

Das Verhältniss zwischen beiden Stoffen erleidet durch mannigfache Einflüsse unabhängig von der Ernährung wesentliche und charakteristische Abänderungen. In den Vormittagsstunden z. B. wird relativ weniger $P_2 O_5$ ausgeschieden, als in den Nachtstunden. Im fieberhaften Zustande wird ihre Menge noch mehr herabgesetzt, während sie nach Beendigung des Fiebers erheblich steigt.

In Bezug auf die Schwefelsäure des Harns lässt sich vorläufig folgendes feststellen: Im normalen Zustande werden beim Menschen (24 Stunden) auf 100 N 12—14 Schwefelsäure, bei Fleischkost etwas weniger, entleert. Der relative Werth der Schwefelsäure wird zur Nachtzeit und im fieberhaften Zustande erhöht, am Tage und nach Beendigung von fieberhaften Krankheiten geringer.

Ferner enthält der Harn des gesunden Mannes in 24 Stunden im Mittel auf 100 N 0.3—0.7 Kalk und 0.6—1.0 Magnesia.

Das constante Verhältniss der angeführten anorganischen Substanzen zum N unter normalen Verhältnissen lässt demnach auf eine gleichmässige Einwirkung des Stoffwechsels auf diejenigen Körperbestandtheile schliessen, aus denen sie herkommen. Andererseits zeigen die grossen Abweichungen von der Mittelzahl, dass unter bestimmten Verhältnissen der Stoffwechsel mehr oder weniger einseitig alterirt wird.

Eine ausführliche Darstellung der Resultate soll demnächst erfolgen.

483. C. Loring Jackson und Woodbury Lowry: Ueber substituirte Benzylverbindungen.

(Vorläufige Notiz.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

In den folgenden Zeilen erlauben wir uns der Gesellschaft die ersten Ergebnisse einer grösseren Untersuchung über substituirte Benzylverbindungen vorzulegen, da eine Notiz von Wachendorff¹⁾ über nitrirte Benzylchloride, welche wir soeben erhalten haben, die Aufmerksamkeit diesem Gebiet der Forschung zulenkt.

Um eine Collision mit Wachendorff zu vermeiden, haben wir unsere Versuche über die Nitrobenzylderivate aufgegeben und uns zunächst mit den Brombenzylbromiden beschäftigt, von denen bis jetzt keines dargestellt worden war.

Parabrombenzylbromid $C_6 H_4 Br, CH_2 Br$. Diese Substanz wurde nach dem Verfahren gewonnen, welches Neuhof²⁾ zur Dar-

¹⁾ Wachendorff, diese Berichte VIII, 1101.

²⁾ Neuhof, Zeitschr. Chem. 1866, 653, u. Jahresber. 1866, 597. Vergl. auch Beilstein und Geitner, Ann. Chem. Pharm. 139, 341.

stellung des Chlorbenzylchlorids angewendet hat, nämlich durch Einleiten von Bromdämpfen in den Dampf von siedendem Parabromtoluol. Der Siedepunkt stieg während des Einleitens und Bromwasserstoff entwich in Strömen. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, welche aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Die Analyse ergab 64.20 pCt. Brom, statt 64 pCt., welche die Theorie verlangt.

Eigenschaften. Weisser starrer Körper, welcher aus Alkohol leicht in langen Nadeln krystallisirt. Aus der braunen Flüssigkeit, welche ihn begleitet — wahrscheinlich eine Mischung von Bromtoluol und Orthobrombenzylbromid — scheidet er sich beim langsamen Verdunsten in grossen quadratischen Prismen aus. Der Geruch ist angenehm aromatisch, reizt aber Augen, Nase und Schlund in heftiger Weise. Mit Wasserdampf kann er, obwohl nur mit Schwierigkeit, überdestillirt werden. Er sublimirt leicht und verbrennt mit russender, schwach grün gesäumter Flamme. Unlöslich in Wasser, löst sich der Körper wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol; auch in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Toluol löst er sich auf.

Mit 1 Mol. Natriumacetat und absolutem Alkohol am Rückflusskühler im Sieden erhalten liefert er, neben reichlicher Ausscheidung von Natriumbromid, eine dicke Flüssigkeit von angenehmem, an die des Essigäthers erinnernden Geruch. Mit Kupferoxyd erhitzt, brennt diese Flüssigkeit mit grüner Flamme. Wir zweifeln daher nicht, dass hier das Brombenzylacetat vorliegt, haben dasselbe jedoch noch nicht rein genug für die Analyse erhalten.

Siedendes, nach der Methode von Hübner und Wallach¹⁾ gereinigtes Orthobromtoluol liefert mit Bromdampf eine Flüssigkeit, welche durch Destillation mit Wasserdampf von einer kleinen Menge von Parabrombenzylbromid gereinigt wurde, indem man die zuerst übergehende Portion gesondert auffing. Der Geruch der Flüssigkeit ist aromatisch, ihr Dampf übt eine reizende Wirkung auf die Augen, sowie auf die Schleimhäute des Mundes und der Nase aus. Mit Natriumacetat und Alkohol gekocht verwandelt sie sich in eine bromhaltige Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie ihn die aus Parabrombenzylbromid erhaltene Substanz zeigt.

Als man Metabromtoluol, welches nach der Methode von Wroblewsky²⁾ dargestellt worden war, in ähnlicher Weise mit Bromdampf behandelte, wurde ebenfalls eine Flüssigkeit erhalten, deren Geruch sich aber wesentlich von demjenigen der vorherbeschriebenen Verbindung unterschied. Im Uebrigen glich sie jener, zumal was Wirkung auf Auge und Nase anlangt. Mit Natriumacetat und abso-

¹⁾ Hübner und Wallach, Zeitschr. Chem. 1869, 499.

²⁾ Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 153.

lutem Alkohol wurde gleichfalls ein bromhaltiges organisches Acetat erhalten.

Nach dem Gesagten lässt es sich nicht bezweifeln, dass wir das Brombenzylbromid und Brombenzylacetat auch der Ortho- und der Metareihe in Händen gehabt haben, obwohl noch nicht hinreichend rein, um die Verbindungen der Analyse zu unterwerfen.

Vor mehr als Jahresfrist hat der Eine von uns versucht, durch Reduction des schönkrystallisirten Nitrobenzylsulfoeyanats eine entsprechende Amidoverbindung zu erhalten; die Ergebnisse waren aber nicht einladender als diejenigen der Reductionsversuche, welche Beilstein und Kuhlberg¹⁾ mit dem Nitrobenzylacetat angestellt haben. Behandelt man aber den Dampf siedenden Paratoluidins mit Bromdämpfen, so wird neben viel Toluidinbromhydrat das bromwasserstoffsäure Salz eines bromhaltigen Toluidins erhalten. Auch diese Substanz bedarf noch einer genaueren Untersuchung, welche wir uns bestreben werden, der Gesellschaft bald in vollendetere Form vorzulegen. Wir beabsichtigen auch den drei Bromverbindungen des Brombenzyls entsprechende Amidoverbindungen, sowie die bromreicheren Derivate der Monobromsubstitute in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

Laboratorium für organische Chemie, Harvard University Cambridge, Mass. U. S., Nov. 22. 1875.

484. Rud. Biedermann: Ueber Oxymerkaptane.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXVI.)

(Eingegangen am 21. December.)

Verbindungen, welche neben der Hydroxylgruppe noch die Sulfonylgruppe enthalten, sind bislang noch nicht dargestellt worden. Bei den Versuchen, die ich seit längerer Zeit gelegentlich angestellt habe, um derartige Körper, die aus mehr als einem Grunde Interesse darbieten, zu erhalten, begegnete ich mannichfachen Schwierigkeiten; die Körper selbst scheinen leicht zersetzbar zu sein.

Ich will nicht alle die Wege beschreiben, die ich eingeschlagen habe, um in das Phenol die SH-Gruppe, in das Phenylmerkaptan die OH-Gruppe einzuführen, auf denen ich aber keiner glatten Reaction begegnete. Schliesslich versuchte ich das Chlorid einer Amidosulfosäure zu reduciren. In dem Reductionsprodukt braucht dann nur noch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt zu werden.

Die Sulfanilsäure eignet sich nicht zu diesem Zweck. Die freie Säure sowohl, wie ihre Salze erleiden bei der Behandlung mit Phos-

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 147, 341.