

Der hier abgebildete Apparat ist ganz bequem, um auf einfache Weise die Beladung von Palladium mit Wasserstoff zu beobachten. — *a* ist ein hoher Glaszylinder mit Wasser gefüllt; *b* ein getheiltes Rohr von wenigstens 100 CC. Inhalt; *c* eine sehr enge Glasröhre, deren aufrechter Schenkel bis unter das Ende des Rohrs *b* reicht; *d* ein Rohr zur Aufnahme des Palladiums, so gebogen, dass es in einem Gefäss mit siedendem Wasser erhitzt werden kann; *e* Chlorcalciumrohr zum Trocknen des Wasserstoffgases; *f* mit Hahn versehene Verbindung mit dem Gasbehälter.

Nachdem man in das Rohr *d* einige Gramm Palladiumschwamm gebracht hat, verbindet man es, indem das eine Ende noch offen bleibt, mit dem Gasbehälter. Während es in dem siedenden Wasser steht, lässt man nun längere Zeit das Wasserstoffgas durch den Apparat strömen. Unterdessen füllt man das Rohr *b* mit Wasser bis an die Mündung der Gasröhre *c*, was durch Saugen an der äusseren Mündung der letzteren und mit Hilfe der Quetschschraube leicht zu bewirken ist.

Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde nimmt man den Apparat aus dem Wasser und lässt ihn erkalten, während man noch fortwährend Gas durchströmen lässt. Alsdann schliesst man den Hahn *f*, verbindet das etwas verengte Ende des Rohrs *d* mit der Gasröhre *c* und löst die Quetschschraube.

Erhitzt man nun das Palladium, so wird das eingeschlossene Gas rasch wieder frei und erfüllt das Rohr *b*. Lässt man das Metall wieder erkalten, so nimmt es, sobald die Temperatur bis auf einen gewissen Grad gesunken ist, wieder allen Wasserstoff auf und das Rohr *b* füllt sich wieder ganz mit Wasser. Der Apparat könnte also, wenn er gut schliesst, namentlich bei Anwendung von Glashähnen statt der Kautschuck-Verbindungen zu beliebiger Wiederholung des Versuchs bereit stehen bleiben. — An die Luft gebracht, wird der mit Wasserstoff beladene Palladiumschwamm glühend heiss. Palladium, durch Glühen an der Luft blaugrün geworden, wird in Wasserstoffgas unter freiwilliger Erhitzung wieder grau.

461. E. Baumann: Ueber die Synthese von Aetherschwefelsäuren der Phenole.

(Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Strassburg.)
(Eingegangen am 24. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In verschiedenen Mittheilungen¹⁾ habe ich über das Vorkommen von gepaarten Schwefelsäuren, als normalen Bestandtheilen des Säuge-

¹⁾ Pflüger's Archiv XII, p. 69; XIII, p. 285.
Diese Berichte IX, p. 54, p. 1389.

thierharn, und über die Bildung derselben im Thierkörper berichtet. Von diesen Verbindungen habe ich bis jetzt zwei, die Phenyl- und eine Kresylschwefelsäure in ihren Kaliumsalzen aus Menschen- bez. Pferdeharn rein dargestellt.

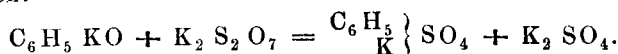
Die künstliche Bereitung dieser interessanten Körper, die schon mehrfach vergebens versucht worden ist, lässt sich durch eine äusserst einfache Reaction mit Leichtigkeit ausführen.

Erhitzt man gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium mit überschüssigem Phenolkalium in concentrirter wässriger Lösung zum Kochen, versetzt nach einiger Zeit mit Alkohol und filtrirt heiss, so scheiden sich beim Erkalten des Filtrats eine Menge glänzender Blättchen von phenylschwefelsaurem Kalium ab, die nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol eine fast reine Substanz darstellen. Dieselbe besitzt alle Eigenschaften, welche ich von dem aus Menschenharn gewonnenen phenylschwefelsauren Kalium angegeben habe. Sie ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem ziemlich, in Wasser leicht löslich. Die Lösung giebt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Phenol und Schwefelsäure. Eine kleine Probe in einer trockenen Reagirröhre rasch bis zum Schmelzen erhitzt und in Wasser gelöst, färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid schön rubinroth.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab:

	Gefunden..	$\left. \begin{matrix} C_6 H_5 \\ K \end{matrix} \right\} SO_4$
$H_2 SO_4$	46.8 pCt.	46.2 pCt.

Die Entstehung des Salzes wird ausgedrückt durch folgende Reaction:



Die Ausbeute ist eine reichliche.

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat in kochender alkoholischer Lösung auf pyroschwefelsaures Kalium hat schon Drechsel¹⁾ die Bildung von äthylschwefelsaurem Natrium beobachtet. Dass eine solche Aetherbildung mittelst pyroschwefelsaurem Alkali schon in wässriger Lösung stattfindet ist neu; von besonderem Interesse aber ist diese Reaction für die Darstellung der so leicht zersetzbaren Aetherschwefelsäuren von Phenolen.

Ebenso leicht, wie aus dem Phenol die Phenylschwefelsäure, lässt sich aus dem aus Pferdeharn gewonnenen Kresol das entsprechende kresylschwefelsaure Kalium darstellen. Dasselbe ist identisch mit dem aus dem Pferdeharn von mir isolirten kresylschwefelsauren Salze.

¹⁾ Journ. pr. Chem. N. F. V, 367.

Dieselbe Reaction wie Phenol und Kresol giebt auch das Resorcin mit pyroschwefelsaurem Kalium. Die aus Resorcin erhaltene Verbindung ist sehr leicht löslich und noch nicht krystallisirt erhalten worden.

Es scheint somit die Einwirkung der Kaliumverbindungen der Hydroxylderivate des Benzols und seiner Abkömmlinge auf pyroschwefelsaures Kalium eine Reaction von allgemeinerer Anwendbarkeit zu sein; vielleicht ist durch dieselbe auch ein Weg angezeigt, auf welchem man einmal zur Synthese des Harn-Indicans gelangen kann. Ich bin beschäftigt, dieselbe weiter zu studiren und behalte mir fernere Mittheilungen darüber vor.

462. Willgerodt: Mittheilungen.

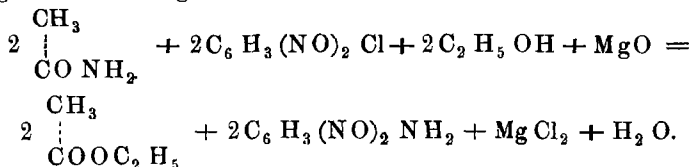
(Eingegangen am 24. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

VII.

Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Acetamid. Darstellung des Orthoparanitranilins. $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

Acetamid und α -Dinitrochlorbenzol wurden im Verhältniss ihres Moleculargewichts mit 90procentigem Alkohol in Glasröhren eingeschlossen und eine längere Zeit auf 150° erhitzt. Diese Arbeit hatte nicht den mindesten Erfolg, und so ging ich denn gleich dazu über, ohne die Umsetzung studirt zu haben, die vielleicht bei Anwendung höherer Temperaturen hervorgerufen worden wäre, einen Zusatz von Magnesia usta zu machen.

1 Gr. Acetamid, 3,5 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 1 Gr. Magn. ust. wurden mit einer unbestimmten Menge Alkohol eingeschlossen und 5 Stunden einer Temperatur von 150° ausgesetzt. Die Umsetzung war selbst nach dieser Zeit, trotz des Zusatzes, nur eine sehr unvollständige. Ein grosser Theil des α -Dinitrochlorbenzols wurde in Substanz wieder gewonnen; ausserdem konnte aber Dinitranilin, Magnesiumchlorid und Essigäther nachgewiesen werden, und diese Körper lassen darauf schliessen, dass der chemische Process nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Diese mit dem Acetamid angestellten Untersuchungen haben gelehrt, dass dasselbe weit schwieriger als das Oxamid mit dem α -Dinitrochlorbenzol umzusetzen ist.