

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 Mittheilungen<sup>1)</sup> 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:

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

1) Der Gehalt an schwefelsauren Salzen ist erheblich vermindert, doch verschwinden dieselben nie ganz aus dem Harn; dagegen enthält der Harn reichliche Mengen von Bromphenolschwefelsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure zerlegt wird; das abgespaltene Bromphenol scheint vorzugsweise die Paraverbindung zu sein.

2) Dem zuvor mit Salzsäure erwärmten Harn wird durch Aether eine Substanz entzogen, die gegen Eisenchlorid in neutraler und in alkalischer Lösung und gegen Silberlösung das Verhalten des Brenzcatechins zeigte. Ihre Menge ist aber nicht so beträchtlich, dass sie in reinem Zustande gewonnen werden konnte.

3) Der frische Harn zeigt ein ausserordentlich starkes Vermögen, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links abzulenken, und reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung beim Erwärmen. Die links drehende Substanz wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt, sie wird durch Bleizuckerlösung nicht gefällt. Bei ihrer Zersetzung entsteht ein Körper von sauren Eigenschaften, der die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ablenkt, aber aus alkalischer Kupferlösung beim Erwärmen Kupferoxydul abscheidet.

4) Enthält der Harn eine schwefel-, brom- und stickstoffhaltige, organische Säure, die leicht in reinem Zustande dargestellt werden kann. Diese Säure ist in geringer Menge in dem Harn als Salz enthalten und wird daraus durch Bleizucker gefällt; der weitaus grössere Theil derselben wird erst durch verdünnte Mineralsäuren aus einer anderen Verbindung, wahrscheinlich der unter 3) genannten, abgespalten. Dieselbe wird am leichtesten rein erhalten, wenn man (unter Nichtberücksichtigung der durch Bleizucker fällbaren, meist sehr kleinen Menge der Säure) den frischen Harn mit Bleizucker fällt, das Filtrat entbleit und mit Salzsäure stark ansäuert. Beim Stehen über Nacht wird die schwer lösliche Säure schon fast in reinem Zustande abgeschieden. Sie wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in langen, farblosen Krystallnadeln gewonnen. Wir haben unsere Untersuchung vorläufig auf diesen wohlcharakterisirten Körper beschränkt, der, wie sich aus dem Folgenden ergibt, passend als Bromphenylmercaptursäure bezeichnet wird. Derselbe ist in Alkohol leicht löslich, in Aether und in kaltem Wasser fast unlöslich; er löst sich in ca. 70 Th. kochenden Wassers, noch leichter beim Erwärmen mit starken Mineralsäuren. Die Analysen führten zu der Formel  $C_{11}H_{10}BrNSO_3$ .

	Gefunden					Berechnet
C	41.4	41.2	41.5	41.6	pCt.	41.7 pCt.
H	3.1	3.3	—	2.8	-	3.2 -
Br	25.0	24.9	—	—	-	25.3 -
N	4.2	4.7	—	—	-	4.4 -
S	9.9	10.1	—	—	-	10.1 - .

Die Säure ist einbasisch, ihre Salze mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich; die Salze mit Kupfer, Silber, Blei, Quecksilber, Eisenoxyd sind unlöslich; die Verbindungen mit Baryt, Kalk, Magnesia sind in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiren beim Erkalten ihrer heissen Lösungen. Das Barytsalz  $(C_{11}H_9BrNSO_3)_2Ba + 2H_2O$  löst sich in 50 Th. kaltem und in ca. 15 Th. heissem Wasser; es verliert das Krystallwasser schon bei  $100^\circ$ .

	Gefunden			Berechnet
Ba	17.2	17.3	pCt.	17.7 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.4	4.2	-	4.4 -

Die Säure schmilzt bei  $152-153^\circ$ ; beim weiteren Erhitzen zersetzt sie sich.

Durch Einwirkung von Alkalien und Säuren wird sie in Produkte gespalten, die geeignet sind, über ihre Constitution Aufschluss zu geben.

### 1. Spaltung der Bromphenylmercaptursäure durch Kochen mit Alkalien.

Wird die Säure mit mässig verdünnter Natronlauge zum Kochen erhitzt, so wird sie in kurzer Zeit unter Entwicklung von Ammoniak vollkommen gespalten. Nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen mit dem Alkali wird die Flüssigkeit angesäuert, bis eine milchige Trübung eintritt; beim Erkalten derselben werden reichlich Krystallblättchen einer neuen Substanz abgeschieden, die nicht mehr die Eigenschaften einer Säure besitzt. Dieselbe hat einen eigenthümlichen, an Mandelkleie erinnernden Geruch; sie ist in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in kaltem Wasser; in Natronlauge löst sie sich auf, wird aber aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Sie schmilzt bei  $74^\circ$  und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; an der Luft färbt sie sich bald gelblich. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Bromphenylmercaptans  $C_6H_5BrS$ .

	Berechnet	Gefunden
C	37.6 pCt.	38.0 pCt.
H	2.6 -	2.6 -
Br	42.4 -	42.3 -
S	17.4 -	16.9 -

In seinen Eigenschaften zeigt dieser Körper vollkommene Uebereinstimmung mit den über das Parabromphenylmercaptan vorliegenden Angaben <sup>1)</sup>. Die alkoholische Lösung des Mercaptans giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, mit Kupferoxydlösung eine flockig gelbe Fällung, auch Silber- und Bleilösung bewirken gelbe Niederschläge. Beim Kochen der Bromphenylmercaptursäure mit Fehling'scher Lösung entsteht gleichfalls der gelbe Niederschlag der

<sup>1)</sup> Hübner und Alsberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 308 ff.

**Kupferfällung des Mercaptans;** diese Reaction kann daher zur Erkennung der ursprünglichen Säure benutzt werden. Quecksilberchlorid giebt beim Kochen mit der alkoholischen Lösung des Bromphenylmercaptans eine schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende, farblose Quecksilberverbindung.

In der von dem Bromphenylmercaptan abfiltrirten, sauren Lösung ist noch eine flüchtige Säure enthalten, die durch Destillation gewonnen werden kann. Ihr Silbersalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in langen, flachen Nadeln. Das einmal umkrystallisirte Salz hatte die Zusammensetzung des essigsäuren Silbers.

	Gefunden		Berechnet
C	13.9	— pCt.	14.3 pCt.
H	1.7	— -	1.7 -
Ag	64.8	64.7 -	64.7 -

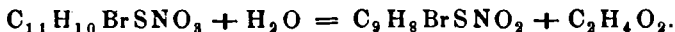
Ausser den genannten Produkten entsteht bei der Zersetzung der Phenylmercaptursäure durch Alkalien, wie es scheint, noch ein weiterer Körper, den wir aber noch nicht genügend definiren können.

## 2. Spaltung der Bromphenylmercaptursäure durch Säuren.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder mit Schwefelsäure (1 : 4 Th. Wasser) wird die Bromphenylmercaptursäure gleichfalls gespalten, aber in anderer Weise, als durch Alkalien. Es entsteht dabei neben einer flüchtigen Säure, deren Silbersalz für essigsäures Silber nahezu stimmende Werthe gab, eine stickstoffhaltige Substanz von schwach basischen Eigenschaften, die in Wasser fast unlöslich ist und aus siedendem Weingeist von circa 60 pCt. in glänzenden Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Ihre Zusammensetzung ist  $C_9H_3BrSNO_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	39.1 pCt.	39.4 pCt.
H	3.1 -	2.9 -
Br	29.4 -	29.2 -
S	12.2 -	11.7 -

Die Bildung dieser Substanz aus der Bromphenylmercaptursäure entspricht somit der Gleichung:



Beim Kochen mit Alkalien wird sie wie die ursprüngliche Säure, aber etwas langsamer, unter Ammoniakentwicklung und Bildung von Bromphenylmercaptan gespalten. Wenn wir wieder im Besitze grösserer Mengen von Material sein werden, hoffen wir auch das dritte

Spaltungsprodukt bei dieser Zersetzung ermitteln und sodann aus den vorliegenden Thatsachen die Constitutionsformel der Phenylmercaptursäure ableiten zu können.

**214. Oscar Doebner: Ueber eine Reihe homologer, in der Methyl-anilinindustrie beobachteter, tertiärer Diamine.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCIII; eingegangen am 17. April]

Für die Ermittlung der Constitution der vom Dimethylanilin abstammenden Farbstoffe erscheint es von Bedeutung, die Umwandlungen genau kennen zu lernen, welchen das Dimethylanilin bei seiner fabrikmässigen Darstellung und Verwendung unter gewissen Bedingungen unterliegt, und welche in den Nebenprodukten der Fabrikation zu Tage treten. Die Untersuchungen der HH. A. W. Hofmann und C. A. Martius <sup>1)</sup> haben bekanntlich den Nachweis geliefert, dass bei der Methylanilinfabrikation die ganze Reihe der Homologen des Dimethylanilins durch Eintritt von Methylgruppen in den Kern als Nebenprodukt auftritt und Hr. A. W. Hofmann <sup>2)</sup> hat später auf direct synthetischem Wege jene merkwürdige Atomwanderung im Molekül kennen gelehrt, welche bei einer über 300° liegenden Temperatur Schritt für Schritt die Methylgruppen aus dem Ammoniakrest des Anilins in den Kern überzuführen und so die ganze Reihe der Homologen des Anilins zu erzeugen gestattet. Neben diesen Homologen tritt indess bei der Methylanilinfabrikation unter gewissen Bedingungen noch eine Reihe krystallinischer, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtiger Diamine auf, von welchen ein Repräsentant von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{26}N_2$  im Jahre 1873 von den HH. A. W. Hofmann und C. A. Martius <sup>3)</sup> ausführlich untersucht wurde.

Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Martius verdanke ich eine Probe einer als Nebenprodukt der Malachitgrünfabrikation unter abnormen Verhältnissen beobachteten, durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten, farblosen Base, die in ihrem gesammten chemischen Verhalten eine entschiedene verwandtschaftliche Aehnlichkeit mit der oben erwähnten Base  $C_{19}H_{26}N_2$  zeigte.

Die durch öftere Krystallisation aus Alkohol gereinigte Base stellt grosse, glänzende, verästelte Blätter dar. Sie ist unlöslich in kaltem sowohl wie in heissem Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, sowie leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff löslich. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 90°. In den stärkeren Säuren

<sup>1)</sup> Hofmann und Martius, diese Berichte IV, 742.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte V, 704 und 720; VII, 526.

<sup>3)</sup> Hofmann und Martius, diese Berichte VI, 345.