

nahme der in den Geweben gebildeten Kohlensäure ins Blut und Aushauchung von Sauerstoff aus den Capillaren in die Gewebe der einzelnen Organe, die als der eigentliche Heerd des chemischen Processes der Respiration zu gelten haben. Ich habe dann insbesondere nachgewiesen, dass die Muskelthätigkeit ein rein respiratorischer Akt sei und die contractile Substanz der Muskeln als ein Ueberträger freien Sauerstoffs, als Oxydationsferment angesehen werden müsse, das sowohl im Zustand der Ruhe, als auch, und noch mehr, während der Contraction, einen grossen Theil der im Thierkörper vor sich gehenden Oxydationen und damit auch der Wärmeproduktion vermittelt.

Ich werde auf diese Abhandlung, die ein ähnliches Schicksal erlebt hat, wie die in Vorliegendem besprochene, wohl bald eingehender zurückkommen können. Es wird sich dann herausstellen, dass es unmöglich ist, zum Verständniss des chemischen Processes der Muskelaction vorzudringen, ohne Mithülfe der chemischen Theorie der Fermentwirkungen, die sich hier in der That bereits als das bewährt hat, was sie sein sollte, — als eine wesentliche Grundlage biologisch-chemischer Forschung überhaupt.

Einstweilen begnüge ich mich mit dem Nachweis, dass meine Theorie der Fermentwirkungen durch die Lehren des Herrn Hoppe-Seyler weder eine Erweiterung, noch auch in irgend einem Theile eine Einschränkung erfahren hat, und dass seine Hypothese über den Chemismus der Respiration unrichtig ist.

Breslau, im October 1877.

502. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber das Verhalten einiger Nitrokörper gegen Schwefelwasserstoff.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Biedermann.)

Wird in einem Dinitro-Körper zunächst nur eine Nitrogruppe reducirt, so fragt sich welche von beiden Nitrogruppen zunächst in die Amidogruppe übergeführt wird. Die bis jetzt vorliegenden That-sachen gestatten nicht, irgend eine Regelmässigkeit zu erkennen. Wir haben daher Versuche in dieser Richtung mit Dinitrochlorbenzol $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (Schmelzp. 53°) angestellt.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine warme alkoholische Lösung von $C_6H_3Cl(NO_2)_2$, die mit wenig concentrirtem Ammoniak versetzt ist, so scheidet sich ein gelber Körper ab. Die Reaction bleibt aber stehen, sobald alles Ammoniak gesättigt ist und tritt nur wieder ein, sobald frisches Ammoniak zugefügt wird. Freier Schwefel wird dabei nicht ausgeschieden. Es erfolgt demnach überhaupt keine

Reduction, sondern das Chlor wird gegen Schwefel ausgetauscht und man erhält Tetranitrophenylsulfid $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$
 $2C_6H_3Cl(NO_2)_2 + 2NH_3 + H_2S = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S + 2NH_4Cl$.

Tetranitrophenylsulfid krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln. Es löst sich sehr schwer in Eisessig und so gut wie gar nicht in Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 193° . Wir haben dasselbe auch aus Dinitrochlorbenzol und alkoholischem Schwefelkalium oder Kaliumsulfhydrat dargestellt. Besonders mit letzterem Körper gelingt die Darstellung leicht. Auf diesem Wege wurde das Sulfid auch bereits von Hrn. W. Rudnew aus $C_6H_3Br(NO_2)_2$ erhalten, wie uns derselbe mittheilte.

Beim Erhitzen des Sulfids mit rauchender Salpetersäure auf 120° erhielten wir ein Sulfon $[C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$ (?), das aus Eisessig in prächtigen, gelben Prismen krystallisirte und bei $240-241^\circ$ schmolz.

Es liegt demnach der überraschende Fall vor, dass in einem Dinitrokörper durch Schwefelwasserstoff zunächst keine Reduction eintritt, sondern das Schwefelammonium substituierend einwirkt. Die Behandlung des $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ mit KHS oder K_2S führte zum gleichen Produkte. Vermuthlich entsteht im ersten Falle (mit KHS) ein Mercaptan, das aber unter den obwaltenden Umständen sofort in H_2S und das Sulfid zerfällt. Diesen Anschauungen widersprechen die vor Kurzem von Willgerodt ¹⁾ mitgetheilten Beobachtungen. Nach demselben entsteht aus $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ und Schwefelwasserstoff-Anilin Dinitrophenylmercaptan $C_6H_3(NO_2)_2.SH$. Dasselbe Mercaptan soll sich bilden beim Erhitzen von $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ mit Sulfharnstoff und Alkohol. Nach Willgerodt bildet das Mercaptan gelbe Nadeln, die bei $275-280^\circ$ schmelzen. Ein Blick auf die mitgetheilten Analysen zeigt, dass der von Willgerodt erhaltene Körper kein reines Mercaptan war (Schwefel: ber. 16 pCt., gef. 13.7 pCt.). Augenscheinlich war das Mercaptan stark mit dem Sulfide verunreinigt, welches 8.8 pCt. Schwefel enthält.

Bei der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher alkoholisches Schwefelammonium aus Chlornitrokörpern das Chlor eliminirt, haben wir in gleicher Weise Nitroparadiichlorbenzol $C_6H_3ClCl(NO_2)_2$ (Schmelzp. 55°) mit Alkohol, NH_3 und H_2S behandelt. In diesem Falle resultirte aber ein Mercaptan: Chlornitrophenylmercaptan $C_6H_3(SH)Cl(NO_2)_2$. Wir erhielten es auch aus $C_6H_3Cl_2NO_2$ und KHS. Es bildet gelbe Blättchen, die bei $212-213^\circ$ schmelzen, ist schwer löslich in Eisessig und noch schwerer in Alkohol, Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte X, 1683.

²⁾ Diese Berichte IX, 978.

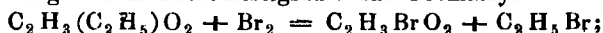
kohlenstoff, leichter in Benzol. Aus $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ und alkoholischem Schwefelkalium erhielten wir Dichlordinitrophenylsulfid $[C_6H_3Cl(NO_2)]_2S$. Es krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln, die bei $149-150^\circ$ schmelzen.

503. Fr. Kessel: Ueber gebromte und gechlorte Essigsäure-Aethyläther.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 20. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Ogleich man durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure-Aethyl-¹⁾ und Essigsäure-Methyläther eine Reihe gechlorter Derivate erhalten hat, die das Chlor zum Theil im Aethyl- resp. Methylreste des Alkoholradicals enthalten, hat man durch Einwirkung von Brom bis jetzt nur einen Pentabrom-Essigsäure-Aethyläther erhalten können (Steiner²⁾). Nach Crafts³⁾ und Carius⁴⁾ entsteht bei Behandlung von Essigsäure-Methyläther mit Brom jedoch kein gebromter Essigäther. Crafts erhielt bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Essigäther Monobromessigsäure und Bromäthyl:



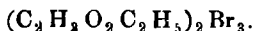
Carius, bei Anwendung einer doppelt so grossen Brommenge, Bromäthyl, Dibromessigsäure und Bromwasserstoff:



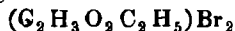
Steiner erhielt neben seinem Pentabromessigsäure-Aethyläther noch Methylbromür, Bromessigsäure und Bromwasserstoff.

Alle drei genannten Chemiker operirten bei Temperaturen von $120-160^\circ$.

In der Kälte bildet Brom mit Essigsäure-Aethyläther nur ein Additionsprodukt⁵⁾:



Diese Verbindung geht beim Behandeln im trocknen Luftstrome in



über. Wird letztere Verbindung auf $140-150^\circ$ erhitzt, so zersetzt sie sich in Bromäthyl, Bromessigsäure und Bromwasserstoff.

Von gechlorten Essigsäure-Methyläthern sind durch directe Einwirkung von Chlor erhalten worden:

¹⁾ Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. [2], 20, 307; [3], XVI, 258. Leblanc, ibid. [3], XVI, 197. Cloez, ibid. [3], XVII, 304

²⁾ Diese Berichte VII, 506.

³⁾ Compt. rend. 56, 707.

⁴⁾ Diese Berichte III, 336.

⁵⁾ Schützenberger, Bull. Soc. Chim. 19, 147; diese Berichte VI, 71.