

### 364. E. Baumann: Ueber $\alpha$ -Kresylschwefelsäure.

(Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Strassburg.)

Eingegangen am 8. Septbr.; verl. in der Sitzung von Herrn E. Salkowski.

In einer vorläufigen Mittheilung <sup>1)</sup> habe ich eine Anzahl von Verbindungen, welche im Harn der Säugethiere vorkommen, als Sulfo-säuren beschrieben. In einer ausführlicheren Publikation <sup>2)</sup> zeigte ich, dass diese von mir im Harne entdeckten Körper nicht den Charakter von Sulfosäuren, sondern den von Aetherschweifelsäuren besitzen. Das Kaliumsalz einer dieser Säuren, der Phenylschwefelsäure, habe ich beschrieben. Die Metasulfosäure, für welche ich die Phenylschwefelsäure zuerst gehalten hatte, ist inzwischen von Barth und Senhofer <sup>3)</sup> dargestellt worden; ihre Eigenschaften sind ganz verschieden von denen der aus dem Harn gewonnenen Substanz.

In den früheren Mittheilungen habe ich angegeben, dass man phenylschwefelsaures Kalium aus menschlichem „Carbolharn“ rein darstellen kann, dass man dasselbe aus Pferdeharn stets verunreinigt erhält mit einer ganz ähnlichen, etwas schwerer löslichen Substanz, und dass man nur mit Aufopferung grosser Mengen von Rohmaterial durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus den leichter löslichen Theilen ein Salz erhält, dessen Analyse für das phenylschwefelsaure Kalium annähernde Werthe giebt. Aus den dabei gewonnenen, schwerer löslichen Portionen, die die Hauptmenge des aus dem Harn auskrystallisirten Salzes ausmachen, lässt sich durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren eine Substanz darstellen, deren Analysen zu der Formel von einem kresylschwefelsauren Kalium führen.

	Gefunden	$C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ KSO_4 \end{matrix}$
C	36.8 pCt.	37.1 pCt.
H	3.2 -	3.1 -
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43.4 -	43.3 -

Das kresylschwefelsaure Kalium besitzt ganz die vom phenylschwefelsauren Salze beschriebenen Eigenschaften; es ist in Wasser und starkem Weingeist etwas schwerer löslich als jenes. Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160<sup>0</sup> geht es unter theilweiser Zersetzung über in ein anderes, wahrscheinlich kresylsulfosaures Salz dessen Lösung mit Eisenchlorid sich schön blau färbt.

Das Mengenverhältniss, in welchem Phenyl- und Kresylschwefelsäure im Harne der Pflanzenfresser vorkommen, ist wechselnd und abhängig von der Art der Fütterung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX. S. 54.

<sup>2)</sup> Pflüger's Archiv f. Physiol. Bd. XIII. S. 285.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX. S. 969.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Kreosots ist bereits von Städeler <sup>1)</sup> unter den Destillationsprodukten des mit Schwefelsäure angesäuerten Kuhharns dargestellt und untersucht worden; Städeler hatte dieselbe Taurylsäure genannt.

Dagegen hatte Hoppe-Seyler <sup>2)</sup> aus dem Destillate von angesäuertem Pferdeharn nach Zusatz von Bromwasser eine Bromverbindung erhalten, deren Brombestimmung für Tribromphenol genau stimmende Werthe gab, und hatte danach geschlossen, dass ausser dem eigentlichen Phenol keine anderen mit demselben homologen Verbindungen im Pferdeharn enthalten seien. Dieses war auch der Grund, weshalb ich das Vorhandensein von Kresylschwefelsäure in dem aus dem Pferdeharn gewonnenen Salze lange übersehen habe; um so mehr schien es mir nun geboten, die Angaben von Städeler bezüglich des Vorkommens von Kresol (Städeler's Taurylsäure) im Harne genauer zu prüfen.

Zu dem Zwecke wurde eine grössere Portion eingedampften Pferdeharns mit Salzsäure destillirt; das aus dem Destillate gesammelte Oel wurde mit Aetzkali versetzt und wieder destillirt, so lange noch ölige Tropfen übergingen; durch verdünnte Schwefelsäure wurden die phenolartigen Verbindungen vom Kali wieder getrennt; dieselben wurden mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; sie begannen zu sieden bei 180°; ein geringer Theil ging unter 195° und bei weitem der grössere Theil bei 197—199° über. Das aus dem Pferdeharn auf solche Weise erhaltene Produkt bestand also jedenfalls nur zum kleineren Theile aus gewöhnlichem Phenol, von welchem allerdings ein grösserer oder kleinerer Theil in den wässrigen Lösungen der Destillate zurückgeblieben war.

Das bei 197—199° übergegangene Oel verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung, nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse von Sulfosäure; das Barytsalz derselben krystallisirt in farblosen Prismen, die in kaltem Wasser etwas schwer löslich sind. Die Barytbestimmung des 1 Mal umkrystallisirten Salzes gab für kresylsulfosauren Baryt genau stimmenden Werth.

	Gefunden	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{(b a)} \end{matrix} \text{SO}_4$
Ba	26.9 pCt.	26.8 pCt.

Das Salz krystallisirt ohne Wasser. Seine Lösung scheidet, mit Barytwasser versetzt, einen krystallinischen Niederschlag von schwer löslichem basischen Salz ab. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kresol scheint nur eine Sulfosäure gebildet worden zu sein.

<sup>1)</sup> Annal. Chem. Pharm. 77. p. 17 ff.

<sup>2)</sup> Hoppe-Seyler Handb. d. phys. u. pathol. chem. Anat. 4te Aufl. p. 108.

Die Lösung der Salze dieser Säure giebt schon in geringsten Mengen mit Eisenchlorid eine schön tiefblaue Färbung, ähnlich der Resorcinreaction. Die Säure wird beim Erhitzen mit starker Salzsäure nicht verändert.

Danach ist das aus dem Pferdeharn erhaltene Kresol identisch mit dem von Engelhardt und Latschinoff <sup>1)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Kresol, und es bestätigt sich die Vermuthung dieser Autoren, dass das von Städeler aus dem Kuhharn gewonnene Kresol (Taurylsäure) eben dieser Körper sei. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zeigte dasselbe eine beginnende Krystallisation, ohne dass die ganze Flüssigkeit erstarrte, wie Engler und Latschinoff vom  $\alpha$ -Kresol angeben; auch Städeler giebt an, dass seine Taurylsäure in der Kältemischung nicht erstarrte; vermuthlich waren in beiden Fällen noch fremde Substanzen in geringer Menge vorhanden, welche das Erstarren verhinderten.

Versetzt man die wässrige Kresollösung mit Bromwasser bis zur gelben Färbung, so wird diese trübe durch einen amorphen Niederschlag, der erst nach einigen Stunden in feine Krystallnadeln sich umwandelt; der in Phenollösung durch Bromwasser entstehende Niederschlag wird schon nach ganz kurzer Zeit krystallinisch. Der aus dem Kresol erhaltene Niederschlag behält auch nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein feuchtes, klebriges Aeußere; beim Aufbewahren desselben wurde öfters allmälige Zersetzung unter Entwicklung von Bromdämpfen beobachtet. Die Brombestimmung solcher Verbindungen gab einmal 76.2 pCt. Br, ein zweites Mal 72,8 pCt. Der Schmelzpunkt vom letzteren Präparat wurde zu 92—93° gefunden. Tribromphenol verlangt 72.5 pCt. Br und schmilzt bei 95°. Bringt man Brom mit dem Kresol aus Pferdeharn zusammen, so wird unter Erwärmung viel Bromwasserstoff entwickelt, verjagt man das überschüssige Brom durch Erwärmen im Wasserbade, so hinterbleibt ein gelbliches Oel, das nach einiger Zeit erstarrt; demselben scheint eine flüssige Verbindung beigemischt zu sein, die sich durch Abpressen zwischen Papier zum Theil entfernen lässt. Die so erhaltene fast farblose Verbindung hatte einen Bromgehalt von 72.9 pCt. und schmilzt bei 68°.

Nach dem Mitgetheilten scheint das durch Einwirkung von Brom auf das  $\alpha$ -Kresol erhaltene Produkt ein leicht zersetzlicher Körper oder ein Gemenge von Substanzen zu sein, das noch weiterer Untersuchung bedarf.

Die künstliche Darstellung von Phenylschwefelsäure hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen; ich versuchte dieselbe zu erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol bei starker Abkühlung,

<sup>1)</sup> Jahresber. 1869. p. 447.

ferner durch Erhitzen von Phenol mit Kaliumbisulfat, durch Erhitzen von Phenol mit methylätherschwefelsaurem Kalium.

Eine eingehendere Beschreibung der Verbindungen von Phenyl- und  $\alpha$ -Kresylschwefelsäure werde ich folgen lassen, wenn ich im Besitze einer grösseren Menge Substanz sein werde.

### 365. H. Kommrath: Beitrag zur Theorie der chemischen Verwandtschaftskraft.

(Eingegangen am 9. Sept.; verlesen in der Sitzung von Herrn E. Salkowski.)

Während man in letzter Zeit auffallend viel an der Lösung einer Aufgabe gearbeitet hat, welche jetzt kaum zu lösen sein dürfte: an der Aufgabe nämlich, die Lagerung der Atome im Raume, ja sogar ihre Gestalt, ihre relative Entfernung von einander zu bestimmen — hat man schon seit Langem über die Kraft, oder über die Kräfte, welche all diese Verhältnisse bedingen, nicht mehr spekulirt. Und doch herrscht gerade über diesen Punkt eine auffallende Unklarheit unter den Chemikern, welche ihren getreuesten Ausdruck findet in den Einleitungen der meisten chemischen Lehr- und Handbücher.

Die Wirkungen der chemischen Verwandtschaftskraft betrachtet man gewöhnlich von zwei Gesichtspunkten aus: man unterscheidet ihren Umfang und ihre Intensität. Der Umfang bedingt ihre Werthigkeit — und auf Grund dieser Werthigkeit baut die moderne Chemie ihr System auf, ohne die Intensität der Verwandtschaftskraft bei Formulirung ihrer Begriffe von gesättigten und ungesättigten, von Atom- und Molekularverbindungen weiter in Betracht zu ziehen. Die chemische Verwandtschaftskraft soll bei verschiedenen Elementen eine verschiedene, und zwar eine qualitativ verschiedene sein — und auf solche Weise werden wir mit nicht weniger als 63 Elementarkräften neben den durch die Physik angenommenen beschenkt.

Diese Ansicht ist z. B. im Handbuch von Gmelin-Kraut I. 1. vertreten.

Nach welchen Gesetzen aber soll man sich die Verwandtschaftskräfte wirkend denken? Soll die aufgestellte Hypothese etwas erklären, so muss sie Unbekanntes Bekanntem unterordnen — sonst würden die Thatsachen noch wunderbarer als sie an sich sind. Jene Molekularkräfte sollten wenigstens den physikalischen Grundgesetzen unterworfen sein, und vor allen einem derselben, dem Gesetz von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung. Wenn  $A$  den Körper  $B$  mit der Intensität  $c$  anzieht, so erleidet  $A$  von  $B$  dieselbe Anziehung. Nun besitzen aber z. B. Na und Cl eine viel geringere Attraction zu einander als Ag und Cl. Nimmt man an, dass Cl für jedes der übrigen 62 Elemente eine besondere Anziehungskraft besitzt, so ist diese