

212. E. Baumann u. L. Brieger: Zur Kenntniss des Parakresols.

[Aus der chem. Abtheilung des physiol. Instituts in Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar von Herrn E. Baumann.)

Das Parakresol ist wie wir kürzlich zeigten¹⁾, der Hauptbestandtheil des Phenolgemenges, welches bei der Fäulniss von Eiweiss in nicht unerheblicher Menge gewonnen wird, und das bis dahin gewöhnlich als Phenol bezeichnet worden ist. Das Parakresol ist auch der vorwiegende Bestandtheil der durch Destillation von Pferdeharn mit Salzsäure gewonnenen flüchtigen Phenole, die ohne Zweifel auch im Thierkörper aus faulendem Eiweiss bez. Tyrosin²⁾ entstanden sind.

Zur quantitativen Bestimmung der auf die eine oder andere Weise gewonnenen flüchtigen Phenole hat man bisher die wässrige Lösung derselben mit Bromwasser gefällt und den über Schwefelsäure getrockneten Niederschlag gewogen und als Tribromphenol in Rechnung gestellt. In der That hatten diese Bromniederschläge bei verschiedenen Bestimmungen einen Bromgehalt gezeigt, welcher dem Tribromphenol entspricht³⁾. Um die hierin begründeten Widersprüche aufzuklären, schien es uns von Interesse, zunächst das Verhalten von reinem Parakresol (aus Paratoluidin) gegen Bromwasser festzustellen.

Bringt man zu einer wässrigen Lösung von Parakresol Bromwasser bis zur eintretenden Gelbfärbung, so entsteht eine starke Trübung, die nach einiger Zeit krystallinisch wird; im Verlauf einiger Stunden scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Niederschlag von kleinen glänzenden Blättchen ab, die rasch abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet, bei 108—110° unter Bromentwicklung schmelzen. Werden die Krystalle in einem trockenen Gefässe aufbewahrt, so sieht man nach einigen Tagen oder Wochen Bromdampf über der Substanz.

Die Analysen des frisch getrockneten Präparates deuten darauf hin, dass die zuerst gefällte Substanz schon während des Abfiltrirens theilweise zersetzt wird. Der Bromgehalt derselben wurde gefunden zu 76.2 und 76.3 pCt.; einem 4fach gebromten Kresol, $C_7H_4Br_4O$, würde ein Bromgehalt von 75.5 pCt. entsprechen.

| | Gefunden | $C_7H_4Br_4O$ |
|---|-----------|---------------|
| C | 18.8 pCt. | 19.5 pCt. |
| H | 0.8 - | 0.94 - |

Lässt man den Bromniederschlag über Nacht unter Bromwasser stehen, so nimmt der Bromgehalt des Niederschlages ab; er betrug 74.3 pCt. Brom; der Schmelzpunkt der Verbindung war unter 100° gesunken.

1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 149.

2) Brieger, ebendasselbst 2, 241. Th. Weyl, diese Berichte XII, 354.

3) Hoppe-Seyler, Analyse 4. Aufl. S. 109. Baumann, diese Ber. XI, 1891.

Bald nachdem die Krystallblättchen der Bromverbindung sich ausgeschieden haben, treten auch zahlreiche Gasbläschen an den Krystallen auf; wird die Flüssigkeit auf 30—40° erwärmt, so zeigt sich diese Gasentwicklung sehr deutlich; allmählig verwandeln sich die Blättchen in feine Krystallnadeln.

Das Gas, welches aus dem Niederschlage entwickelt wird, ist Kohlensäure; die Menge desselben wurde in einem Versuche bestimmt, bei welchem der Niederschlag 2 Tage lang auf 40—50° erwärmt wurde. 0.6023 g Parakresol wurden in 1 l Wasser gelöst und mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt; die in der Flüssigkeit gebildete Kohlensäure wurde durch einen kohlensäurefreien Luftstrom ausgetrieben und in vorgelegtem Barytwasser gesammelt; ihre Menge betrug 0.267 g, etwas mehr als der Entwicklung von 1 Mol. Kohlensäure aus 1 Mol. Parakresol (Theorie 0.254 g) entsprechen würde.

Die Krystalle im Kolben waren vollständig in haarförmige Nadeln übergegangen; ihr Schmelzpunkt lag bei 78°; zur Reinigung wurden dieselben in wenig Natronlauge gelöst und durch einen anhaltenden Kohlensäurestrom wieder gefällt. Die so gereinigte Substanz schmolz bei 89—90°.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3Br_3O$ |
|----|------------|-----------------------------|
| Br | 72.15 pCt. | 72.5 pCt. |

Das Produkt einer zweiten Darstellung schmolz bei 91° und enthält 72.4 pCt. Brom. Es kann somit nicht zweifelhaft sein, dass die in Nadeln krystallisierende Verbindung mehr oder weniger reines Tribromphenol ist (Schmp. 93°). Das Parakresol zeigt also gegen Bromwasser ein der Paroxybenzoësäure analoges Verhalten; es verdient aber hervorgehoben zu werden, dass die Umwandlung der Bromfällung aus Parakresol in Tribromphenol eine sehr allmählig und nicht glatt verlaufende Reaction ist.

Wird der Bromniederschlag aus reinem Parakresol abfiltrirt, sobald er krystallinisch geworden ist, so entspricht seine Menge keineswegs einem vollständigen Uebergang des gelösten Kresols in Tetrabromkresol, sondern man enthält eine viel geringere Ausbeute. In dem anfangs klaren Filtrat entsteht nach einiger Zeit ein neuer krystallinischer Niederschlag. Es ist daher zweckmässig, bei quantitativen Bestimmungen den Bromniederschlag 2—3 Tage bei mässiger Temperatur in einem bedeckten Gefässe stehen zu lassen.

0.1 g Parakresol gab nach Fällung mit Bromwasser und Filtriren, sobald der Niederschlag krystallinisch wurde, 0.262 g Bromfällung; eine vollständige Umwandlung des Parakresols in eine Verbindung $C_7H_4Br_4O$ würde 0.392 g Niederschlag ergeben haben; es bilden sich also bei Einwirkung des Bromwassers auf das Parakresol auch lösliche Verbindungen.

Wurde die Bromfällung von 0.1 g Parakresol mit dem Bromwasser 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so hatte derselbe das Aussehen des Tribromphenols; seine Menge betrug 0.282 g. Eine vollständige Umwandlung von 0.1 g Parakresol würde 0.306 g Tribromphenol ergeben haben.

Bei einer zweiten Bestimmung wurden 0.4 g Parakresol mit Bromwasser gefällt; der nach 3 Tagen abfiltrirte Niederschlag wog 1.0655 g. Der quantitative Uebergang des Parakresols in Tribromphenol würde 1.226 g Tribromphenol ergeben haben.

Aus dem Mitgetheilten geht nun weiter hervor, dass die bisherigen Bestimmungen des „Phenols“ aus Harn oder Eiweissfäulniss stets zu niedere Werthe ergeben haben, und dass eine genaue Bestimmung desselben durch Wägung des Bromniederschlags überhaupt nicht möglich ist. Diese Methode kann, in Ermangelung einer besseren, auch zu vergleichenden Bestimmungen nur dann benutzt werden, wenn bei der Ausführung derselben genau die gleichen Verhältnisse in Beziehung auf Temperatur und Dauer der Einwirkung des Bromwassers eingehalten werden. Die verhältnissmässig günstigsten Resultate werden erhalten, wenn man mit Bromwasser bis zur starken Gelbfärbung fällt und bei 18—20° 2—3 Tage lang stehen lässt.

213. E. Baumann und C. Preusse: Ueber Bromphenylmercaptursäure.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Institutes der Universität Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. April von Hrn. E. Baumann.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ zeigten wir, dass das Pbenol und das Benzol im Thierkörper durch Oxydation und synthetische Prozesse in sehr mannigfaltige Produkte übergeführt werden, welche bis jetzt nur zum Theil in reinem Zustande gewonnen werden konnten. Um jene Prozesse selbst und die dadurch gebildeten Produkte weiter zu verfolgen, schien es uns vortheilhaft zu ferneren Versuchen ein einfach substituirtes Benzol zu benutzen, dessen Uebergang in andere Verbindungen im Thierkörper leicht constatirt werden konnte; wir wählten zu diesem Zwecke das Brombenzol, von dem durch die Untersuchungen Steinauer's schon bekannt war, dass es im Thierkörper zum Theil in Bromphenol übergeht. Dasselbe ist wenig giftig; wir konnten es einem kräftigen Hunde in Quantitäten von 3—4 g täglich mit wenigen Unterbrechungen über $\frac{1}{2}$ Jahr lang verabreichen, ohne dass das Thier Schaden nahm.

Der nach der Brombenzolfütterung entleerte Harn der Thiere zeigte folgende Eigenschaften:

¹⁾ Pflüger's Arch. Bd. 13, 291. Zeitschr. physiol. Chem. 3, 156.