet), löst sie sich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure leicht und vollständig auf und wird durch Wasser Zusatz wieder abgeschieden. In verdünnter Salzsäure löst sie sich beim Kochen auf und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln, welche indessen kein salzsaures Salz, sondern unveränderte Substanz sind. Auch durch langsames Verdunsten der Lösung in concentrirter Salzsäure wurden Krystalle der unveränderten Substanz erhalten. Die salzsaure Lösung des Bromnitroamidobenzols ertheilt einem Fichtenholzspahn eine gelbe

Farbe, welche an der Luft alsbald in roth übergeht. Die kochende wässrige Lösung färbt Wolle und Seide schön gelb und diese Farbe wird durch Seifen nicht entfernt.

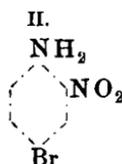
Die Analyse ergab:

Berechnet	$C_6 H_3 \begin{cases} Br \\ NO_2 \\ NH_2 \end{cases}$	Gefunden.
C :	33,13	33,45
H :	2,30	2,49
Br :	36,86	37,31
N :	12,90	12,87.

Was die relative Stellung der Seitenketten in dieser Substanz anbetrifft, so ergibt sich dieselbe mit grosser Wahrscheinlichkeit aus folgender Betrachtung: da die Constitution des festen Dibrombenzols durch Ueberführung desselben in Terexytol und Terephtalsäure bekannt (1,4) ist, so kann das nitrirte feste Dibrombenzol nur eine einzige Formel erhalten, nämlich die der Stellung 1, 2, 4, entsprechende, wie sie das mit I. bezeichnete Schema ausdrückt. Da nun nur das eine der beiden Brom-Atome durch  $NH_2$  ersetzbar ist und diese Ersetzbarkeit durch den Eintritt der Nitrogruppe bedingt ist, so darf man annehmen, dass das dem  $NO_2$  zunächst stehende Brom-Atom das ersetzbare ist, hiernach ergibt sich für das Amidonitrobrombenzol die mit II. bezeichnete Formel



Nitrirtes festes Dibrombenzol.



Amidonitrobrombenzol.

Obwohl wir somit das ursprünglich verfolgte Ziel, die Ueberführung des Dibrombenzols in Phenylendiamin nicht erreichten, so glaubten wir doch die von uns aufgefundene Thatsache zur Aufklärung einer theoretisch nicht unwichtigen Frage, der nämlich über die Constitution der isomeren Phenylendiamine, verwerthen und daher experimentell noch weiter ausbauen zu sollen. Diese Frage erscheint seit den neuern Untersuchungen von Griess \*) in einem neuen Lichte; während bisher meist angenommen wurde, dass in dem bei  $140^\circ C.$  schmelzenden Phenylendiamin, welches bei der Oxydation bei weitem leichter Chinon liefert als das isomere bei  $63^\circ$  schmelzende aus Bini-

\*) Diese Berichte V. S. 201.

trobenzol, die  $\text{NH}_2$  Gruppen benachbart ständen, sprechen andererseits die Versuche von Griess dafür, dass das kürzlich von ihm entdeckte bei  $99^\circ$  schmelzende Phenylendiamin die  $\text{NH}_2$  Gruppen in benachbarter Stellung enthält.

Unter den von Griess dargestellten isomeren Diamidobenzoë Säuren sind zwei, welche bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung das nämliche bei  $99^\circ$  schmelzende Phenylendiamin liefern. Da diese Säuren sich beide von der nämlichen (1,3) Amidobenzoë Säure ableiten, so erklärt sich die Isomerie der beiden Säuren einfach durch folgende Formeln



hiernach aber würde sich für das Griess'sche bei  $99^\circ$  schmelzende Phenylendiamin die Stellung 1,2 ergeben.

Um weitere Anhaltspunkte für diese Frage zu erhalten, erschien das von uns erhaltene Amidonitrobrombenzol als geeignetes Material. Wie oben gezeigt stehen höchst wahrscheinlich in ihm die Nitro- und Amido-Gruppe an benachbarten Plätzen und man musste daher durch Reduktion der  $\text{NO}_2$ -Gruppe ein gebromtes Phenylendiamin erhalten, welches bei der Entbromung mit Natriumamalgam ein Phenylendiamin mit benachbarten  $\text{NH}_2$ -Gruppen liefern musste; das so zu erhaltende Phenylendiamin war alsdann mit den 3 bekannten zu vergleichen.

Wir haben diese Umwandlung ausgeführt und sind so in glatter Weise zu einer neuen Bildungsart des Griess'schen, bei  $99^\circ$  schmelzenden Phenylendiamins gelangt.

#### Phenylendiamin aus Bromnitroamidobenzol.

Löst man das Bromnitroamidobenzol in rauchender Salzsäure und bringt granulirtes Zinn dazu, so erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst; man vollendet die Reaction durch Erhitzen der Lösung zum Kochen, übersättigt mit Soda und entzieht der Lösung das gebildete Bromphenylendiamin durch Schütteln mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Verbindung als gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die über Schwefelsäure bald zu einer röthlichen, strahligen Krystallmasse erstarrt. Mit Salzsäure bildet sie ein schön krystallisirendes, in concentrirter Salzsäure unlösliches Salz, welches sich an der Luft ausserordentlich leicht roth färbt.

Wir haben uns mit der Untersuchung dieses Körpers nicht näher beschäftigt, sondern haben denselben durch Behandeln mit Natriumamalgam in das ihm zu Grunde liegende Phenylendiamin umgewandelt.

Die Base wurde mit Wasser übergossen und etwa mit dem 3fachen der theoretisch erforderlichen Menge 5procentigen Natriumamalgams bis zum vollständigen Zerfliessen des Amalgams im Wasserbade erwärmt. Diesen Ueberschuss von Amalgam fanden wir nöthig, da bei Anwendung geringerer Mengen stets noch ein beträchtlicher Theil der Base unangegriffen blieb. Die vom Quecksilber abgeessene Flüssigkeit ward von einer geringen Menge Harz abfiltrirt und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Körper, welcher alle Eigenschaften des Griess'schen Phenylendiamins zeigte. Durch langsames Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhielten wir ihn in schönen, stark glänzenden Blättchen, welche, anfangs blendend weiss, schon über Nacht sich gelblich färbten; der Schmelzpunkt der Substanz war genau der von Griess angegebene von  $99^{\circ}$  C. Das salzsaure Salz bildet grosse strahlenförmig vereinigte Krystalle von prismatischem Habitus. Die concentrirte wässerige Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid und Eisenchlorid die von Griess beschriebenen braunrothen Niederschläge.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_8 H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$	Gefunden.
C	66,66	66,02
H	7,41	7,72.

Diese Thatsachen bestätigen die schon aus den Griess'schen Untersuchungen gefolgerte Ansicht und machen es daher im Verein mit jenen sehr wahrscheinlich, dass das bei  $99^{\circ}$  schmelzende Phenylendiamin die  $NH_2$ -Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Wir enthalten uns, aus diesen Thatsachen Schlüsse auf die Constitution des Chinons selbst zu ziehen, denn so sehr man auch geneigt sein möchte, hiernach das Chinon, da dasselbe durch Oxydation eines andern, nämlich des bei  $140^{\circ}$  schmelzenden Phenylendiamins erhalten wird, aus der Reihe der 1,2 Verbindungen zu streichen (eine Annahme, welche mit den Untersuchungen Fittig's und Barth's über die Destillationsprodukte der Protocatechusäure gut harmoniren würde), so darf man sich doch andererseits nicht verhehlen, dass die Chinonbildung bei der Oxydation eines Körpers kein untrüglicher Beweis ist, dass derselbe wirklich zur Reihe des Chinons gehört. Bekanntlich liefern ja auch Monoderivate des Benzols, wie Anilin und auch Phenol, bei der Oxydation Chinon und man erinnert sich, dass auch das aus Binitrobenzol entstehende, bei  $63^{\circ}$  schmelzende Phenylendiamin nach der Beobachtung von A. W. Hofmann Spuren von Chinon liefert; endlich dürfen wir hierbei an die Sulfanilsäure erinnern, welche bekanntlich zur Parareihe gehört und aus welcher dennoch durch Oxydation ebenfalls Chinon erhalten werden kann.

Wir wollen indess bemerken, dass wir bei Oxydation des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins keinen Chinongeruch wahrgenommen haben.

Stuttgart, I. Chem. Laboratorium des Polytechnicums, Juli 1872.

**173. E. Salkowski: Ueber die Bildung der Schwefelsäure und des Harnstoffs und das Verhalten des Taurins im Thierkörper.**

(Eingegangen am 15. Juli.)

Die soeben veröffentlichte Mittheilung von O. Schultzen über die Entstehung des Harnstoffs (und der Schwefelsäure) im thierischen Organismus veranlasst mich, an dieser Stelle über Versuche zu berichten, die ich seit Anfang dieses Jahres über die Bildung der Schwefelsäure angestellt habe.

Bekanntlich erleiden die mit der Galle in den darin ergossenen Gallensäuren, die Glycocholsäure und Taurocholsäure im Darm eine Spaltung, aus der Cholalsäure, Glycocoll und Taurin resultiren. Von der ersteren ist es wahrscheinlich, dass sie zum grössten Theil durch die Faeces entleert wird; das Glycocoll ist in den Darmausscheidungen nicht zu finden, es wird wieder resorbirt und geht, wie man nach den Untersuchungen von Schultzen und Nencki jetzt mit Bestimmtheit behaupten kann, in Harnstoff über. Das Taurin endlich findet sich nur in minimalen Quantitäten und nicht erstarrt in den Faeces wieder, von einer weiteren Spaltung desselben im Darm ist nichts bekannt; man muss daher annehmen, dass es — ebenso wie das Glycocoll — wieder in die Säftemasse des Körpers zurückkehrt, eine Annahme, die in seiner verhältnissmässig grossen Löslichkeit eine Stütze findet. Seine weiteren Schicksale sind unbekannt — im Blut ist es nicht zu finden, ebensowenig geht es in die Secrete, speciell in den Harn über. — Bei dieser Sachlage und bevor noch die Untersuchungen von Schultzen die Entstehung des Harnstoffs und der Schwefelsäure auf eine so überraschende Weise aufgeklärt hatten, war in der That die Annahme äusserst naheliegend, dass der Schwefel des Taurins zu Schwefelsäure oxydirt werde, welche je, an Alkali gebunden, reichlich in jedem Harn enthalten ist und dass, wenn nicht alle, so doch der grösste Theil der Schwefelsäure des Harns aus dem Taurin der Galle hervorgehe. Diese Hypothese — der man allerdings die grosse Resistenz des Taurins gegen oxydirende Agentien entgegenhalten konnte — ist in der That in der Physiologie bis jetzt geläufig, ein Versuch sie zu beweisen aber nie gemacht.

Meine Versuche haben in zweifacher Beziehung unerwartete Resultate gegeben: einmal zeigte es sich nämlich, dass verschiedene Thierklassen sich in ihrer chemischen Einwirkung auf das Taurin