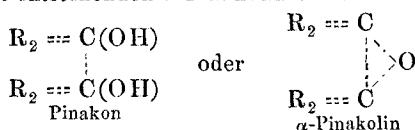
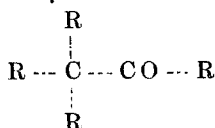


wahrscheinlich, dass auch bei den übrigen nach dieser Richtung hin untersuchten Ketonen bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reduction analoge Uebergangsprodukte aufgefangen werden können. Es darf daher wohl mit Recht der Schluss gezogen werden, dass bei der Reduction der Ketone eine intramolekulare Umlagerung erst bei der Pinakolinbildung selbst stattfindet und daher sowohl dem Pinakon wie auch dem zuerst entstehenden  $\alpha$ -Pinakolin noch eine Aethylen-Structur:



zukommt, während nur dem  $\beta$ -Pinakolin die Aethylen-Structur:



zuerkannt werden darf.

Bonn im November 1876.

#### 469. Heinrich Brunner: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 25. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bereits seit einigen Jahren mit dem Studium der Einwirkung von Silbernitrit auf Benzylhalogene beschäftigt, zwingt mich die Notiz von J. J. van Renesse in No. 16 dieser Berichte meine erzielten Resultate, so unvollständig dieselben auch sind, schon jetzt zu veröffentlichen.

Im Jahre 1873 habe ich, auf Veranlassung des Herrn V. Meyer in Zürich, angefangen, die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbenzyl zu studiren, in der Hoffnung, das vierte Nitrotoluol zu erhalten und ist in diesen Berichten VI, 965 darüber Notiz gegeben. Bald darauf Zürich verlassend, mussten practische Arbeiten lange Zeit gänzlich ruhen, da mein jetziges Laboratorium von Grund aus zu errichten war, demzufolge ein Stillstand in der erwähnten Untersuchung eintrat. Um jedoch von dem Stande der Arbeit, welche ich in Einverständniss mit Herrn V. Meyer weiter verfolge, nähere Kenntniss zu geben, machte ich im December 1874 der hiesigen naturforschenden Gesellschaft Mittheilung über die bis dahin erzielten Resultate, die nun auch hier, wenschon nur wenig vervollständigt, Platz finden mögen.

Im Allgemeinen stimmen meine Beobachtungen über die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbenzyl mit denjenigen von Renesse's

überein; auch ich constatirte Entweichen von NO, Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure; die Bildung eines in gelben Drüsen krystallisirenden Calciumsalzes habe ich jedoch nicht beobachtet, obgleich ich mit ziemlich grossen Quantitäten (150 Grm. Jodbenzyl) arbeitete. Auch mir ist es bis jetzt nicht gelungen, das Nitrobenzyl zu erhalten, dennoch aber lassen mich unter veränderten Bedingungen ausgeführte Versuche hoffen, ein der Meyer'schen Reaction entsprechendes, günstiges Resultat zu erzielen, worüber ich baldigst Mittheilung zu machen gedenke.

#### Einwirkung von Silbernitrit und Kaliumnitrit auf Chlorbenzyl.

Das unerwartete Resultat veranlasste mich schon in Zürich, den Versuch unter anderer Form zu controliren. Ich liess zu dem Behufe aequivalente Mengen von Silbernitrit und Chlorbenzyl aufeinander einwirken; die Reaction ist weniger lebhaft als diejenige mit Jodbenzyl, dennoch aber entweicht, auf dem Wasserbade erhitzt, etwas NO. Der Einwirkungsrückstand wurde mit Aether ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Rückstand mit Chlorcalcium entwässert. Es hinterblieb eine schwach gelb gefärbte, angenehm riechende, stickstoffhaltige Flüssigkeit. Der fractionirten Destillation unterworfen, stieg der Siedepunkt bald auf 170°, bei welcher Temperatur plötzlich eine lebhaftere NO-Entwicklung statt fand, die bis zu 185° andauert; zwischen 185—200 und 200—260 gingen verhältnissmässig wenig stickstofffreie Destillate über; der dann bis zu 270° übergehende, ziemlich beträchtliche Antheil erstarrte im Destillationsrohr zu einer weissen, krystallinischen Masse. Es ist mir noch nicht gelungen diese hoch siedenden Theile hinreichend rein zu gewinnen um mit völliger Sicherheit eine Formel aufstellen zu können, da alle bisher ausgeführten Analysen noch nicht befriedigende Zahlen ergaben.

Einen anderen Versuch stellte ich mit Kaliumnitrit und Chlorbenzyl an. Aequivalente Mengen der Substanzen wurden mit wenig Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Es entstand etwas Benzoësäure, Bittermandelöl, Anthracen sowie zwischen 180—200, 200—280 und über 280° siedende, stickstofffreie Flüssigkeiten deren Natur ebenfalls noch nicht mit genügender Schärfe festgestellt werden konnte.

#### Einwirkung von Silbernitrat auf Chlorbenzyl.

Der Versuch bezweckte die Gewinnung des Benzylnitrates. Mit Quarzsand verriebenes Silbernitrat und Chlorbenzyl wurden zwei Tage lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, ohne dass erhebliche NO-Entwicklung wahrgenommen werden konnte, alsdann wurde die Masse mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der

Rückstand entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg schnell auf  $176^{\circ}$ , dann erfolgte eine enorm stürmische Entwicklung rother Dämpfe, so stark, dass die Flamme entfernt werden musste, dennoch aber hörte die Zersetzung nicht auf sondern ohne weiteres Erhitzen stieg das Thermometer bis  $200^{\circ}$ . Es destillirte fast alles über, nur eine kleine Menge eines stickstofffreien, bei  $265^{\circ}$  siedenden Körpers blieb zurück. Das Uebergegangene erweist sich als ein Gemenge von Benzoësäure und Bittermandelöl. — Es entstand jedenfalls Benzylnitrat, welches bei der Destillation sich zersetzt und eine Oxydation der Seitenkette des Benzyls veranlasst. —

Lausanne, im November 1876.

#### 470. Reinhard von den Velden und E. Baumann: Zur Kenntniss des Verhaltens der Terpene im Organismus.

Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Strassburg. (Eingegangen am 27. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der eine von uns hat kürzlich mitgetheilt, dass neben einer Anzahl anderer Substanzen gewöhnliches Terpentinöl<sup>1)</sup> im Thierkörper die Entstehung gepaarter Schwefelsäuren veranlasse und hatte aus seinen (l. c.) Versuchen geschlossen, dass überhaupt Terpene eine Quelle der Bildung jener Säuren im Organismus seien.

Zahlreiche Versuche, die an Hunden, Kaninchen und am Menschen angestellt wurden, ergaben nun das durchaus übereinstimmende Resultat, dass reines Terpentinöl und andere der Klasse der Terpene zugehörnde ätherische Oele im Organismus keine gepaarten Schwefelsäuren erzeugen. Nach Einführung von Terpentinöl wurde sogar meist eine Verminderung in der Ausscheidung gepaarter Schwefelsäuren beobachtet.

Dicker Terpentin und sehr altes verharztes Terpentinöl bewirkten ebenso wenig eine Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren im Harn.

Dagegen giebt es in der That ätherische Oele, welche ähnlich wie Phenol mit der Schwefelsäure des Organismus ätherartige Verbindungen geben, und in dieser Form im Harn ausgeschieden werden; aber dieselben sind sauerstoffhaltig, und bestehen mehr oder weniger aus Substanzen wie das Thymol oder das Gaulteriaöl d. h. Phenolen. Körper, welche sich ähnlich wie diese im Organismus verhalten, scheinen hin und wieder Bestandtheile des käuflichen Terpentinöls zu sein, wie dies der Fall war bei dem Terpentinöle, welches der eine von uns zu seinen früheren Versuchen benutzt hatte.

<sup>1)</sup> Pflüger's Archiv XIII, 307.