

Mit dieser einfachen Gleichung erfüllt die Chemie eine alte Forderung der Pathologie, dass zwischen Blutfarbstoff und Gallenfarbstoff ein genetischer Zusammenhang bestehen müsse.« Hämatin ist aber kein Blutfarbstoff, und es macht wenig Unterschied, wie man diese Gleichung fasst, sie bleibt werthlos, wenn man sie nicht erfüllen, den Prozess nicht ausführen kann. Niemand hat Gallenfarbstoff ausserhalb des Organismus aus Blutfarbstoff dargestellt. Chemische Gleichungen sind keine mathematischen, sie sind Skizzen, die unvollkommen bleiben, weil die Energieen in ihnen nicht eingestellt sind, sowenig als die Verhältnisse unter denen sie Geltung haben. Die Medizin verdankt der Chemie viel, aber mit dieser Gleichung ist ihr nicht geholfen. Die Physiologie und Pathologie haben den Zusammenhang zwischen Blutfarbstoff, Gallenfarbstoff und Uribilin bereits unzweifelhaft nachgewiesen, es ist nun Sache der Chemie, diesen Zusammenhang durch Ueberführung des einen Körpers in den anderen nachzuweisen und die chemische Struktur dieser Stoffe zu ermitteln, hierzu giebt die obige Gleichung schwerlich einen richtigen Gesichtspunkt.

Es ist mir noch nicht gelungen, Urobilin rein aus Blutfarbstoff darzustellen; man erhält es noch am Besten aus recht verdünnten Lösungen des Hämatin in Alkohol mit Zinn und Salzsäure. Das Urobilin aus Urin mit Ammoniumsulfat nach Méhu abgeschieden, dann aus der Chloroformlösung mit Aether gefällt und gewaschen, hat mir bei der Analyse Werthe gegeben, die mit der Formel $C_{32}O_{40}N_4O_7$, welche Maly aufgestellt hat, gut stimmen. Auch aus menschlichen Fäces habe ich es rein dargestellt. Ich werde meine Arbeiten hierüber sowie über Reduktion des Hämatin mit Natriumamalgam in Alkohol in der Zeitschrift für physiologische Chemie bald veröffentlichen.

120. Julian Schramm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaft zu Krakau.)

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Benzol.

Bei der Einwirkung von Brom auf Benzol im Verhältniss der Molekulargewichte scheint das Licht keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion auszuüben. Sowohl in absoluter Finsterniss oder im zerstreuten Tageslichte, als auch im direkten Sonnenlichte, geht die Reaktion langsam von Statten unter Bildung von Brombenzol. Es ist

allgemein bekannt, dass ein Gemisch von Brom und Benzol schwerlich zum vollständigen Entfärben zu bringen ist, auch wenn man dasselbe längere Zeit an einem warmen Orte von 30° C. stehen lässt. Ich habe mich mehrmals überzeugen können, dass sich dabei nur etwa 50 pCt. Monobrombenzol bildet, ist einmal dieser Punkt erreicht, so geht die Reaktion nicht mehr weiter. Ein direkter Versuch ergab auch nach 20tägiger Einwirkung unter den genannten Bedingungen nur 49.2 pCt. Monobrombenzol. Den Versuch habe ich nun in der Weise abgeändert, dass ich ein Gemisch molekularer Mengen von Benzol und Brombenzol, nämlich 25 g Benzol und 50 g Brombenzol, mit 51 g Brom, also mit einer zum Bromiren des Benzols eben ausreichenden Menge, versetzte. Die Temperatur des Gemisches stieg dabei bald von 20° C. auf 30.5° C. Anfangs war nur eine ganz schwache Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar, und diese liess auch sehr bald nach. Nach 7tägigem Stehenlassen wurde das Gemisch mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet, und fraktionirt, es wurden dabei 20 g Benzol, und 49 g Monobrombenzol isolirt, neben einer geringen Menge krystallisirten Bibrombenzols. Das Monobrombenzol bildete sich also nicht mehr, und die Ursache des genannten Verhaltens ist wohl auf die Weise zu deuten, dass das Brom mit Brombenzol eine molekulare Verbindung eingeht, wie dies auch aus den Arbeiten von Rilliet und Ador (diese Berichte VIII, 1287) folgt.

Lässt man Brom auf Benzol bei Gegenwart von Jod einwirken, so verläuft die Reaktion auch bei Anwendung von 1—2 pCt. Jod ziemlich schnell, das Gemisch erwärmt sich stark, so dass es nothwendig ist mit Wasser abzukühlen. Zweckmässig ist es in dem Falle Brom portionsweise hinzuzufügen, und nachdem die Entwicklung von Bromwasserstoff nachgelassen hat, das Gemisch an einem warmen Orte stehen zu lassen. Man bekommt auf diese Weise binnen weniger Tage gegen 75 pCt. reinen Monobrombenzols, neben verhältnissmässig geringen Mengen von krystallisirtem Bibrombenzol. Ein ähnliches Verfahren zur Darstellung des Monobrombenzols wurde bereits von Michaelis und Gräff anempfohlen (diese Berichte VIII, 922), es ist aber dabei gar nicht nothwendig, einen grossen Ueberschuss von Benzol anzuwenden, und am Rückflusskühler zu erhitzen.

Toluol.

Im Toluol lässt sich sowohl in der Finsterniss, als auch am Licht, leicht ein Wasserstoffatom durch Brom substituiren. Dass bei der Einwirkung im zerstreuten Tageslichte, wie dies gewöhnlich im Laboratorium geschieht, sich ein Gemisch von Ortho- und Parabrom-

toluol bildet, ist eine längst bekannte Thatsache. Ganz in derselben Richtung verläuft die Reaktion auch bei völligem Abschluss des Tageslichtes. Behandelt man unter den genannten Bedingungen Toluol mit Brom bei Gegenwart von Jod, so geht die Einwirkung viel rascher von Statten, es bildet sich aber dabei ebenfalls ein Gemisch von Ortho- und Parabromtoluol. In der verhältnissmässigen Menge der beiden Isomeren ist in keinem der erwähnten Fälle ein Unterschied wahrnehmbar, auch nicht bei Gegenwart von 10 pCt. Jod.

Ganz anders verläuft aber die Reaktion im direkten Sonnenlichte. Lässt man Brom (1 Mol.) bei Mitwirkung direkter Sonnenstrahlen zu Toluol hinzutröpfeln, so entfärbt sich das Gemisch schnell unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff, und nach beendigter Einwirkung ist das Reaktionsprodukt nur schwach gelblich gefärbt. Nach Auswaschen mit verdünnter Natronlauge, Wasser, und Trocknen über Chlorcalcium, geht dasselbe fast vollständig bei 195—205° C. über, und besitzt alle Eigenschaften des Benzylbromids. Ich habe den Versuch auch unter sorgfältiger Abkühlung des Produktes während der ganzen Einwirkung wiederholt, und bekam wieder reines Benzylbromid. Die Reaktion verläuft fast quantitativ, man erhält ein wasserhelles Produkt, welches sich erst nach mehreren Tagen gelblich färbt, Bromtoluole bilden sich dabei gar nicht. Man kann sich auf die genannte Weise sehr leicht in ganz kurzer Zeit beträchtliche Mengen Benzylbromids darstellen, und die Methode ist unzweifelhaft auch zur Darstellung desselben im Grossen geeignet. Behandelt man Toluol mit Brom im direkten Sonnenlichte bei Gegenwart von Jod, so erfolgt die Substitution der Wasserstoffatome sogar bei Gegenwart von 2 pCt. Jod vollständig im Benzolkern, es bildet sich ein Gemisch von Ortho- und Parabromtoluol.

Ganz analog verhält sich Toluol auch bei der Einwirkung von Chlor, im direkten Sonnenlichte erfolgt die Substitution sehr rasch und in der Seitenkette, auch trotz sorgfältigsten Abkühlens mit eiskaltem Wasser. Das Einwirkungsprodukt von 1 Mol. Chlor besitzt alle Eigenschaften des Benzylchlorids, es siedet bei 176° C., besitzt einen angreifenden Geruch, und liefert mit Natrium Dibenzil vom Schmelzpunkt 52° C. Die Reaktion verläuft quantitativ, Chlortoluole bilden sich dabei gar nicht. Unter denselben Bedingungen bildet sich beim Behandeln von Toluol mit 2 Mol. Chlor das Benzalchlorid, und beim Behandeln mit 3 Mol. Chlor das Benzotrichlorid. Die Ausbeute an den genannten Verbindungen ist sehr befriedigend, und die Operation erfordert verhältnissmässig zu dem Einwirken in der Siedetemperatur nur wenig Zeit und Mühe. Höffentlich wird die Methode geeignet [auch zur fabrikmässigen Darstellung der genannten Produkte.

Vorläufig mit den Xylofen ausgeführte Proben hatten bewiesen, dass Brom im direkten Sonnenlichte auch in diesen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff in den Seitenketten substituirt. Näheres werde ich darüber berichten, sobald die Witterungsverhältnisse der gegenwärtigen Jahreszeit erlauben werden Versuche anzustellen.

Lemberg in Galizien, Labor. des Prof. Br. Radziszewski.

121. C. Böttinger: Bemerkung.

(Eingegangen am 3. März.)

Die Herren H. Beckurts und R. Otto bemerken in ihrer Abhandlung über Monohalogen-substitute der Acrylsäure¹⁾, dass sie mehrfach eigenthümliche complicirt zusammengesetzte Condensationsprodukte der Brenztraubensäure beobachtet hätten. Diese Angabe veranlasst mich zu einer Bemerkung über eine Säure, welche als Nebenprodukt bei der Darstellung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure nach dem von mir angegebenen Verfahren²⁾ entsteht. Diese Säure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, nicht unzersetzt destillirbar, in Wasser in alten Verhältnissen löslich, von dicker syrupöser Beschaffenheit und ein steter Begleiter der Brenzweinsäure, welche von ihr getrennt werden muss. Zur Trennung der beiden Säuren lässt sich auch folgendes Verfahren mit Vortheil benutzen. Man theilt die wässrige Lösung des Gemisches in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen Theil mit Ammoniak, setzt den andern Theil zu und schüttelt mit Aether aus. Brenzweinsäures Ammoniak bleibt zurück; dasselbe wird in's saure Ammoniaksalz verwandelt, welches schön krystallisirt und leicht gereinigt werden kann.

Die Eigenschaften der von der Brenzweinsäure getrennten Säure resp. ihrer Salze sind recht unangenehm, so dass ich bisher Anstand genommen habe über dieselben zu berichten, obwohl ich auf ihr Studium seiner Zeit viele Monate verwendete. Die Salze krystallisiren nämlich nicht und besitzen auch je nach der Bereitungsweise verschiedene Zusammensetzung; so namentlich die Bleisalze, obwohl diese in Wasser unlöslich sind. Das in verdünnter Essigsäure unlösliche Bleisalz lieferte in 4 Analysen im Mittel 21.8 pCt. Kohlenstoff, 52 pCt. Blei, 2 pCt. Wasserstoff; das aus neutraler Lösung gefällte Salz enthält der Formel $C_8H_9Pb_{14}O_7$ entsprechend 58.5 pCt. Blei.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 241.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 250 und diese Berichte VIII, 839.