

gebildetem Tyrosin; dieses giebt auch bei längerem Stehen mit faulenden Substanzen keine Spur von Phenol; letzteres wird aber in reichlicher Menge gebildet, wenn man eine dem Tyrosin nahe stehende Verbindung, die Paraoxybenzoesäure mit Pankreas faulen lässt.

Das Auftreten von Phenol bei der Fäulnis von Eiweisskörpern ermöglicht eine Erklärung für das Vorkommen desselben resp. von phenylschwefelsaurem Salze i Harn von Hunden, welche längere Zeit nur mit Fleisch gefüttert worden sind¹⁾, dasselbe ist nach zahlreichen Beobachtungen zwar nicht constant, aber häufig.

Ueber die hier kurz mitgetheilten Resultate werde ich an anderer Stelle demnächst eingehender berichten.

174. E. Baumann: Zur Kenntniss der Phenole.

(Eingegangen am 9. April.)

Runge, der Entdecker des Phenols erkannte dasselbe als eine schwache Säure, welche sich mit Alkalien zu salzartigen Verbindungen vereinigen, kohlen-saure Alkalien aber selbst beim Erhitzen nicht zersetze. Die Verbindungen von Phenol mit Kalium, Natrium etc. nehmen vielmehr begierig Kohlensäure auf, indem sie sich damit zersetzen. Das Verhalten der Phenole gegen Alkalien ist als wichtig erkannt worden für die Charakterisirung derselben als einer besonderen Klasse von Verbindungen und wird als ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal derselben von den Alkoholen hervorgehoben.

Bei der Trennung geringer Mengen Phenol von fetten, flüchtigen Säuren durch Destillation der mit kohlen-saurem Alkali übersättigten Flüssigkeit machte ich die Beobachtung, dass ein Theil und zuweilen der grössere Theil des Phenols durch diese Trennungsmittel nicht wieder erhalten wurde. Wurde die stark alkalische Flüssigkeit destillirt bis durch Bromwasser Phenol im Destillate nicht mehr nachweisbar war, und wurde dann der Rückstand mit etwas Essigsäure versetzt, so dass eine Kohlensäureentwicklung eintrat, die Flüssigkeit aber noch alkalisch blieb, so ging bei erneuter Destillation wieder etwas Phenol über. Diese wiederholt von mir beobachtete Thatsache brachte mich auf die Vermuthung, dass das von Runge angegebene Verhalten des Phenols gegen kohlen-saure Alkalien nicht richtig sei, sondern dass das Phenol in der Wärme kohlen-saure Alkalien zerlege. Ein zu dem Zwecke angestellter Versuch zeigte eclatant, dass diese Vermuthung richtig sei. 6 Grm. Phenol wurden in einem Kölbchen mit überschüssigem kohlen-sauren Kali (ca. 15 Grm.) und 75 Cm. Wasser am aufsteigenden Kühler zum Kochen erhitzt. Das Ende des Kühlers war in Verbindung mit einer Flasche, welche Barytwasser ent-

¹⁾ E. Baumann, Pflüger's Arch. XII, p. 67.

hielt. Kurze Zeit, nachdem die Flüssigkeit im Kolben zum Kochen erhitzt war, zeigte das Barytwasser eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure an. Das Kochen wurde 14 Stunden lang fortgesetzt, während dieser ganzen Zeit hörte die Entwicklung von Kohlensäure nicht auf. Die Flüssigkeit wurde nun destillirt; die ersten Theile des Destillates waren völlig klar und rochen nicht nach Phenol; sie gaben aber mit Eisenchlorid noch eine deutliche Blaufärbung; es waren also nur Spuren von Phenol in das Destillat übergegangen. Der durch die Destillation eingeengte Rückstand im Kolben wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol und dem mehrfachen Volumen Aether geschüttelt; die abfiltrirte Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren eine reichliche, dem angewandten Phenol ungefähr entsprechende Menge von Phenolkalium, das beim Erkalten unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrte. Dasselbe löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether; die wässrige Lösung schied auf Zusatz einer Säure eine Oelschicht von Phenol ab; die alkoholische Lösung gab mit Schwefelsäure versetzt einen Krystallbrei von schwefelsaurem Kali.

Es ist somit der Beweis geliefert, dass das Phenol bei Siedhitze kohlen-saures Kali zerlegt, bei gewöhnlicher Temperatur oder beim gelinden Erwärmen findet eine solche Zersetzung nicht statt. Andere Phenole scheinen sich wie das Phenol selbst gegen Alkalicarbonate zu verhalten. Diese mitgetheilte Thatsache selbst scheint mir von Bedeutung zu sein für die genauere Präcisirung des chemischen Characters der Verbindungen, die wir als Phenole bezeichnen.

Es möchte hier der Ort sein, Einiges beizufügen über eine Reaction, über die ich kürzlich berichtet habe, die Bildung ätherschwefelsaurer Salze von Phenolen, insofern dieselbe für alle Phenole charakteristisch zu sein scheint. Durch Einwirkung von Phenolkalium auf gepulvertes pyroschwefelsaure Kali in concentrirter wässriger Lösung entsteht phenylschwefelsaures Kalium; dieselbe Reaction ist mir bis jetzt bei allen darauf geprüften aromatischen Verbindungen gelungen, welche Phenolhydroxyle enthalten; die dabei gebildeten ätherschwefelsauren Salze lassen sich vom schwefelsauren Kali durch Weingeist oder Alkohol trennen, und werden selbst nachgewiesen durch die allen diesen Verbindungen gemeinsame leichte Spaltbarkeit in Schwefelsäure und „Phenol“ bei Einwirkung starker Mineralsäuren. Phenylschwefelsaures Kalium ist durch letztere selbst in grosser Verdünnung so leicht zersetzlich, dass Hr. Szabó dasselbe mit Erfolg als eine Reagens auf Spuren freier Salzsäure benützt hat.

Die Untersuchung über die Aetherschwefelsäuren der Phenole und ihrer Umsetzungen ist noch nicht abgeschlossen und ich möchte hier nur die Allgemeinheit der Reaction hervorheben, die ein bequemes Mittel zu geben scheint, um die Gegenwart von Phenolhydroxyl in einer Verbindung nachzuweisen.