

	Gefunden.	Berechnet für C ² H ¹ Br ² .
C	12.82	12.76
H	2.27	2.12
Br	84.85	85.21.

Endlich wurde eine gewogene Menge der bei 78—80° siedenden Fraction in Jodäthyl übergeführt. Hierbei lieferten 20 Grm. der Flüssigkeit mit 4 Grm. rothen Phosphor und 40 Grm. Jod 39 Grm. reinen, getrockneten Jodäthyls (Siedep. 71—73°).

Um das unerwartete Auffinden von Aethylalkohol aufzuklären, wandte sich Hr. Prof. Beilstein, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, mit der Anfrage über den Ursprung des übersandten Produktes an die Fabrik C. F. Kahlbaum und erhielt von Hrn. Kraemer die Antwort, dass das von mir untersuchte Präparat, so wie überhaupt alles käufliche Aceton aus dem rohen Holzgeiste durch Destillation abgeschieden wird und nicht mehr aus essigsaurem Calcium.

Die Menge des von mir im rohen Holzgeist aufgefundenen Wein-geistes ist eine so erhebliche — mein Rohmaterial bestand reichlich zu $\frac{1}{4}$ daraus —, dass es sehr zu verwundern ist, wie dieses Vorkommen bis jetzt übersehen wurde.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

185. von Mering und Musculus: Ueber einen neuen Körper im Chloralharn.

(Vorgetragen von Hrn. v. Mering.)

Es giebt wohl kein Arzneimittel, welches in den letzten Jahren in so enormer Masse consumirt und über dessen Wirkungsweise so viele Controversen bestehen, als dies beim Chloralhydrat der Fall ist. Nach O. Liebreich¹⁾ spaltet sich das Chloralhydrat durch die Alkalien des Blutes in Chloroform und Ameisensäure und verdankt es ersterem Spaltungsprodukte seine schlafmachende Wirkung. Ihm schlossen sich Personne, Richardson und Andere an. Liebreich führt an, dass bei grossen Dosen Chloral Chloroform in der Expirationsluft enthalten und im Harne die Chloride durch Verbrennung des nicht exhalirten Chloroform vermehrt seien. Personne und Richardson wollen die Spaltungsprodukte direct im Blute nachgewiesen haben. Die entgegengesetzte Ansicht, dass im Organismus kein Uebergang des Chlorals in Chloroform stattfindet, wird von Demarquay, Dieulafoy, Kristaber und anderen Forschern ver-

¹⁾ O. Liebreich, das Chloralhydrat, ein neues Hypnoticum und Anaestheticum. Berlin 1871.

treten. Hammarsten¹⁾ und Rajewsky²⁾ haben das Blut und die Expirationsluft chloralisirter Thiere vergeblich auf Chloroform untersucht. Kütz³⁾ behauptet, dass Chloroform im Harne erscheine. Bouchut⁴⁾ will Chloral im Urin gefunden haben, aber nur durch die höchst trügerische Reduction von Kupferoxyd. Hammarsten konnte weder Chloral noch Chloroform im Harne nachweisen. Personne⁵⁾ schreibt die Reduction dem ameisensauren Natron zu. Feltz und Ritter⁶⁾ wollen den Nachweis von Zucker im Urin chloralisirter Hunde durch Reduction und Gährungsprobe geliefert haben. Fr. Tomaszewicz⁷⁾, welche im physiologischen Laboratorium in Zürich arbeitete, hat mittelst der höchst empfindlichen Hofmann'schen Isocyanphenylreaction im Harn Chloral aber kein Chloroform nachgewiesen. Diese widersprechenden Ansichten veranlassten uns, das Schicksal des Chloralhydrats im Organismus zu verfolgen. Nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es uns gelungen, im Harn nach Chloralgenuss einen Körper zu finden, der die so vielfach ventilirte Frage, ob das Chloral seine Wirkung im Organismus einer Spaltung in Chloroform und Ameisensäure verdankt, in einfacher Weise endgültig entscheidet.

Nachdem wir die Expirationsluft chloralisirter Thiere mit negativem Erfolge auf Chloroform geprüft hatten, untersuchten wir den Urin von Individuen, welche längere Zeit hindurch Abends 5—6 Gr. Chloralhydrat erhalten hatten. Der Harn, dessen Menge nicht vermehrt schien, zeigte stark saure Reaction und reducirte alkalische Kupferlösung. Der Harnstoff und die Harnsäure schienen nicht vermindert. Der Nachweis von Chloroform oder Ameisensäure im Harn gelang uns nicht, dagegen konnten wir geringe Mengen von Chloralhydrat mittelst der Hofmann'schen Isocyanphenylreaction nachweisen. Zucker konnten wir im Urin nicht auffinden, denn wiederholte Gährungsversuche fielen negativ aus. Hierauf prüften wir den Harn im Soleil-Dubosq'schen Saccharimeter und beobachteten eine deutliche linksseitige Circumpolarisation. Nachdem festgestellt war, dass der Harn frei von Albumin war, suchten wir die linksdrehende Substanz, die uns von grossem Interesse erschien, aus dem Harne zu isoliren.

Zu diesem Zwecke wurde der Harn mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, filtrirt, das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt,

¹⁾ Upsala läkarefören. forehandl. V. 424.

²⁾ Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1870. 211.

³⁾ Sitzgsber. d. Ges. z. Beförd. d. Naturw. zu Marburg 1872. No. 2.

⁴⁾ Compt. rend. LXIX. 966.

⁵⁾ Compt. rend. No. 18, 19 und 26. 1869.

⁶⁾ Compt. rend. LXXIX. 324.

⁷⁾ A. Tomaszewicz, die Wirkung des Chlorals und der Trichloressigsäure. Pflüger's Archiv IX. 35.

filtrirt und mit Bleiessig und Ammoniak gefällt; die einzelnen Niederschläge wurden nach Zerlegung durch Schwefelwasserstoff im Polarisationsapparat untersucht. Es ergab sich hierbei, dass die linksdrehende Substanz im Chloralhorn durch Bleiessig gefällt wird und in einem Gemenge von Aether und Alkohol löslich ist. Da wir aber bei der Behandlung mit Bleiessig nur geringe Mengen erhielten, suchten wir die linksdrehende Substanz aus dem Harn durch Schütteln mit Aether und Alkohol zu bekommen. Der Harn wurde bis zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eingedampft und mit Alkohol und Aether geschüttelt; die gesuchte Substanz ging nicht in Lösung. Da wir nun vermutheten, dass die Substanz eine an Basen gebundene Säure sein könne, fügten wir, nachdem Zusatz von Essigsäure erfolglos gewesen, eine Mineralsäure (Schwefelsäure oder Salzsäure) hinzu und erhielten den linksdrehenden Körper in der ätherisch-alkoholischen Lösung. Diese Methode benutzten wir zur Darstellung unserer Substanz. Der Chloralhorn wird auf dem Wasserbade eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und dem 2fachen Vol. Aether und einfachen Vol. Alkohol geschüttelt. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Kalilauge neutralisirt, eingedampft, mit 90 pCt. Alkohol aufgenommen, filtrirt, das Filtrat mit Aether gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und auf ein geringes Volumen eingedampft. Beim Erkalten bildet sich eine krystallinische Masse, welche zum grössten Theile aus dem Kalisalz der gesuchten Säure besteht. Hierauf wird das Kalisalz über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet und mehrfach mit absolutem Alkohol gewaschen, um es von Harnstoff und hippursäurem Kali zu reinigen. Auf diese Weise erhält man ein schönes, weisses Kalisalz. Nun wird, um die Säure zu isoliren, das Kalisalz in möglichst wenig Wasser gelöst, ein nicht zu grosser Ueberschuss von Salzsäure hinzugefügt, mit einem Gemenge von 2 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol geschüttelt und filtrirt. Die grösste Menge des Chlorkaliums bleibt hierbei auf dem Filter, dann wird das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss von Aether versetzt und 48 Stunden stehen gelassen, worauf sich noch ein ziemlich bedeutender Niederschlag bildet. Das Filtrat wird abdestillirt, dem Rückstand feuchtes Silberoxyd, bis die Chlorsilberausscheidung aufhört, hinzugefügt. Der Ueberschuss von in Lösung gegangenen Silberoxyd wird durch Schwefelwasserstoff schnell abgeschieden und hierauf das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach 12 Stunden krystallisirt die Säure. Die während mehrerer Tage über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab:

C	31.6
H	4.36
Cl	26.70.

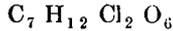
Anfangs fanden wir ein wenig Stickstoff (cr. 2 pCt.), dieser ver-

schwand aber gänzlich nach wiederholtem Reinigen mit Aether. Die Säure krystallisirt leicht, wenn sie nicht mit Stickstoff verunreinigt ist.

Das Kalisalz gab 12.56 pCt. K.

Das Barytsalz gab 19.57 pCt. Ba.

Aus diesen Werthen berechnet sich die Formel zu



Die Formel verlangt:

C	31.94
H	4.56
Cl	26.99
O	36.50.

Das Kalisalz ($C_7 H_{11} Cl_2 O_6 K$) verlangt 12.95 pCt. K.

Das Barytsalz ($C_7 H_{11} Cl_2 O_6$)² Ba verlangt 20.74 Ba.

Die gefundenen Werthe stimmen mit den berechneten nahe überein; indessen soll hiermit die Formel nicht endgültig festgestellt sein, da die Säure beim Verbrennen noch eine geringe Quantität Asche (1.26 pCt.) zurücklässt. Wir werden die Analysen wieder aufnehmen und die Eigenschaften des Körpers weiter studiren, sobald wir ganz reine Substanz besitzen, was binnen Kurzem der Fall sein dürfte. Bis jetzt konnte Folgendes festgestellt werden. Die Substanz krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die sternförmig gruppirt sind und sehr an Tyrosinkrystalle (bei starker Vergrößerung) erinnern. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, löslich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, unlöslich in reinem Aether. Dieselbe hat die Eigenschaft einer Säure, sie röthet intensiv blaues Lakmuspapier und zersetzt kohlen saure Salze. Sie reducirt beim Kochen alkalische Kupferlösung, Silber- und Wismuthoxyd und färbt mit kohlen saurem Natrium schwach alkalisch gemachte Indigolösung gelb. Die Säure besitzt linksseitige Circumpolarisation, die von der Temperatur unabhängig zu sein scheint. Bis jetzt haben wir ein Kali-, Natron-, Baryt- und Kupfersalz krystallisirt erhalten. Die Darstellung eines Silbersalzes scheidet an dessen grosser Zersetzlichkeit. Dasselbe zersetzt sich sowohl beim Eindampfen als beim Trocknen unter der Luftpumpe in der Dunkelheit. Die Säure zersetzt sich durch Hitze leicht, sie bräunt sich schon bei 100°. Mit Kalilauge gekocht, bräunt sie sich, entwickelt hierbei einen Geruch nach Caramel und giebt ihr Chlor an das Kali ab. Beim Erhitzen mit Anilin und alkoholischer Kalilauge entwickelt die Substanz kein Isocyanphenyl.

Wir haben das spec. Drehungsvermögen des Kalisalzes im Soleil-Dubosq'schen Polarimeter bestimmt, um annähernd die Menge der links drehenden Substanz im Chloralhorn feststellen zu können. Wir

fanden dasselbe für gelbes Licht annähernd $(\alpha) = -60^\circ$. Der Harn dreht nach Einführung von 5—6 Gr. Chloralhydrat in den Organismus cr. 5 links, enthält daher ungefähr 10 Gr. dieser Substanz in 1000 Cubikcentimeter. Das Auftreten dieser Säure im Chloralharn scheint uns, abgesehen vom rein chemischen Gesichtspunkte, physiologisch nicht uninteressant zu sein. Nach unserer Ansicht entsteht die Säure dadurch, dass das Chloralhydrat oder vielmehr ein Theil des Chloralhydrats sich mit einer Substanz des Organismus bindet und in dieser Verbindung ausgeschieden wird. Das Chloralhydrat gehört daher zu jenen Körpern, welche sich mit Produkten des Organismus chemisch binden und in dieser Verbindung ausgeschieden werden. Die wichtige Entdeckung Wöhler's, dass in den Körper eingeführte Benzoësäure im Harn als Hippursäure wieder erscheint, lieferte das erste Beispiel des genannten Processes. Spuren von Chloralhydrat verlassen allerdings den Organismus unzersetzt. Wir schlagen für unsere Substanz einstweilen den Namen Uro-Chloralsäure vor. Ausser nach Chloralhydrat haben wir auch nach anderen Stoffen Reduction und Linksdrehung im Harn gefunden, so unter Anderem nach Crotonchloralhydrat und Morphinum. Nach subcutaner Injection von 0.1 Gr. Morphinum hydrochl. haben wir mehrfach im Urin ausser Reduction eine viel stärkere Linksdrehung beobachtet, als durch Morphinum bedingt sein kann, selbst wenn wir annehmen, dass alles Morphinum unzersetzt in den Harn übergegangen sei. Welcher Natur diese Körper sind und ob sie einander ähnlich sind, oder in gewissen Beziehungen zu den im Chloralharn gefundenen Körpern stehen, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Vorstehende Arbeit wurde von v. Mering im Laboratorium von Hoppe-Seyler begonnen und dann in Gemeinschaft mit Hrn. Musculus in dessen Privatlaboratorium weiterausgeführt.

186. Peter Tounsend Austen: Ueber eine leichte Darstellungsweise des Di- und Trinitrophenetols.

(Aus d. Berl. Univ.-Lab. CCXLVII; vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Diese Nitrophenetole werden gewöhnlich entweder durch Nitrirung der Phenetole oder durch Einwirkung von Di- oder Trinitrophenolsilber auf Aethyljodid dargestellt. Als eine bequeme Darstellungsweise des Di- und Trinitrophenetols kann das folgende Verfahren empfohlen werden.

Di- oder Trinitrochlorbenzol wird in absolutem Alkohol gelöst und ungefähr die doppelte Menge Natrium, als nach der folgenden Reaction