

einseitig zugeschmolzenen Rohr verbrannt) gaben 0.4199 CO_2 und 0.1088 H_2O .

2) 0.2423 bei 105° getrocknet gaben mit CuO und metallischen Cu verbraut 44 CCN bei 16.0°C . und 747.3 Mm. Hg .

Berechnet für $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{HNO}_3$.		Gefunden.
C	35.82 pCt.	36.12 pCt.
H	3.48 -	3.84 -
N	20.89 -	20.8 -

Das schwefelsaure Salz $(\text{C}_6 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_2)_2 \text{H}_2 \text{SO}_4$, krystallisirt aus heisser verdünnter Schwefelsäure in mikroskopischen Nadeln und Blättchen, ebenfalls wasserfrei. Nur einmal erhielt ich die Verbindung in fast zolllangen atlasglänzenden Nadelgruppen, die beim Auswaschen trübe wurden und zerfielen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer, in Alkohol unlöslich. Beim Auswaschen scheinen die Krystalle etwas Säure zu verlieren, daher die Analysen stets etwas zu niedrige Zahlen ergaben.

1) 0.4224, bei 120° getrocknet gaben 0.2476 Ba SO_4 ,
entsprechend 24.6 pCt. $\text{H}_2 \text{SO}_4$.

2) 0.3234 gaben 0.1883 Ba SO_4 ,
entsprechend 24.48 pCt. $\text{H}_2 \text{SO}_4$.

Die Formel verlangt 26.2 pCt. $\text{H}_2 \text{SO}_4$.

Was die Constitution des neuen Körpers betrifft, so wage ich es noch nicht, irgend eine Vermuthung auszusprechen, da die wenigen Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt, bisher zu keinem entscheidenden Resultat geführt haben. Hoffentlich bin ich bald in der Lage, Weiteres über den Gegenstand berichten zu können.

Königsberg i. Pr., December 1874.

481. M. Jaffe: Ueber das Verkalten des Nitrotoluols im thierischen Organismus.

(Eingegangen am 5. December.)

Im Anschluss an toxicologische Untersuchungen über das eminent giftige Nitrobenzol schien es mir von Interesse, die Wirkung des Nitrotoluols auf den thierischen Organismus kennen zu lernen und namentlich zu erfahren, ob die drei isomeren Modificationen dieser Verbindung entsprechend ihren chemischen Eigenschaften ein verschiedenes Verhalten zeigen würden. Allem Anschein nach musste das flüssige (1.2) Nitrotoluol, weil es durch Oxydationsmittel schwerer angegriffen wird, dem Thierkörper weit verderblicher sein als die leichter oxydirbare Para- und Metaverbindung, von denen auf Grund

analoger Erfahrungen zu erwarten war, dass sie durch Umwandlung in die entsprechenden, dem Organismus unschädlichen Nitrobenzoesäuren ¹⁾ eine Abschwächung ihrer Giftwirkung erfahren dürften. Dieser Voraussetzung entsprechen die Resultate meiner bisherigen Untersuchung. Allerdings habe ich mich bis jetzt eingehender nur mit dem Paranitrotoluol beschäftigt, welches ich aus einem käuflichen Präparat durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten konnte; indessen liegen mir auch über das flüssige Nitrotoluol bereits einige Erfahrungen vor, welche mit unserer Annahme in Einklang stehen. Indem ich mir vorbehalte, eine physiologischen Wirkungen der drei isomeren Verbindungen, sobald die Versuche abgeschlossen sein werden, an einem anderen Orte ausführlicher zu besprechen, werde ich mir für heute nur einige Mittheilungen über das chemische Verhalten des Paranitrotoluols im Organismus erlauben.

Das Paranitrotoluol ist bei innerlicher Darreichung für Hunde fast ungiftig. Dosen von 5 Grm. und darüber — von denen allerdings ab und zu etwas durch Erbrechen entleert wird — können täglich oder einen Tag um den andern Wochen lang gereicht werden, ohne andere Erscheinungen hervorzurufen, als solche, welche von einer örtlich reizenden Einwirkung der Substanz auf die Magenschleimhaut herrühren. Die Thiere verlieren den Appetit, magern ab und bekommen häufig mehr oder weniger intensiven Icterus, offenbar durch Fortpflanzung des Catarrhs auf die Schleimhaut der Gallengänge. Von eigentlichen Resorptionswirkungen, z. B. Functionsstörungen im Bereiche des Nervensystems, wie sie das Nitrobenzol erzeugt, wurde niemals die leiseste Andeutung wahrgenommen, und auch die lokalen Störungen, Magencatarrh und Icterus verschwanden in kürzester Zeit, sobald die Fütterungsversuche aufhörten. Dass die Ungiftigkeit des Paranitrotoluols nicht etwa auf mangelhafter Resorption desselben vom Magen aus beruht, bewies die Untersuchung der Faeces, in welchen sich nur Spuren der Substanz wiederfinden liessen; die Untersuchung des Harns lehrte ebenfalls zur Evidenz, dass das Nitrotoluol in reichlichster Quantität resorbirt wird, und dass es nur aus dem Grunde ungiftig ist, weil es im Organismus grösstentheils zu unschädlichen Produkten oxydirt wird.

Zunächst liess sich Paranitrobenzoesäure mit Sicherheit nachweisen. Der alkoholische Auszug des Harns, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt, gab an letzteren reichliche Mengen einer braunen krystallinischen Masse ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle schliesslich schwach gelblich gefärbte Blättchen lieferte. Die

¹⁾ Die gewöhnliche (1.3) Nitrobenzoesäure wenigstens ist vollkommen ungiftig. Die übrigen waren bisher noch nicht geprüft.

Krystalle sind wasserfrei, Nhaltig, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol und Aether ebenfalls leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 230—231°, also etwas niedriger, wie der in der Literatur für Paranitrobenzoësäure angegebene, was wohl auf minimalen Verunreinigungen beruht. Bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensglas sublimiren sie in gelben breiten Nadeln und Blättchen, bei schnellem Erhitzen tritt Verpuffung ein. Die Analyse gab mit Nitrobenzoësäure übereinstimmende Zahlen:

0.2580 bei 105° getrocknet gaben 0.4726 CO₂ und 0.0726 H₂O.

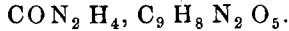
Berechnet C ₇ H ₅ NO ₄ .	Gefunden.
C 50.29 pCt.	49.96
H 2.99 -	3.12.

Dass die Nitrobenzoësäure als solche, nicht mit Glycocoll gepaart im Urin auftritt, konnte nach analogen Erfahrungen bei Hunden von vorn herein nicht Wunder nehmen. Auch andere substituirte Benzoësäuren u. s. w. wurden bei Hunden häufig ungepaart gefunden. Es war mir aber auffallend, dass die Quantität der gewonnenen Säure nur einem geringen Bruchtheil des genossenen Nitrotoluols entsprach; für e. 30 Grm. Nitrotoluol, die im Laufe von 14 Tagen mit dem Futter gereicht worden waren, erhielt ich nur 2—3 Grm. Nitrobenzoësäure. Und doch waren in Faeces und Harn nur Spuren unveränderten Nitrotoluols aufzufinden. Es mussten daher noch andere Umwandlungsprodukte vorhanden sein, und in der That gelang es mir, ein solches in relativ beträchtlicher Menge zu isoliren.

Wenn man den mit Aether von der Nitrobenzoësäure befreiten angesäuerten Harnextract mit einem Gemisch von Alkohol und Aether schüttelt, so geht in den Auszug eine cholestrinähnliche Substanz über, die aus sehr dünnen mikroskopischen Tafeln und Blättchen besteht. Trotz oft wiederholter Extraction mit Alkohol-Aether ist aber die Ausbeute nur eine geringe. Dagegen fand sich gewöhnlich eine reichliche Quantität derselben Substanz als krystallinischer Bodensatz in dem syrupösen Harnrückstand ausgeschieden und konnte mittelst der Bunsen'schen Pumpe von der sauren Mutterlauge getrennt werden. Die Krystalle wurden, da sie in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, nur ganz wenig ausgewaschen, auf Thonplatten getrocknet und mit Alkohol ausgekocht, wobei ein aus unorganischen Salzen bestehender Rückstand ungelöst blieb. Die filtrirte alkoholische Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei glitzernder Blättchen, die durch 2—3 maliges Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle fast farblos wurden und nach dem Trocknen Perlmutterglanz zeigten. Die Krystalle waren, wie ihr Schmelzpunkt und die Analyse ergab, identisch mit den aus dem Alkohol-Aetherextract gewonnenen; mit diesen vereinigt, betrug ihre Menge 6—7 Grm. für 30 Grm. Nitro-

toluol. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass sicher ein beträchtliches Quantum der sehr leicht löslichen Substanz in dem syrupösen Harnrückstand blieb und aus diesem nicht mehr gewonnen werden konnte. — Die weitere Untersuchung der Substanz führte zu dem Resultat, dass sie aus einer Verbindung von Paranitrohippursäure und Harnstoff besteht.

Paranitrohippursaurer Harnstoff.



Die Verbindung krystallisirt in farblosen, schwach perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 179—180° C. unter Gasentwicklung zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten nicht wieder erstarrt. Bei späterem Erhitzen im Reagensglas entwickeln sich gelbrothe Oeltropfen, ammoniakalisch riechende Dämpfe; dann tritt intensiver Geruch nach bitteren Mandeln, endlich Verkohlung ein. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in trockenem Aether fast unlöslich. Sie sind frei von Krystallwasser und können bei 130° und darüber ohne Gewichtsverlust getrocknet werden. Ihre Lösung reagirt stark sauer und giebt bei Behandlung mit Oxyden schön krystallisirende Salze, von denen später die Rede sein wird.

Zu den Analysen diente Material verschiedener Darstellung, theils aus Alkohol, theils aus Wasser umkrystallisirt; sie führten zu der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$.

1) 0.2950 bei 110° getrocknet gaben 0.4614 CO_2 und 0.1190 H_2O .

2) 0.2960 bei 110° getrocknet gaben 0.4611 CO_2 und 0.1174 H_2O .

3) 0.2884 bei 110° getrocknet gaben 0.4510 CO_2 und 0.1156 H_2O .

4) 0.2746 bei 110° getrocknet gaben 47 CC. N bei 16.0° C. und 755.2 Mm. Hg.

5) 0.2628 bei 110° getrocknet gaben 45.5 CC. N bei 14.0° C. und 758 Mm. Hg.

	Berechnet	Gefunden.		
	für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$.	I.	II.	III.
C	42.23 pCt.	42.64	42.46	42.64
H	4.22 -	4.48	4.4	4.45
N	19.7 -	19.81	20.3	—

Kocht man die Substanz mit mässig concentrirter Salzsäure am aufsteigenden Kühler, so beginnt die Lösung nach kurzer Zeit sich zu trüben; es scheiden sich Krystalle aus, deren Menge bei weiterem Kochen zunimmt, nach ca. 1 Stunde ist die Umwandlung beendet. Die nach dem Erkalten abfiltrirten Krystalle bestehen aus Para-

nitrobenzoësäure: schwach gelbliche, bei 231—232° C. schmelzende Blättchen (auch hier wurde der Schmelzpunkt stets etwas zu niedrig gefunden), die bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Nadeln sublimiren.

0.2484 gaben 0,4534 CO₂ und 0.0743 H₂O.

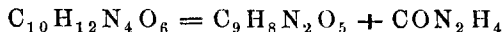
	Berechnet C ₇ H ₅ NO ₄ .	Gefunden.
C	50.29 pCt.	49.75
H	2.99 pCt.	3.32.

Die von der Nitrobenzoësäure abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug abgedampft, in Wasser gelöst und mit Ag₂O erwärmt. Das Filtrat vom Chlorsilber gab mit Alkohol gefällt einen weissen krystallinischen, aus mikroskopischen Blättchen und Täfelchen bestehenden Niederschlag, der durch Auflösen in Wasser und abermalige Fällung mit Alkohol gereinigt und analysirt wurde. Der Silbergehalt stimmt mit dem des Glycocollsilbers überein.

0.1653, bei 105° getrocknet gaben 0.0973 Ag = 58.86 pCt. Ag, Glycocollsilber verlangt 59.3 pCt. Ag.

Ein Theil der Silberverbindung wurde mit H₂S entsilbert; aus dem Filtrat schieden sich beim Eindampfen harte, prismatische Krystalle aus, welche süß schmeckten und mit Kupferoxyd eine in Wasser lösliche und durch Alkohol in blauen Nadeln fällbare Verbindung lieferten. Es war somit Glycocoll sicher nachgewiesen.

Diese Thatsachen machten es zunächst zweifellos, dass in der Verbindung, für welche wir die Formel C₁₀H₁₂N₄O₆ gefunden, der Atomencomplex der Paranitrohippursäure enthalten sei, und ich war anfangs geneigt, sie für nichts anderes, wie unreine Nitrohippursäure zu halten, um so mehr, als sie stark sauer reagirte und die aus ihr gewonnenen Salze, die ich alsbald beschreiben werde, genau die Zusammensetzung der nitrohippursäuren Salze ergaben. Allein die Unlöslichkeit der Substanz in Aether sprach schon mit grosser Wahrscheinlichkeit dagegen und vollends die unter sich so gut übereinstimmenden Resultate der zahlreichen Analysen schlossen die Annahme einer zufälligen Verunreinigung aus und machten es mir zur Gewissheit, dass ich es mit einer Verbindung von constanter Zusammensetzung zu thun hatte. Ein Blick auf die Formel lehrt, dass nach Abzug der Nitrohippursäure der Atomencomplex des Harnstoffs zurückbleibt:



und in der That stellte es sich heraus, dass Harnstoff als solcher in der Verbindung enthalten ist,

Bei einem früheren Versuche bereits hatte ich unter den Spaltungsprodukten mit Salzsäure neben Glycocoll auch Harnstoff gefun-

den, welcher nach Ausfällung des Glycocollsilbers aus dem alkoholischen Filtrat durch Behandlung mit H_2S , Eindampfen und Extraction mit Alkohol dargestellt, und nach Ueberführung in die salpetersaure Verbindung analysirt wurde.

0.1616 über Schwefelsäure getrocknet, gab mit CuO und metallischem Cu verbrannt 48 CC. N bei $20.5^{\circ} C.$ und 757.0 Mm. Hg.

Berechnet für salpeters. Harnstoff.	Gefunden.
N 34.1 pCt.	33.75 pCt. N.

Durch diesen damals sehr unerwarteten Befund wurde ich zuerst auf die Annahme einer salzartigen Verbindung des Harnstoffs mit Nitrohippursäure geführt, deren directer Nachweis nun leicht gelang. Die Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit $BaCO_3$ bis zur Neutralisation versetzt, eingedampft und mit Alkohol extrahirt. — Der Alkoholauszug hinterliess beim Verdunsten Krystalle, welche in ihrem Habitus, ihrem Verhalten beim Erhitzen ganz mit Harnstoff übereinstimmten und mit Salpetersäure eine in den charakteristischen Formen des salpetersauren Harnstoffs krystallisirende, schwerlösliche Verbindung gaben, — dass in der That nitrohippursaurer Harnstoff und nichts anderes vorlag, wurde zum Ueberfluss noch durch die synthetische Darstellung bewiesen. — Vermischt man mässig concentrirte Lösungen von reiner Paranitrohippursäure und von Harnstoff in nahezu aequivalenten Mengen, so erstarrt das Gemisch fast augenblicklich zu einem Brei glänzender Blättchen, welche bei $179-180^{\circ}$, also bei derselben Temperatur schmelzen, wie die aus dem Harn isolirte Verbindung, und auch in ihrem sonstigen Verhalten mit dieser übereinstimmen.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob die isomeren Nitrohippursäuren und andere substituirt Hippursäuren etc. ähnliche Verbindungen mit Harnstoff eingehen. Es würde sich daraus vielleicht die oben erwähnte Erfahrung erklären lassen, dass man bisher bei Hunden die Paarung gewisser Säuren mit Glycocoll gar nicht oder nur unvollkommen beobachten konnte. In unserem Falle wäre dieselbe ebenfalls vollständig übersehen worden, wenn die Untersuchung, wie es in solchen Fällen üblich, sich nur auf den Aetherextract des Harns beschränkt hätte.

Es mögen nun zum Schluss einige Angaben über die Paranitrohippursäure folgen, die meines Wissens bisher nicht bekannt war.

Die Paranitrohippursäure

wurde aus der Harnstoffverbindung dargestellt, indem dieselbe in das Barytsalz übergeführt, das letztere mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether extrahirt wurde. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sich die Säure zuerst in öligen Tropfen aus, welche allmählig

zu prachtvollen grossen orangeroth gefärbten Prismen erstarren. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 129° C.

In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in heissem Wasser (worin sie zuerst schmilzt), Alkohol und Aether leicht löslich.

0.2450 gaben 0.4312 CO₂ und 0.0833 H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₉ N ₂ O ₅ .		Gefunden.
C	48.21 pCt.	48.0
H	3.56 pCt.	3.77.

Paranitrohippursaurer Baryt
(C₉H₇N₂O₅)₂ Ba + 4H₂O

krystallisirt in zolllangen, asbestähnlichen, schwach gelblichen Nadeln. In Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 120°.

1) 0.4733 lufttrocken verloren bei 120° 0.0534 H₂O = 11.27 pCt. Bei weiterem Erhitzen bis auf 160° trat kein Gewichtsverlust mehr ein.

2) 0.4199 wasserfrei gaben 0.1627 BaSO₄ = 22.78 pCt. Ba.

Die Formel verlangt 10.99 H₂O und 23.49 pCt. Ba.

Paranitrohippursaures Silber
C₉H₇N₂O₅ Ag

aus dem Ammoniaksalz durch Fällung mit AgNO₃ dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose, lange, glänzende Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. — In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich.

0.2082 bei 110° getrocknet gaben 0.0678 Ag = 32.5 pCt. Ag.

Die Formel verlangt 32.6 pCt. Ag.

Ich behalte mir vor, auf die Paranitrohippursäure und ihre Verbindungen ausführlicher zurückzukommen.

Königsberg i. Pr., December 1874.

482. Karl Heumann: Prioritätsreclamation, die Einwirkung von Silbernitrat auf Kupfersulfür betreffend.

(Eingegangen am 7. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einem der letzten Hefte (No. 7) von Poggendorff's Annalen berichtet R. Schneider über die Resultate einer Untersuchung, welche sich auf das Verhalten einer Silbernitratlösung zu Kupfersulfür bezieht. In der Meinung, es seien noch keine diesen Gegenstand betreffende Untersuchungen veröffentlicht worden, hat sich R. Schneider der Aufgabe unterzogen, nachzuweisen, dass Kupfersulfür mit Silbernitratlösung übergossen ein Gemenge von Schwefelsilber mit metallischem Silber erzeuge, während das Kupfer in Lösung gehe.