

Nach Eingabe von Butylchloralhydrat findet sich im Urin eine Säure, welche die Formel $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$ aufweist und sich beim Kochen mit Schwefelsäure in Trichlorbutylalkohol und Glycuromsäure spaltet. Trichlorbutylalkohol verlangt 27.06 pCt. Kohlenstoff, 3.95 pCt. Wasserstoff und 59.67 pCt. Chlor; gefunden wurde im Mittel aus drei Analysen 27.14 pCt. Kohlenstoff, 4.1 pCt. Wasserstoff und 60.23 pCt. Chlor. Der Trichlorbutylalkohol krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei $60-61^{\circ}$, siedet bei $199-200^{\circ}$ und liefert bei der Oxydation Trichlorbuttersäure. Während bei den bis jetzt bekannten Verbindungen der Glycuromsäure der Paarling derselben im Organismus durch Oxydation der eingeführten Substanz gebildet wird, entsteht der hier vorliegende Paarling (Trichloräthylalkohol und Trichlorbutylalkohol) durch Reduktion.

Ausführlichere Mittheilung erfolgt im nächsten Hefte der Zeitschrift für physiologische Chemie.

196. E. Wroblewsky: Ueber die Oxydation des symmetrischen Nitroxylols.

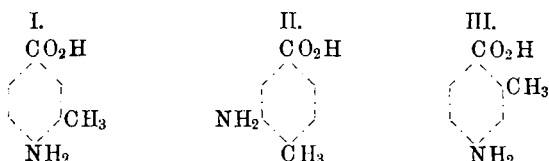
(Eingegangen am 28. April.)

Vorliegende Arbeit, die schon vor länger als drei Jahren angefangen wurde, konnte leider, in Folge meiner Erblindung, nicht beendet werden. Doch ist die Frage, im Principe wenigstens, so weit gelöst, dass ich es für möglich halte, meine Beobachtungen mitzuthemen. Durch die Gesamtheit vieler Arbeiten ist es nämlich schon klar gelegt, dass, wenn ein Benzol mit Kohlenwasserstoff-Seitenketten, in welchem Wasserstoff durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituiert ist, der Oxydation mittelst Chromsäuregemisch unterworfen wird, diejenige Seitenkette in Carboxyl übergeht, welche am weitesten von dem Halogen entfernt ist. Ich wollte nun den Verlauf der Oxydation in einem solchen Falle verfolgen, in welchem beide Seitenketten gleich weit vom Halogen entfernt wären, d. h. ich wollte sehen, ob beide oder nur eine Seitenkette oxydirt werden würden. Dazu wählte ich das feste Nitroxylol, das ich schon früher¹⁾ durch Entfernung der Amidogruppe aus dem nitrirten, gewöhnlichen, unsymmetrischen Xylidin erhalten hatte. Ueber die Oxydation der Nitroxylole ist nur eine Arbeit von Beilstein und Kreuzler²⁾ bekannt, die ein Nitroxylol oxydirten, das ohne Zweifel aus drei Isomeren bestand, wie es durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 91.

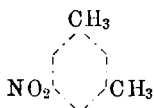
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 169.

die späteren Arbeiten von Fittig¹⁾, Jacobsen²⁾, Jannasch³⁾ und mir festgestellt wurde. Trotzdem ist das Resultat der beiden zuerst genannten Chemiker wichtig. Dieselben erhielten bei der Oxydation des Nitroxylols eine Säure, die sie Paranitrotoluylsäure nannten und welche bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Paraamidotoluylsäure gab. Aus der Amidosäure erhielten Beilstein und Kuhlberg⁴⁾ durch Destillation derselben mit Natronkalk Orthotoluidin, woraus man schliessen kann, dass die Amidosäure von Beilstein und Kreuzler aller Wahrscheinlichkeit nach aus den drei Isomeren von folgender Struktur bestand:



Es ist ersichtlich, dass die Säuren von der Formel I und II bei der Destillation mit Natronkalk Orthotoluidin geben mussten; aus der Säure III musste Metatoluidin entstehen. Da nach den Angaben von Jacobsen in dem Steinkohlentheer nicht mehr als 15 pCt. Orthoxylol enthalten sind, so war es wohl möglich, dass Beilstein und Kuhlberg neben der Hauptmenge des flüssigen Orthotoluidins die geringe Menge des flüssigen Metatoluidins übersahen. Auf diese Weise ist es also sehr wahrscheinlich, dass die Oxydation der unsymmetrischen Nitroxylole nach der angeführten allgemeinen Regel erfolgt, indem nämlich die von der Amidogruppe entferntere Methylgruppe oxydirt wird.

Das Nitroxylol, das ich mit dem Chromsäuregemisch (aus 44 Theilen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 55 Theilen H_2SO_4 , verdünnt mit 2 Volumen H_2O auf 10 Theile der Substanz) oxydirte, entsprach folgender Formel:



Die Oxydation geht ziemlich leicht vor sich; nach zweitägigem Erwärmen bildete sich eine grosse Menge einer Säure, die mit Soda neutralisirt wurde. Diese Säure ist höchst löslich in Alkohol und Aether; auch in Wasser löst sie sich ziemlich leicht. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt sie in schönen Nadeln. Die Salze des

1) Zeitschr. f. Chem. 1869, 21.

2) Ann. Chem. Pharm. 144, 275.

3) Ann. Chem. Pharm. 176, 55.

4) Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

Baryums und Calciums sind in Wasser sehr schwer löslich; ebenso das Bleisalz, welches bei langsamer Krystallisation sich in prachtvollen, grossen Prismen ausscheidet, die so aussehen, als ob sie zu einem Bündel zusammengebunden seien. Die Analyse ergab Zahlen, die vollkommen dem Bleisalze der Nitroisophthalsäure entsprachen,



Bei der Oxydation des symmetrischen Nitroxyls gehen also beide Methylgruppen gleichzeitig in Carboxyl über. Darin unterscheidet sich folglich das symmetrische Nitroxylol von den unsymmetrischen.

St. Petersburg. April 1882.

197. E. Wroblewsky: Zur Frage über die Benzolformel.

(Eingegangen am 28. April.)

Die Frage über die Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol kann augenblicklich noch nicht als entschieden betrachtet werden. Die Untersuchungen von Thomsen¹⁾ sprechen gegen das Vorhandensein von Doppelbindungen im Benzol. Ich möchte nur darauf aufmerksam machen, dass wir noch andere Versuchsdata besitzen, welche für die Formel von Ladenburg sprechen. Bei aufmerksamerer Betrachtung der Benzolformel von Kekulé muss man das Vorhandensein von fünf Biderivaten des Benzols, wenn in demselben zwei Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Gruppen ersetzt werden, zugeben. Man würde also zwei Ortho-: $\text{---CX}::\text{CY---}$ und $::\text{CX---CY}$, zwei Meta-: $\text{---CX}::\text{CH---CY}::$ und $::\text{CX---CH}::\text{CY---}$; und ein Paraderivat haben. Das Vorhandensein solcher isomeren Derivate ist schon an mehreren Verbindungen einer Prüfung unterworfen worden, z. B. von Hübner und Petermann²⁾ und von mir³⁾, wobei aber gefunden wurde, dass die Derivate, in welchen die substituierenden Gruppen die Stellung 1 und 2 einnehmen, identisch sind mit den Derivaten 1 und 6, und dass auch $1,3 = 1,5$ ist. Diese Identität bleibt unerklärbar, wenn man Doppelbindungen im Benzol zulässt, sie wird aber ganz selbstverständlich bei Annahme der Formel von Ladenburg mit lauter einfachen Bindungen.

St. Petersburg. April 1882.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1808; XV, 328.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 199.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 196.