

307. E. Kütz: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor einem Jahre theilte ich mit¹⁾, dass es mir gelungen sei, aus dem Harn von grossen Hunden, die täglich 20—25 g Chloralhydrat erhielten und vertrugen, über 1 Pfund Urochloralsäure resp. urochloral-saures Natrium und Kalium darzustellen.

Die vor 3 Wochen erfolgte, denselben Gegenstand betreffende Publikation v. Mering's²⁾ nöthigt mich leider aus meiner Mittheilung folgende Stellen wörtlich zu citiren:

»Das Natriumsalz, das am schönsten krystallisirt und von dem auch die specifische Drehung bestimmt wurde, hat die Formel $C_8H_{12}Cl_3NaO_7$; hierzu stimmen auch die Analysen der Säure. Eine wässrige Lösung des völlig reinen Salzes wirkt reducirend; die Reduktionskraft wird noch bedeutend erhöht, wenn die Lösung längere Zeit mit Salz- oder Schwefelsäure gekocht wird. Wenn man eine 5procentige Lösung von Urochloralsäure oder urochloralsaurem Natrium mit einer 5procentigen Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler kocht, so spaltet sich die Urochloralsäure in einen chlorhaltigen Körper, der sich mit Aether ausschütteln lässt und in eine rechtsdrehende, stark reducirende Säure, die als ein Derivat des Traubenzuckers aufgefasst werden muss. (Vergl. Jaffé und Schmiedeberg, Zeitschrift f. phys. Chemie 2, S. 47, resp. 3, S. 422.) Daneben entstehen schwarze, flockige Massen, die in Aether, Alkohol und Chloroform unlöslich sind.«

»Aus dem Harn von Hunden, die Butylchloralhydrat erhalten hatten, habe ich das besonders gut krystallisirende, linksdrehende Kaliumsalz einer Säure dargestellt, die ich Urobutylchloralsäure nennen will. Eine wässrige Lösung des Salzes reducirt nicht, wohl aber sehr stark nach dem Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure. Kocht man eine wässrige Lösung des urobutylchloralsauren Kaliums in geeigneter Weise mit Salzsäure, so spaltet es sich in einen chlorhaltigen Körper, der sich mit Aether ausschütteln lässt, und in eine rechtsdrehende, stark reducirende Säure. Daneben scheiden sich ebenfalls schwarze, flockige Massen ab.«

»Somit scheint die Urochloralsäure ein Analogon zur Uronitrotoluolsäure Jaffé's, die Urobutylchloralsäure ein Analogon zur Camphoglykuronsäure Schmiedeberg's zu sein.«

¹⁾ Kütz: Ueber Urochloralsäure und Urobutylchloralsäure. Centralblatt für die med. Wissensch. 1881 (7. Mai), No. 19 und diese Berichte (Referat) XIV, 2291.

²⁾ v. Mering: Zur Kenntniss der Reduktionsprocesse im Thierkörper. Diese Berichte XV, 1019.

Es ist auffallend, dass Hr. v. Mering dieser Befunde nicht gedenkt. Die Kürze der Mittheilung kann dies nicht wohl rechtfertigen. Hoffentlich wird Hr. v. Mering in seiner ausführlichen Mittheilung meinen Antheil besser würdigen, als er es hier gethan hat. Im Uebrigen verweise ich auf meine in Pflüger's Archiv erscheinende ausführliche Arbeit.

308. G. Schultz: Ueber die molekulare Umlagerung einiger Hydrazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E.]
(Eingegangen am 19. Juni.)

In Gemeinschaft mit den Herren Albert und Oscar Müller habe ich die Umlagerung einiger Hydrazoverbindungen der Benzolreihe in die isomeren Diphenylbasen studirt und will, um mir ein weiteres Studium dieser Reaktion vorzubehalten, eine kurze Mittheilung von den gewonnenen Resultaten machen. Die Umlagerung wurde stets durch Behandeln der Azokörper in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür ausgeführt. Dabei zeigte es sich, dass Azokörper, welche der Ortho- oder Metareihe angehören, durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Zinnchlorür sofort glatt — analog wie Azobenzol — in die entsprechenden Diphenylbasen übergehen. Die schwefelsauren Salze der letzteren sind gewöhnlich schwer in Wasser löslich. Azoverbindungen der Parareihe werden am leichtesten durch längeres Stehen in der Kälte mit Alkohol und Zinnchlorür reducirt und umgelagert. Azoverbindungen, welche Hydroxylgruppen oder Amidogruppen enthalten, werden jedoch nicht in Diphenylbasen verwandelt, sondern, wie bekannt, an der Bindungsstelle der beiden Stickstoffatome gespalten.

Zu dem genannten Zwecke wurden das bei 141° schmelzende Acetylamidoazobenzol und das bei 146° schmelzende Acetylamidohydrazobenzol untersucht. Das aus Di-*m*-chlorazoxybenzol und rauchender Schwefelsäure neben viel Dichloroxyazobenzol (Schmp. 114—115°) entstehende Di-*m*-chlorazobenzol und das Di-*p*-chlorazobenzol (aus Di-*p*-chlorazoxybenzol) liefern die entsprechenden Diphenylbasen. Das aus *o*-Tolidin mit salpetriger Säure entstehende Ditolyl (Sdp. 280—281°) wird durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt. Das aus *o*-Toluidin entstehende Amidoazotoluol geht mit salpetriger Säure in ein unsymmetrisches, flüssiges Azotoluol über, aus welchem ein neues Tolidin und daraus ein bei 270° siedendes Ditolyl dargestellt wurde. Letzteres wird zu Isophtalsäure oxydirt. Aus