

β -Toluphosphinsäure. Diese wie die vorhergehende Säure dargestellte Verbindung gleicht derselben sehr und schmilzt bei 220°. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.55 pCt.
H	4.17	4.36 »

Beim Erhitzen zerfällt sie wie die α -Verbindung in Metaphosphorsäure und *m*-Toluylsäure. Sie unterscheidet sich von der α -Säure charakteristisch durch ihr Verhalten gegen Kupfersulfat. Versetzt man eine Lösung der α -Säure mit dem genannten Kupfersalz, so entsteht beim Erhitzen ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst; die β -Säure liefert dagegen in gleicher Weise weder in der Kälte noch in der Hitze einen Niederschlag.

Eine weitere Oxydation der Toluphosphinsäuren in Phtalophosphinsäuren ist mir noch nicht gelungen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Aachen, im Mai 1887.

369. Victor Meyer: Medicinisch-chemische Notizen.

(Eingegangen am 28. Mai.)

I. Versuche über die Haltbarkeit von Sublimatlösungen.

Vor einiger Zeit theilte mir mein hochverehrter College, Hr. Prof. König, eine Notiz von Prof. O. Angerer in München mit, zugleich mit dem Hinweise, dass der Inhalt derselben, wenn er sich in vollem Umfange bestätige, von einer aussergewöhnlichen Tragweite für die Kriegschirurgie sei. In der Abhandlung wird der Nachweis geführt, dass Lösungen von Sublimat in gewöhnlichem, nicht destillirtem Wasser für antiseptische Zwecke dauernd haltbar gemacht werden können, wenn dem Wasser ein dem Sublimat gleiches Gewicht an Kochsalz zugefügt wird. (Bekanntlich zersetzen sich Lösungen von Sublimat in gewöhnlichem Brunnenwasser nach einiger Zeit unter Abscheidung unlöslicher Oxychloride.) Um das sehr beschwerliche Mitführen grosser Flüssigkeitsmengen im Kriege zu vermeiden, könnte man sich hiernach darauf beschränken, festes Sublimat mitzunehmen und dasselbe an Ort und Stelle, nebst der nöthigen Menge Kochsalz, in Brunnenwasser aufzulösen. Zu diesem Zwecke hat Prof. Angerer Pastillen aus bestimmten Theilen Sublimat und Kochsalz bereiten

lassen, welche die Herstellung einer haltbaren, antiseptisch wirkenden Flüssigkeit überall, wo sich Brunnenwasser findet, auf die bequemste Weise zu ermöglichen bestimmt sind.

Bei der hervorragenden Wichtigkeit der Sache schlug mir Hr. Prof. König vor, über die gemachten Angaben einige Versuche anzustellen, welche ich, in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Dr. E. Schleicher, ausgeführt habe und im Folgenden kurz mittheile.

Ich operirte mit Lösungen, welche, gemäss den Angaben von Angerer, auf 1000 Theile Flüssigkeit 1 Theil Sublimat enthielten. Solche Lösungen wurden theils mit destillirtem, theils mit Leitungswasser hergestellt und sowohl mit, wie ohne Kochsalzzusatz offen, bedeckt oder gut verschlossen längere Zeit aufbewahrt.

A. Versuche mit Wasser aus der Göttinger städtischen Wasserleitung.

Die Lösungen wurden 38 Tage lang in Glaskolben stehen gelassen. In sämtlichen Gefässen fand sich alsdann ein weisser, theilweise amorpher, theilweise mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag. Die Lösungen wurden filtrirt und in je 200 ccm das Quecksilber als Schwefelquecksilber bestimmt.

a) Versuche ohne Kochsalzzusatz.

Je 0.5 g Sublimat waren in 500 ccm Leitungswasser gelöst.

1. Gefäss offen: Ausser dem weissen ein reichlicher, schwarzbrauner, krySTALLINISCHER Niederschlag.

200 ccm Lösung, welche anfangs 0.2 g HgCl_2 enthielten, gaben 0.0664 g HgS : entsprechend 0.0776 g HgCl_2 .

Von 0.2 g Quecksilberchlorid waren also 0.0776 g in Lösung verblieben, und die ursprünglich 0.1 procentige Lösung enthielt jetzt noch 0.0388 pCt. Quecksilberchlorid.

2. Gefäss mit Filtrirpapier verbunden: Ausser dem weissen ein reichlicher, schwarzbrauner Niederschlag.

200 ccm gaben 0.0694 g HgS ; entsprechend 0.0811 g und 0.0405 pCt. HgCl_2 .

3. Gefäss gut verkorkt: Weisser, aber kein brauner Niederschlag.

200 ccm gaben 0.1638 g HgS : entsprechend 0.1913 g und 0.0957 pCt. HgCl_2 .

b) Versuche mit Kochsalzzusatz.

Je 0.5 g Sublimat und 0.5 g Kochsalz gelöst in 500 ccm Leitungswasser.

1. Gefäss offen: Brauner Niederschlag neben dem weissen mässig.

200 ccm gaben 0.1384 g HgS : entsprechend 0.1617 g und 0.0808 pCt. HgCl_2 .

2. Gefäss mit Filtrirpapier verbunden: Brauner Niederschlag neben dem weissen gering.

200 ccm gaben 0.1644 g HgS ; entsprechend 0.1920 g und 0.0960 pCt. HgCl_2 .

3. Gefäss gut verkorkt: Kein brauner Niederschlag.

200 ccm gaben 0.1642 g HgS ; entsprechend 0.1918 g und 0.0959 pCt. HgCl_2 .

In diesen beiden letzten Versuchen war also von 0.2 g Sublimat 0.192 g in Lösung verblieben oder 0.008 g ausgefallen, während ohne Kochsalzzusatz im günstigsten Falle — bei gut verkorktem Gefäss — 0.0087 g, also nur wenig mehr, ausfiel. Viel grösser ist der Unterschied bei offenem oder mit Filtrirpapier verbundenem Gefäss, wo ein conservirender Einfluss des Kochsalzzusatzes sich unverkennbar zeigt.

B. Versuche mit destillirtem Wasser.

0.5 g Sublimat in 500 ccm destillirtem Wasser.

Befund nach 36tägigem Stehen der Lösungen: In allen Gefässen theils ein ganz geringer weisser Niederschlag, theils ein zartes Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

1. Gefäss offen.

200 ccm der filtrirten Lösung gaben 0.1798 g HgS ; entsprechend 0.2100 g und 0.1050 pCt. HgCl_2 .

(Das gefundene Plus an Sublimat erklärt sich durch Verdunstung von Wasser in dem offenen Gefäss.)

2. Gefäss mit Filtrirpapier locker verbunden.

200 ccm gaben 0.1780 g HgS ; entsprechend 0.2079 g und 0.1039 pCt. HgCl_2 .

3. Gefäss gut verkorkt.

200 ccm gaben 0.1718 g HgS ; entsprechend 0.2007 g und 0.1003 pCt. HgCl_2 .

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

1. Bei Anwendung von destillirtem Wasser wird, gleichviel ob die Lösungen in offenen, bedeckten oder gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, nach 36tägigem Stehen sehr annähernd die angewandte Sublimatmenge in der Lösung vorgefunden, obgleich die Lösungen einen minimalen weissen Niederschlag abgesondert haben, welcher vor der Bestimmung des Quecksilbers durch Filtration entfernt wurde. Das Gewicht dieses Niederschlages ist aber verschwindend und liegt innerhalb der Fehlergrenzen der analytischen Bestimmung; dies beweist Versuch 3, bei welchem Wasserverdunstung durch Verkorkung thunlichst vermieden war und statt 0.2000 g angewandten Sublimats 0.2007 g gefunden wurden.

2. Bei Anwendung von Göttinger Leitungswasser findet eine merkliche Ausscheidung von Quecksilber statt, welche bei verkorktem Gefässe mit oder ohne Kochsalzzusatz ziemlich gleich gross ausfällt, durch Zusatz der angegebenen Kochsalzmenge aber in sehr beträchtlichem Maasse verringert wird, wenn die Lösungen offen oder lose bedeckt sind. In keinem Falle aber wurde eine solche durch den Kochsalzzusatz ganz verhindert.

Das Göttinger Leitungswasser ist durch einen sehr hohen Härtegrad ausgezeichnet. Nach dem mitgetheilten Befunde erschien es daher nothwendig, Versuche mit noch grösseren Kochsalzzusätzen auszuführen.

Je 0.5 g Sublimat wurden in je 500 ccm Göttinger Leitungswasser aufgelöst und 6 so bereitete Lösungen (No. 1—6) mit folgenden Kochsalzzusätzen versehen:

No. 1	Kochsalzmenge	0.0	g
» 2	»	0.5	»
» 3	»	0.75	»
» 4	»	1.0	»
» 5	»	1.5	»
» 6	»	2.0	»

Die Lösungen blieben sodann 47 Tage in einem nach Norden gelegenen Zimmer in Kolben, deren Hälse mit Fliesspapier fest — mittelst Drahtligaturen — verschlossen waren, stehen. In sämtlichen Lösungen waren Niederschläge entstanden, und zwar: in 1 und 2 reichliche, theils dunkelschwarzbraune Fällungen; in 3, 4 und 5 rein weisse, ziemlich beträchtliche Niederschläge, deren Menge dem Anscheine nach in der angeführten Reihenfolge abnahm; in 6 ebenfalls noch ein beträchtlicher weisser Niederschlag. Die Bestimmung des in Lösung verbliebenen Sublimats wurde nur in No. 6 — bei welcher der Kochsalzzusatz der grösste und die Ausscheidung demgemäss am geringsten war — vorgenommen. Dieselbe ergab: 200 ccm des filtrirten Wassers lieferten 0.1206 g Schwefelquecksilber; entsprechend 0.1409 g Sublimat. Im Ganzen waren daher von den 0.2 g Sublimat nur 0.1409 g in Lösung geblieben. Sonach fällt bei Anwendung von Göttinger Wasser in mit Filtrirpapier verbundenen Gefässen aus $\frac{1}{10}$ procentiger Sublimatlösung, selbst bei einem Kochsalzzusatze, der 2- und 3 mal so gross ist als von Angerer empfohlen, noch unlösliches Quecksilbersalz in erheblicher Menge aus. Selbst bei der 4fachen Kochsalzmenge findet Ausscheidung noch in recht merklichem Maasse statt.

Ganz analoge Versuche stellte ich mit einem notorisch schlechten Brunnenwasser und mit filtrirtem Teichwasser an. Der Erfolg war, wie vorausszusehen, ein bei Weitem ungünstigerer, indem

selbst bei Anwendung der 4fachen Kochsalzmenge, in beiden Fällen sehr reichliche Ausscheidung von Niederschlägen stattfand.

Demnach ist es mir nicht gelungen, durch Zusatz von Kochsalzmengen, selbst wenn dieselben 4mal so gross gewählt wurden, als Angerer vorschreibt, die Ausscheidung von Quecksilber aus Lösungen von Sublimat in Göttinger Leitungswasser bei gut verbundenen Gefässen zu verhindern. Bei verkorktem Gefässe wirkte die von Angerer empfohlene Kochsalzmenge auf Lösungen in Göttinger Wasser nur wenig conservirend. Versuche in verkorktem Gefäss mit Göttinger Wasser und grösserem Kochsalzzusatz werde ich noch anstellen.

Dass das Kochsalz eine sehr bedeutende conservirende Wirkung auf die Lösungen in offenen oder lose verschlossenen Gefässen ausübt, ist durch diese Versuche zweifellos bestätigt.

II. Physiologische Wirkung der gechlorten Schwefeläthyle.

Vor einiger Zeit habe ich das symmetrische Zweifachchlorschwefeläthyl (Thiodiglykolchlorid), $S < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2Cl \\ CH_2 \cdot CH_2Cl \end{smallmatrix}$, beschrieben und mitgetheilt, dass dasselbe äusserst giftige Wirkungen besitzt. Die Versuche sind seither noch erweitert worden, und es hat sich bei Anlass derselben unter Anderem herausgestellt, dass die geringsten Spuren dieses ganz indifferent erscheinenden Oels — das mit Wasser nicht mischbar ist und einen nicht starken, süsslichen Geruch besitzt — auch auf der menschlichen Haut sehr bedeutende und langwierige Entzündungen hervorbringen.

Es war damals mitgetheilt, dass Kaninchen nach kurzem Einathmen der Dämpfe des Chlorids regelmässig an Pneumonie zu Grunde gehen, und weiter, dass bei Aufpinselung einer Spur des Oels auf das Ohr heftige Entzündung der Ohren und Augen und enormes Aufschwellen der Ohren eintrat. Ich habe dem noch hinzuzufügen, dass die Versuchsthiere diesen Eingriff zunächst überstanden, dass aber, unter fortwährender profuser Eiterung, nach einigen Wochen die Ohren derselben nekrotisch vollständig abfielen.

Nachdem somit das Dichlorschwefeläthyl als ein heftig wirkendes Gift erkannt war, schien es mir von grossem Interesse, zu versuchen, wie sich das um ein Chloratom ärmere Chlorid, $S < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2Cl \\ CH_2 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$, das einfach gechlorte Schwefeläthyl, verhalten werde. Diesen Körper, welchen ich vor Kurzem dargestellt habe, hat Herr Dr. Bitter, Assistent am hygienischen Institute des Herrn Professor Flüge, auf

meine Veranlassung einer Prüfung unterworfen. Der Körper bildet ein mit Wasser nicht mischbares, nicht unangenehm süsslich riechendes Oel vom Siedepunkte 157° . Herr Dr. Bitter hatte die Güte, mir über die Wirkungsweise des Oels folgende Mittheilungen zu machen:

»Eine kleine Quantität, mit dem Glasstabe auf Kaninchenohren aufgestrichen, macht nach 24 Stunden Entzündung, jedoch nicht so intensiv wie bei Anwendung des Bichlorids. Nach 48 Stunden ist die Entzündung grösstentheils zurückgegangen. Abstossung der Epidermis mit nachfolgender tiefgreifender Entzündung fand nicht statt.

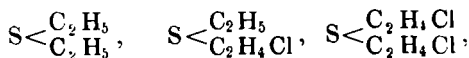
Zwei mittelgrosse Kaninchen wurden in einem grösseren ziemlich dicht schliessenden Kasten so befestigt, dass sich ungefähr 3 cm unterhalb der Schnauze ein mit 2 Tropfen des Monochlorids getränktes Stück Fliesspapier befand. Mit der Einathmungsluft traten also zugleich die giftigen Dämpfe in die Luftwege ein. Während des Versuches war an den Thieren besonderes nicht zu bemerken. Am Tage nach dem Versuch wurden die Conjunctiven geröthet und leicht entzündet gefunden. Am 2. Tage war die Verklebung der Augenlider vollkommen und bestand starke Eitersecretion von den Conjunctivis. Auch wurde an der Nase geringe Röthung und etwas Ausfluss bemerkt. Am Ende des 4. Tages gingen beide Kaninchen zu Grunde. Die Section ergab starke Lungenentzündung, Röthung und Schwellung der Tracheal- und Bronchialschleimhaut. Die Ohröffnen waren nicht geschwollen, auch sonst war an der Haut der Thiere nichts Abnormes zu bemerken. Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass der Körper $\text{SC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ähnliche, aber schwächere giftige Wirkungen auf die Versuchsthiere ausübt, als das Bichlorid.«

Um nun die Reihe zu vervollständigen, war es wünschenswerth, auch die Wirkung der chlorfreien Muttersubstanz dieser Körper, nämlich des Schwefeläthyls selbst, kennen zu lernen.

Herr Professor Marmé, welcher die Freundlichkeit hatte, hierüber einige Versuche vorzunehmen, macht mir die folgenden Mittheilungen:

»Einem Kaninchen wurden auf die Innenseite der äusseren Ohren einige Tropfen Schwefeläthyl gebracht. Es zeigt sich an den Applicationsstellen nur eine ganz oberflächliche, unbedeutende Einwirkung. Ein anderes Thier, dem etwa 5 ccm derselben Flüssigkeit subcutan injicirt wurden, schreit während der Injection heftig, beruhigt sich aber bald wieder und zeigt weiterhin keine Vergiftungssymptome.«

Sonach ergibt sich, dass bei den drei analogen Substanzen:



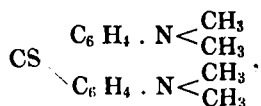
Schwefeläthyl, einfach gechlortes Schwefeläthyl, zweifach gechlortes Schwefeläthyl, die physiologische Wirkung direct und allein von dem Chlorgehalt abhängig ist: Während die chlorfreie Substanz ganz indifferent ist, besitzt die Bichlorverbindung die Eigenschaften eines sehr heftig wirkenden Giftes. Die Monochlorverbindung steht in physiologischer Hinsicht dem Bichloride nahe, aber ihre Wirkungen sind bedeutend weniger intensiv als bei diesem.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

370. Otto Baither: Ueber Tetramethyldiamido - Thiobenzophenon.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Hr. Dr. Alfred Kern, Mitinhaber der Firma Kern u. Sandoz in Basel, schickte Hrn. Prof. V. Meyer auf seine Bitte mit grosser Bereitwilligkeit eine Probe des von ihm fabrikmässig dargestellten Tetramethyldiamidothiobenzophenons:



eines Körpers, der bisher noch nicht beschrieben ist, und welcher das schwefelhaltige Analogon der von Michler 1876 in V. Meyer's Laboratorium entdeckten und jetzt im grossen Maassstabe fabricirten Carbonylverbindung ist. Der Körper ist in hohem Grade reactionsfähig und befähigt, mit Leichtigkeit in Anilinfarbstoffe überzugehen, weshalb er technische Verwerthung findet. Theoretisches Interesse erregt er besonders durch seine Natur als »Thioketon« — also als Vertreter einer Körperklasse, über die zur Zeit sehr wenig bekannt ist, und die bisher meist nur in Form polymerer »Duplo-Thioketone« zu bestehen schien. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer stellte ich über diesen interessanten Körper einige Untersuchungen an, deren Resultate hier mitgetheilt seien.

Das Fabrikproduct ist ein chemisch reiner Körper; ich erhielt es in zwei Sorten, die chemisch identisch und beide von gleicher Reinheit sind, aber äusserlich differiren: die erste ist grossblättrig, die zweite feinkörnig. No. 1 bildet schön rubinrothe Krystallblätter mit lebhaft blauem Glanze, welche im Aussehen täuschend dem Perjodid des Teträthylammoniumjodids, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}_3$, gleichen;