

tem Acetonitril Trichloracetonitril, was aus der Bildung von Chloroform bei der Zersetzung mit Kalilauge geschlossen werden konnte. Da die Siedepunkte des Acetonitrils und Trichloracetonitrils nahe bei einander liegen (ersteres siedet bei 82° ¹⁾, letzteres bei $83-84^{\circ}$ ²⁾), so wurde von einer Trennung durch fractionirte Destillation abstrahirt.

Ich setze diese Versuche fort und beabsichtige auch, auf Benzotrinitril Chlor einwirken zu lassen.

428. C. Pauly: Ueber Benzoldisulfinsäure.

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Den Disulfonsäuren entsprechende Disulfinsäuren sind noch nicht bekannt. Zur Ausfüllung dieser Lücke habe ich die Disulfinsäure des Benzols darzustellen versucht. Das bei 63° schmelzende, der Metadisulfobenzolsäure entsprechende ³⁾ Chlorür $C_6H_4 \begin{Bmatrix} SO_2 & Cl \\ SO_2 & Cl \end{Bmatrix}$ wurde unter Wasser mit Zinkstaub behandelt ⁴⁾, das Reactionsprodukt mit Kaliumcarbonat zerlegt, die Lösung des Kaliumsalzes concentrirt, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt, wobei sich zwischen diesem und der Salzlösung eine leicht in Wasser und Weingeist, kaum in Aether lösliche, ölförmige Säure abschied, deren Bariumsalz dem benzoldisulfinsaurem Barium $C_6H_4(SO_2)_2Ba$ entsprach. (Berechnet 40.2 pCt., gefunden 40.0 pCt. Ba.)

Die wässrige Lösung derselben verhält sich gegen Lakmuspapier wie eine Lösung der Benzolsulfinsäure, anfangs röthet sie es, dann bleicht sie es. An der Luft scheint die Disulfinsäure schnell verändert zu werden und dabei Körper zu geben, welche in Wasser und auch in wässrigen Alkalien unlöslich sind. Ich behalte mir ein eingehendes Studium der Säuren vor.

4.9. E. Salkowski: Phenolbildende Substanz im Menschenharn.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. October.)

Vor drei Monaten hatte ich Gelegenheit, einen Harn von einem Fall von Bauchfellentzündung zu untersuchen, der während des Lebens die Erscheinungen des Darmverschlusses darbot. Bei Anstellung der

¹⁾ Nach A. Gautier, Bulletin de la societe chimique de Paris T. IX, 2.

²⁾ Nach Bisschopinck l. c.

³⁾ Vergl. u. a. Barth u. Senhofer, diese Ber. VIII, S. 1477 und Drebes, ebendas. IX, S. 550.

⁴⁾ Vergl. diese Mittheilungen S. 1584.

Indicanreaction an diesem Harn mit Salzsäure und Chlorkalk fiel mir ein eigenthümlicher Geruch auf, der an Chlorphenol erinnerte. Daraufhin destillirte ich eine Quantität Harn nach Zusatz von Salzsäure und erhielt im Destillat durch Bromwasser eine reichliche Fällung. 200 Cc. Harn gaben 0.0395 Bromfällung. Seitdem habe ich noch in drei weiteren Fällen — und zwar an 8 Tagen — die Gegenwart erheblicher Quantitäten Phenol im Harn, bei reichem Indicangehalt, constatiren können. Das Destillat des mit Salzsäure angesäuerten Harns gab häufig direct mit Eisenchlorid schwache Blaufärbung. Die quantitativen Bestimmungen führten zu folgenden Mengen Bromfällung für 200 Cubc. Harn: 0.2785 — 0.0485 — 0.1985 — 0.226 — 0.3115. Im Maximum also pro Liter 1.5575 Gr., während nach J. Munk¹⁾ bei gemischter Nahrung der Gehalt im Normalzustand nur etwa 0.004 Gr. beträgt.

Unter pathologischen Verhältnissen findet sich also phenolbildende Substanz im Harn des Menschen in erheblicher Menge und der hohe Phenolgehalt fällt stets zusammen mit hohem Indicangehalt. Ganz besonders schlagend zeigen dieses Verhältniss die Fälle, in denen im Verlauf der Krankheit der Indicangehalt auf ein Minimum sinkt. Es sind dann auch nur Spuren von Phenol zu erhalten.

Der Harn giebt, direct destillirt oder mit Essigsäure, kein Phenol, sondern nur nach dem Ansäuern mit Salzsäure.

E. Baumann hat als die phenolbildende Substanz des Pferdeharns Phenylschwefelsäure entdeckt; ob es sich auch in diesem Fall darum handelt, ist noch nicht sicher zu sagen. Allerdings zeigt sich die durch Behandlung des Harns mit Salzsäure erhaltene Schwefelsäure erheblich vermehrt: Das Verhältniss derselben zur präformirten Schwefelsäure betrug in einem Fall 1:5.3, in einem zweiten 1:3.5, während für die Norm sich aus den Zahlen von Baumann²⁾ 1:22.8 berechnet, doch kommt hierbei wahrscheinlich der hohe Indicangehalt mit in Betracht.

Was den Zusammenhang der beiden Substanzen betrifft, so sind mehrere Möglichkeiten vorhanden, die noch experimentell geprüft werden sollen. Erwähnen will ich jetzt nur, dass auch nach Einspritzung von Indol der Phenolgehalt parallel dem Indicangehalt anzusteigen scheint. Der vorher fast indican- und phenolfreie Harn eines Kaninchens (Kartoffelfütterung) lieferte nach Indoleinspritzung 0.163 Bromfällung pro Tag; Indican und Phenol verschwanden wiederum bis auf Spuren als die Indoleinspritzungen unterlassen wurden.

Ich bemerke noch ausdrücklich, dass ich nicht behaupten will,

¹⁾ Pflüg. Arch. Bd. XII. p. 144.

²⁾ Pflüg. Arch. Bd. XII. p. 285, u. ff.

dass die Bromfällung ausschliesslich Phenol enthält — eine vollständige Analyse des Niederschlages habe ich noch nicht gemacht. Die Brombestimmung ergab in 0.3110 Niederschlag 0.5235 Ag Br = 71.6 pCt. Br (erfordert 72.5).

Nach den Arbeiten von Baumann wäre jetzt noch an die Gegenwart von Brenzcatechin in indicanreichem Harn zu denken. Hierüber kann ich zur Zeit noch nichts aussagen.

Berlin, den 25. October 1876.

Laboratorium d. pathol. Instit.

430. Jul. Philipp: Bemerkung.

(Eingegangen am 30. October.)

In der die Resultate meiner Versuche über Ultramarin enthaltenden, vorläufigen Mittheilung (Heft 13) habe ich neben einer grösseren Anzahl von Reactionen, welche der Ansicht zur Stütze dienen, dass das grüne Ultramarin sich vom blauen nur durch einen geringen Gehalt an Schwefelnatrium unterscheidet, auch erwähnt, dass sich, dem entsprechend, durch Schmelzen von blauem Ultramarin mit Natriumsulfat und Kohle grünes Ultramarin bildet. Hr. Arth. Lehmann bemerkt in Heft 15, dass diese letztere Reaction von ihm gefunden sei. Ich benutze diese Gelegenheit, um nachträglich zu constatiren, dass in der That von Hrn. Lehmann, welcher im Beginn meiner Versuche dieselben mit Interesse verfolgt und mich bei den qualitativen Vorarbeiten eine Zeit lang unterstützt hat, diese Reaction zuerst ausgeführt worden ist. Es mag demselben daher sein Anrecht auf die Auffindung und weitere Untersuchung derselben gewahrt bleiben. Mündlichen Mittheilungen des Hrn. Reinh. Hoffmann zufolge wird übrigens schon seit längerer Zeit im Grossen Grün aus Abfällen des „Blau auf ähnliche Weise dargestellt.

Die im weiteren Verfolg der Bemerkung des Hrn. Lehmann erwähnte Methode der Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues durch successive Behandlung mit Lösungen von Zinksulfat, Jod und Kalilauge verdankt ihre Entstehung meiner früheren Vermuthung, dass die Blaufärbung des grünen Ultramarins durch Zinkvitriol lediglich durch die Umwandlung des dem grünen Ultramarin anhaftenden Schwefelnatriums in Schwefelzink veranlasst werde und dass letzteres, dem entstandenen blauen Ultramarin beigement, sich durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Jodlösung und Kalilauge (zur Lösung des durch Jod ausgeschiedenen Schwefels) entfernen lasse. In dieser Form ist jedoch die Methode nicht von mir publicirt worden, da ich später erkannte, dass die Zinksulfatlösung neben der Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues noch eine tiefer gehende Einwir-