

## Ueber die Aetherschwefelsäuren der Phenole.

Von E. Baumann.

Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.  
(Der Redaktion zugegangen am 7. August).

### Phenolschwefelsäure $C_6H_5-O-SO_2-OH$ .

— Das phenolschwefelsaure Kalium ist wie ich früher gezeigt habe, ein normaler Bestandtheil des Pferdeharns; in geringerer Menge kommt es im Harn vom Menschen und vom Hunde vor.

Dasselbe entsteht im Thierkörper aus dem bei der Fäulniss der Eiweisskörper im Darm abgespaltenen Phenole; zum Theil wird dasselbe vielleicht auch aus Zersetzungsprodukten pflanzlicher Nahrungsbestandtheile gebildet. Durch Einführung von Phenol in den Thierkörper kann die Menge der phenolschwefelsauren Salze im Harn so weit gesteigert werden, dass die Gesammtmenge der im Organismus vorhandenen Schwefelsäure in dieser Form ausgeschieden wird, eine noch weiter gehende Vermehrung derselben im Harn kann erzielt werden, wenn neben grösseren Mengen von Phenol gleichzeitig schwefelsaure Salze gegeben werden.

Aus dem Pferdeharn wird das phenolschwefelsaure Kalium verunreinigt mit kresolschwefelsaurem Kalium, von dem es nicht vollkommen getrennt werden kann, am besten in folgender Weise gewonnen: Eine grössere Menge Pferdeharn (50—100 Liter) werden zum Syrup eingedampft und mit 90% Alkohol aufgenommen; der wieder zum dünnen Syrup verdunstete Auszug wird mehrere Tage lang einer möglichst niederen Temperatur (am besten unter  $0^{\circ}$ ) ausgesetzt; die Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit zu einem dünnen Kristallbrei, der nach dem Absaugen durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus den dabei erhaltenen Mutterlaugen wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol

phenolschwefelsaures Kalium gewonnen, dem aber immer noch mehr oder weniger kresolschwefelsaures Kalium beigemischt ist. Bei weitem der grössere Theil der aus dem Pferdeharn gewonnenen Krystalle besteht aus dem letzteren Salze.

In vollkommen reinem Zustande wird das phenolschwefelsaure Kalium aus dem Harn von Menschen oder Hunden, welche mit Phenol behandelt wurden, erhalten: 8—10 Liter Harn von Hunden, welchen täglich mehrere gr. Phenol beigebracht wurden, werden zum Syrup verdunstet und mit 96 proc. Alkohol aufgenommen; das alkoholische Filtrat wird in der Kälte mit einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht; nach 10 Minuten wird filtrirt; die die freie Phenolschwefelsäure enthaltende Lösung wird mit Kaliumhydroxid bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt; nach dem Filtriren wird zum Syrup verdunstet, welcher in der Kälte (eventuell nach Abkühlen durch eine Kältemischung) zu einem Brei glänzender Krystallblättchen erstarrt. Dieselben werden abgesaugt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt; das so erhaltene phenolschwefelsaure Kalium ist rein.

In grösserer Menge und viel leichter als aus dem „Carbolharn“ lässt sich das phenolschwefelsaure Kalium künstlich darstellen; folgendes Verfahren hat sich hierfür als besonders vorthellhaft erwiesen:

100 Th. Phenol werden mit 60 Th. Kaliumhydroxid und 80—90 Th. Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht; nachdem die Mischung auf 60—70° erkaltet ist, werden 125 Th. fein gepulvertes Kaliumpyrosulfat allmählig zugesetzt. Nach 8—10 Stunden, während welcher Zeit die Masse unter häufigem Schütteln bei 60—70° erhalten wird, ist die Reaktion im wesentlichen beendigt. Der Inhalt des Kolbens wird nun mit siedendem Alkohol von 95% extrahirt. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei von phenolschwefelsaurem Kalium, das durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird.



Die Ausbeute beträgt 25–30% von der Menge des angewandten Phenols. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Es ist zweckmässig während der Reaktion die angegebene Temperatur von 60–70° einzuhalten; dieselbe verläuft auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber viel langsamer; erhitzt man bis zum Kochen, so findet leicht eine reichlichere Umwandlung des Pyrosulfats durch das Wasser in Bisulfat statt, welches mit dem Phenolkalium sich in neutrales Sulfat und Phenol umsetzt:



Wird die Flüssigkeit durch reichliche Bildung von Bisulfat sauer, so wird nicht nur eine weitere Bildung von aetherschwefelsauren Salze verhindert, sondern das schon gebildete wird in diesem Falle wieder zersetzt; die ganze Menge des Phenols scheidet sich dann an der Oberfläche der Masse ab. Aus diesem Grunde sind bei der angegebenen Darstellungsmethode die Verhältnisse so gewählt, dass auf zwei Mol. Phenolkalium nur ca. ein Mol. Kaliumpyrosulfat kommt; beobachtet man dieselben, so kann in der ganzen Masse niemals die saure Reaktion<sup>1)</sup> eintreten.

Das phenolschwefelsaure Kalium krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen, die trocken sich fettig anfühlen. Aus einer warm gesättigten Lösung in Weingeist von 60% wurde es in grossen wasserhellen rhombischen Tafeln erhalten. Dieselben sind von Herrn C. Bodewig gemessen und in der Zeitschrift für Krystallographie I, p. 583 ff. beschrieben worden. Es löst sich in 7 Theilen Wasser von 15°; in kaltem absoluten Alkohol löst es sich kaum, in kochendem Alkohol ist es etwas leichter löslich.

Beim Aufbewahren an feuchter Luft zersetzt es sich zuweilen nach einigen Monaten in Phenol und Kaliumbisulfat:



<sup>1)</sup> Dieselbe gibt sich zu erkennen durch einen Umschlag der grünen Farbe der alkalischen Flüssigkeit in Gelbroth.

Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es in wässriger Lösung mit einer starken Mineralsäure versetzt wird, bei Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird es in wenigen Minuten vollkommen zersetzt. Durch verdünnte Essigsäure wird diese Zersetzung bei längerem Kochen allmählig bewirkt. Das im Harn enthaltene phenolschwefelsaure Kali wird durch 1-stündiges Erwärmen des Harns mit verdünnter Essigsäure nicht zersetzt; es üben hier die gleichzeitig vorhandenen Alkalisalze einen schützenden Einfluss auf dasselbe aus. Diese Thatsache ist von Belang für die quantitative Bestimmung der Aetherschwefelsäuren im Harn.

Gegen die Fäulniss verhält sich das phenolschwefelsaure Kali sehr resistent; 1 g. des Salzes in 1 l. Wasser gelöst, wurde mit etwas Rindspankreas und einigen Tropfen kohlensauren Ammoniaks 10 Tage lang in einem verschlossenen Gefässe auf 40° erwärmt. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit vollkommen gefault; es fand sich aber kein freies Phenol in derselben; das phenolschwefelsaure Kali war vielmehr vollkommen unzersetzt geblieben.

Erhitzt man phenolschwefelsaures Kalium mit Wasser auf über 100° in geschlossenen Gefässen, so ist es nach einigen Stunden vollkommen zersetzt.

Gegen Alkalien zeigt dasselbe wie die aethylschwefelsauren Salze eine grosse Beständigkeit; durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali erfährt es keine Zersetzung, selbst beim Erhitzen auf 150° wird es von demselben nur sehr allmählig angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es gleichfalls nur sehr langsam zersetzt.

Das phenolschwefelsaure Kali kann nicht durch Erhitzen getrocknet werden; das lufttrockene Salz beginnt schon unter 100° sich zu zersetzen. Wird dasselbe aber bei Abschluss aller Feuchtigkeit in einem geschlossenen Rohre erhitzt, so erfährt es erst bei 150—160° unter Schmelzung eine vollkommene Zersetzung. Unter den Zersetzungsprodukten findet sich um so weniger Kaliumbisulfat, je vollkommener die Feuchtigkeit abgehalten war, neben diesem in geringer Menge eine roth gefärbte Substanz. Die Hauptmenge des Salzes



ist aber durch eine moleculare Umlagerung in paraphenolsulfosaures Kali übergegangen.



Das durch Umkrystallisiren gereinigte phenolsulfosaure Salz krystallisirte wasserfrei in verlängerten sechsseitigen rhombischen Tafeln. Eine Schwefelbestimmung ergab:

Gef.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{array}$
S 15,18 %	15,09 %

Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln mit 3 Moleculen Krystallwasser, das bei 170° entweicht:

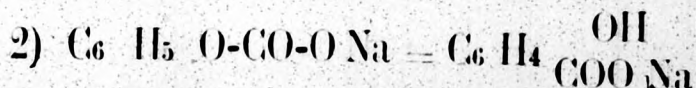
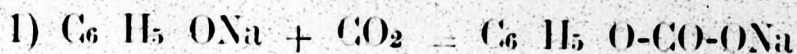
Gef.	Ber.
$\text{H}_2\text{O}$ 9,9 %	10,1 %

Die Barytbestimmung des wasserfreien Salzes ergab:

Gef.	Ber.
Ba 28,22	28,36

Als ca. 100 g. des phenolschwefelsauren Salzes durch Erhitzen in dieser Weise umgewandelt wurden, ergaben auch die letzten Mutterlaugen noch wohlausgebildete Krystalle von paraphenolsulfosaurem Kalium. Es ist daraus zu schliessen, dass neben der Paraphenolsulfosäure keine der beiden isomeren Sulfosäuren gebildet worden ist.

Die beschriebene Umlagerung von Phenolätherschwefelsäure in Phenolsulfosäure hat einige Analogien in schon bekannten Processen, bei welchen der Vorgang freilich nicht so durchsichtig erscheint, wie in dem hier vorliegenden Falle. Ein sehr nahe liegendes Beispiel einer solchen ist die von Kolbe entdeckte Bildung von Oxybenzoësäuren aus Phenolalkali und Kohlensäureanhydrid. Dieser Process verlief somit in folgenden 2 Phasen:

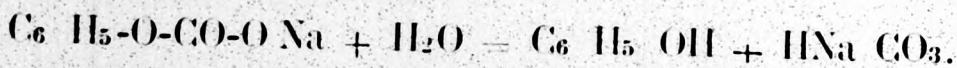


Diese Erklärungsweise der Bildung der Salicylsäure macht es ferner verständlich, wesshalb bei ihrer Darstellung immer nur ca. die Hälfte des Phenols in die Säure umgewandelt wird. Denn das durch die Umlagerung der Phenol-

kohlensäure gebildete salicylsaure Natron wirkt auf das noch vorhandene Natriumhydroxid unter Wasserabspaltung ein:

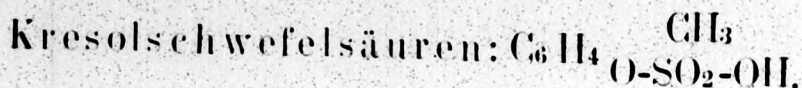


und das so gebildete Wasser zersetzt ein weiteres Molecul phenolkohlensaures Natron:



Der Versuch, das phenolkohlensaure Kalium oder Natrium selbst darzustellen, hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen.

Die freie Phenolschwefelsäure hält sich nur kurze Zeit in wässriger oder alkoholischer Lösung; sie kann deshalb im reinen Zustande nicht gewonnen werden. Das Natronsalz ist gleichfalls sehr leicht zersetzlich. Dasselbe wurde in folgender Weise dargestellt: eine gesättigte weingeistige Lösung von phenolschwefelsaurem Kali wurde in der Kälte durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure zersetzt; die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte Lösung wurde sofort mit Natriumhydroxid bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt; die das phenolschwefelsaure Natron enthaltende Flüssigkeit zersetzt sich schon beim Verdampfen auf dem Wasserbade; durch überschüssig zugesetzten Aether wird dasselbe in farblosen Nadeln gefällt, die schnell über Schwefelsäure getrocknet werden. Dasselbe nimmt begierig Feuchtigkeit auf und kann nur kurze Zeit aufbewahrt werden. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf ca. 130° findet nach einigen Stunden vollkommene Zersetzung statt; auch bei der Zersetzung des Natriumsalzes wurde Paraphenolsulfosäure erhalten, ob gleichzeitig in diesem Falle noch eine andere Phenolsulfosäure gebildet wird, hat nicht mit Bestimmtheit entschieden werden können.



Das Kaliumsalz der Parakresolschwefelsäure ist ein constant Bestandtheil des Pferdeharns und kommt wahrscheinlich auch im Harn vieler anderer Säugethiere vor; derselbe wird am besten nach der bei der Darstellung des phenolschwefelsauren Kaliums aus Pferdeharn beschriebenen Methode

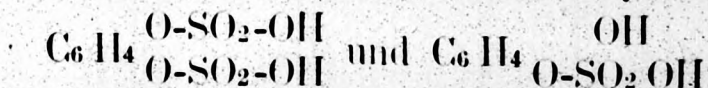


gewonnen. Dasselbe ist äusserlich kaum zu unterscheiden von letzterem Salze und zeigt gegen Wasser, Säuren und Alkalien dieselben Reaktionen wie jenes. Es ist in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich als das phenolschwefelsaure Kalium. Beim Aufbewahren zersetzt es sich rascher als das letztere. Bei der Fäulniss des Pferdeharns wird es sehr allmählig gespalten, so zwar, dass noch nach Monaten reichliche Mengen desselben in dem faulen Harn vorhanden sind.

Das aus dem aus Pferdeharn gewonnenen Salze dargestellte Kresol gibt beim Schmelzen mit Kali Paroxybenzoesäure. Der Pferdeharn enthält aber, wie Herr Dr. C. Preusse nachgewiesen hat, auch Ortho- und Meta-Kresolschwefelsäure. Das Kaliumsalz der ersteren wurde aus reinem Orthokresol durch die Reaktion mit Kaliumpyrosulfat erhalten. Es krystallisirt gleichfalls in glänzenden Blättchen und Tafeln, die in Wasser und Alkohol etwas leichter löslich sind als die Para-Verbindung. Aus dem käuflichen Kresol erhält man vorzugsweise die Para-Verbindung, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von den isomeren Verbindungen fast vollständig getrennt werden kann.

Die trockenen Kalisalze der Kresolschwefelsäuren gehen beim Erhitzen auf 140—150° in Sulfosäuren über, deren Lösungen durch Eisenchlorid tief blau gefärbt werden.

Aetherschwefelsäuren der Dioxybenzole:



Vom Resorein wurden die Kalisalze der Mono- und der Di-Aethersäure in folgender Weise dargestellt: In eine Lösung von 20 Theilen Aetzkali in 25 Theilen Wasser wurden 20 Theile Resorein eingetragen; die etwas erkaltete Mischung wird mit 45 Theilen von gepulvertem Kaliumpyrosulfat, das allmählig zugesetzt wird, mehrere Stunden lang geschüttelt; nach etwa 6 Stunden wurde die Masse auf dem Wasserbade erwärmt und mit nicht mehr als dem doppelten Volumen 90%igen Alkohols extrahirt. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt; es beginnt entweder sofort oder nach einiger Zeit eine krystallinische Abscheidung

des diätherschwefelsauren Salzes, das von den anhaftenden gefärbten Materien durch Lösen in Wasser, Fällen mit Bleizucker bis zur Entfärbung der Flüssigkeit, Entbleien des Filtrats, Eindampfen und Fällen mit Alkohol gereinigt wird. Dasselbe krystallisirt in farblosen feinen Nadeln, die wasserfrei sind, wie alle bis jetzt dargestellten Kalisalze der Aetherschwefelsäuren von Phenolen. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion, beim Eindampfen mit Essigsäure wird dieselbe nicht zersetzt, beim Erwärmen mit Salzsäure tritt vollkommene Spaltung ein in Resorcin und Schwefelsäure. Die Schwefelbestimmung ergab:

	$C_6H_4 \begin{matrix} SO_4 K \\ SO_4 K \end{matrix}$
Gef.	verlangt:
S 18,5 %	18,6 %

Von der Resorcindiätherschwefelsäure kann auch ein Barytsalz dargestellt werden; die wässrige Lösung desselben kann indessen nicht unzersetzt abgedampft werden; durch absoluten Alkohol wird aus ihr das Salz  $C_6H_4 \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \end{matrix} Ba$  in weissen Nadeln gefällt. Die Lösung desselben gibt beim Erwärmen mit Salzsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; eine gleiche Menge des letzteren entsteht, wenn das Filtrat des ersten Niederschlags mit Chlorbarium versetzt wird.

Beim Erhitzen auf  $160^\circ$  wird das Kalisalz umgewandelt in resorcinsulfosaures Salz, dessen Eigenschaften noch nicht genauer ermittelt sind.

Nach Eingabe von 2—3 g. Resorcin erscheint im Harn von Hunden das Salz einer Aetherschwefelsäure desselben, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist und mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion gibt; dieselbe ist also ohne Zweifel die Diäthersäure (vergl. Resorcimonätherschwefelsäure).

Zur Gewinnung des monätherschwefelsauren Salzes wird die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher die zuletzt beschriebene Verbindung abgeschieden worden war, mit Schwefelsäure annähernd neutralisirt, so dass dieselbe nur noch einen



geringen Ueberschuss an Alkali enthält; nach dem Abfiltriren und Eindampfen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Das so erhaltene monätherschwefelsaure Kali krystallisirt in dünnen farblosen Tafeln; aus Wasser in dicken Zwillingskrystallen, die dem asymmetrischen System angehören (Bodewig, Zeitschr. f. Krystallogr. 1, 584). Häufig sind dieselben noch verunreinigt durch das zweifach ätherschwefelsaure Salz, das erst durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol völlig abgetrennt werden kann. Die Schwefelbestimmung ergab:

Gef.:	Ber.:
S 14,3 %	14,0 %

Dieses Salz ist viel leichter zersetzlich als das zweifach äthersaure; häufig tritt die Spaltung schon ein beim Stehen der wässrigen Lösung; Erwärmen mit verdünnter Essigsäure bewirkt gleichfalls Zersetzung. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Violettfärbung, die aber nicht so intensiv ist, als die Reaktion des Resorcins selbst.

Das trockene Salz erfährt bei 150—160°, wobei es zusammensintert, vollkommene Zersetzung; der grössere Theil ist dabei übergegangen in eine Resorcinmonosulfosäure; von letzterer wurde ein im Wasser leicht lösliches Barytsalz dargestellt, das, bei 175° getrocknet, einen Barytgehalt anzeigte, welcher dem Salze der Resorcinmonosulfosäure nahe entspricht.

Die den eben beschriebenen entsprechenden Verbindungen des Brenzcatechins wurden in ganz analoger Weise erhalten, wie die des Resorcins. Das Kalisalz der Diätherschwefelsäure wurde in Form eines weissen Krystallpulvers erhalten, das in absolutem Alkohol unlöslich ist; die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

Das Kalisalz der Monätherschwefelsäure des Brenzcatechins krystallisirt nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich

sind; die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Bestimmung des Schwefels ergab:

Gef.:	OH
S 13,8 %	$C_6 H_4 SO_4 K$
	14,0 %

Vom Hydrochinon wurde nur die monätherschwefelsaure Verbindung in derselben Weise erhalten wie beim Resorcin. Das Kalisalz krystallisirt in rhombischen Tafeln (G. Bodewig l. c. p. 585.)

Gef.:	Ber.:
S 13,7 %	14,0 %

Pyrogallolmonätherschwefelsäure:  $C_6 H_3 OH$   
O-SO<sub>2</sub>-OH.

Das Kalisalz derselben wurde nach folgendem Verfahren erhalten: In eine abgekühlte Lösung von 33 Theilen Aetzkali im gleichen Gewichte Wasser werden 25 Theile Pyrogallol eingetragen; der braunschwarzen Flüssigkeit werden unter beständigem Schütteln 70 Theile fein gepulvertes Kaliumpyrosulfat zugesetzt; nach 2 — 3stündiger Digestion bei ca. 60° wird die Masse mit Schwefelsäure soweit neutralisirt, dass sie nur noch einen geringen Ueberschuss an Alkali enthält und mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols extrahirt. Das Filtrat wird mit absolutem Alkohol versetzt, so lange noch ein in Flocken sich absetzender Niederschlag entsteht. Nach nochmaligem Filtriren wird die Flüssigkeit mit absolutem Aether versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht; nach einiger Zeit findet sich in derselben eine reichliche Krystallisation farbloser Nadeln des pyrogallolmonätherschwefelsauren Kaliums:

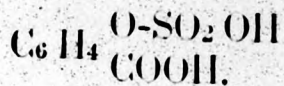
Gef.:	Ber.:
S 13,3 %	13,1 %

Das Salz ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich; durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird es in Pyrogallol und Schwefelsäure gespalten. Die wässrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid eine sattgrüne Färbung, die durch Spuren von Alkalien in eine



schön blaue, nach Zusatz von mehr Alkali in die roth-violette Farbe übergeht; vergleicht man diese Reaktionen mit denjenigen einer entsprechend verdünnten Lösung von reinem Brenzcatechin, so ist ein Unterschied der ersteren von letzteren nicht wahrnehmbar. Da das Verhalten des Brenzcatechins gegen Eisenchlorid, wie F. Tiemann wiederholt gezeigt hat, mit grosser Regelmässigkeit bei denjenigen Derivaten desselben, welche die beiden Hydroxylgruppen intakt enthalten, und mit nur geringen Unterschieden der Nuancirung wiedergefunden wird, so darf es als wahrscheinlich gelten, dass auch die oben beschriebene Verbindung die beiden intakten Hydroxylgruppen in der Stellung 1,2 enthält.

Aetherschwefelsäuren der Oxybenzoesäuren:



Die Darstellung derselben gelingt im Allgemeinen durch dieselbe Reaction, welche die Aetherschwefelsäuren der einfachen Phenole liefert.

10 Theile Salicylsäure wurden mit 8 Theilen Aetzkali in ca. 20 Theilen Wasser gelöst; unter schwachem Erwärmen und beständigem Schütteln wurden 17 Theile gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium allmählig zugesetzt. Nach einigen Stunden wurde die Masse mit dem doppelten Volum Alkohol von 90 % heiss extrahirt; das Filtrat, mit dem gleichen Volumen Aether gemischt, gibt eine Abscheidung einer dicken Flüssigkeit, welche das ätherschwefelsaure Kaliumsalz enthält; dieselbe wird in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt und mit absolutem Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt; nach einiger Zeit krystallisirt das salicylsäure-ätherschwefelsaure Kalium in fast farblosen Spiessen.

Die Schwefelbestimmung ergab:

	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{K} \\ \text{COOK} \end{array}$
Gef.:	Verl.:
S 11,2 %	10,9 %

Das Salz ist luftbeständig, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich; die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch Säuren wird dieselbe überaus leicht zerlegt; nicht nur Salzsäure, sondern schon verdünnte Essigsäure bewirkt diese Zersetzung, in der Kälte nach einiger Zeit, schnell beim Erwärmen. Lässt man die mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzte Lösung einige Zeit stehen, so stellt sich allmählig die Farbe der Salicylsäurereaktion ein. Normaler, sauer reagirender Harn bewirkt dieselbe Zersetzung bei Blutttemperatur nach einiger Zeit: menschlicher Harn, der soeben mit salicylsäureätherschwefelsaurem Kalium versetzt wurde, gibt an Aether keine Salicylsäure ab; lässt man die Mischung aber über Nacht bei 40° stehen, so werden beim Schütteln derselben mit Aether geringe Mengen Salicylsäure aufgenommen, die von der Spaltung des ätherschwefelsauren Salzes herrühren.

Die besonders leichte Zersetzlichkeit dieser Verbindung konnte vielleicht die Ursache sein, wesshalb Herter und ich bei der Untersuchung des Verhaltens der Salicylsäure im Organismus keine Aetherschwefelsäurebildung haben constatiren können. War dieselbe in dem nach der früher von mir angegebenen Methode untersuchten Harn ursprünglich vorhanden, so konnte sie schon beim Erwärmen des mit Chlorbarium und Essigsäure versetzten Harns gespalten worden sein, so dass sie sich dem Nachweise entzog. Ich hielt es deshalb für geboten, den Salicylsäureversuch unter Bedingungen, welche die Möglichkeit der Zersetzung der Aetherschwefelsäure ausschlossen, zu wiederholen.

Ein Kaninchen, dessen Harn in 50 cem.

0,338 g. BaSO<sub>4</sub> aus Sulfaten (A) und

0,0235 g. BaSO<sub>4</sub> aus Aetherschwefelsäure (B)

$\frac{A}{B} = 14,7$  gegeben hatte, erhielt 2,5 g. Salicylsäure; die Bestimmung der Schwefelsäuren im Harn der nächsten 24 Stunden wurde in folgender Weise ausgeführt: der alkalische Harn wurde mit Chlorbarium versetzt, so lange Niederschlag entstand; derselbe wurde nach dem Absitzen durch Decan-



fieren mit Wasser und zuletzt mit Salzsäure gewaschen; etwa vorhandene Salicylätherschwefelsäure wurde auf diese Weise von den schwefelsauren Salzen sicher getrennt. Der nach der Salicylsäureeingabe entleerte Harn ergab in 50 ccm.

0,193 g. BaSO<sub>4</sub> aus Sulfaten = A

0,015 g. BaSO<sub>4</sub> aus Aetherschwefelsäuren = B

$$\frac{A}{B} = 12,8.$$

Die Aenderung des Verhältnisses  $\frac{A}{B}$  fällt innerhalb der normalen täglichen Schwankungen; dieses Resultat bestätigt somit die früheren Angaben von E. Herter und mir, dass der Kaninchenharn nach Salicylsäure keine Aetherschwefelsäure der letzteren enthält.

Das salicylätherschwefelsaure Kalium zersetzt sich noch nicht beim Erhitzen auf 150°; zwischen 180 und 190° tritt allmählig vollkommene Zersetzung ein, durch welche Salicylid und andere anhydridartige Verbindungen der Salicylsäure neben schwefelsaurem Kalium gebildet werden:



Bringt man die erhitzte Masse in Wasser, so bleibt ein amorpher Körper ungelöst; durch kochenden Alkohol wird das Salicylid aufgenommen, das beim Erkalten in Krystallwarzen sich abscheidet, die durch Kochen mit Wasser nicht verändert werden, beim Erhitzen mit Alkalien in Salicylsäure übergehen. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde niedriger gefunden als der des reinen Salicylids, ohne Zweifel in Folge Beimengung anderer Anhydride der Salicylsäure.

Die Aetherschwefelsäure der Methoxybenzoësäure findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach Eingabe von Methoxybenzoësäure <sup>1)</sup>; künstlich wird das Kaliumsalz derselben in der gleichen Weise gewonnen wie die Salicylsäureverbindung. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es nach Zusatz von Aether in farblosen Nadeln, die an feuchter Luft zerfließen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab:

<sup>1)</sup> Baumann u. Herter, diese Zeitschr. I, p. 244.

Gef.:	Ber.:
S 10,96 %	10,90 %

Dasselbe wird durch verdünnte Säuren nicht so leicht zersetzt als die Salicylsäureverbindung, zerfällt aber vollständig beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Das trockene Salz kann ohne Zersetzung bis auf 200° erhitzt werden; bei 220—225° schmilzt es unter Zersetzung, indem schwefelsaures Kali gebildet wird und eine harzige in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz, die eine dem Salicylid entsprechende Verbindung zu sein scheint; durch Kochen mit alkoholischem Kali wird dieselbe wieder in Oxybenzoësäure zurückverwandelt.

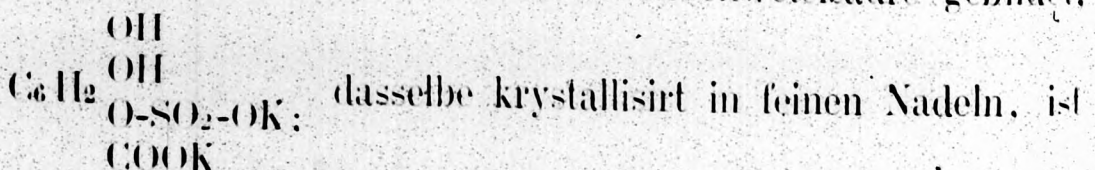
Das Kaliumsalz der Paroxybenzoësäure — Schwefelsäure wird wie die isomeren Verbindungen dargestellt; nach Beendigung der Einwirkung des pyroschwefelsauren Kaliums auf die alkalische Lösung der Paroxybenzoësäure wird die Masse mit so viel kochendem Alkohol, als hinreicht, um das schwefelsaure Kali völlig abzuschneiden extrahirt; aus dem Filtrate krystallisirt beim Erkalten oder nach Zusatz von absolutem Alkohol die Paroxybenzoësäure-Verbindung in glänzenden Blättchen und Tafeln.

Gef.:	Ber.:
S 11,1 %	10,9 %

Dieselbe kann ohne Zersetzung über 200° erhitzt werden; erst über 250° tritt Zersetzung ein unter Bildung von schwefelsaurem Kalium und gelber, in Wasser unlöslicher amorpher Substanzen, die anhydridartige Verbindungen der Paroxybenzoësäure zu sein scheinen.

Die in den Thierkörper eingeführte Paroxybenzoësäure erscheint im Harn zum Theil als Alkalisalz der Aetherschwefelsäure derselben.

Bei der Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf eine concentrirte alkalische Lösung von Gallussäure wird zunächst das Kalisalz einer Monätherschwefelsäure gebildet,



<sup>1)</sup> Baumann u. Herter, loc. cit.



in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich; die Schwefelbestimmung ergab:

	Gef.:	Ber.:
S	9,6 %	9,8 %

Die wässrige Lösung zeigt gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten, wie das pyrogallohmonätherschwefelsaure Kalium, mit dem Unterschiede, dass die in der neutralen Lösung durch Eisenchlorid bewirkte Färbung blaugrün erscheint, wie bei Protocatechusäurelösungen. Auch bei dieser Verbindung sind somit die beiden intakten Hydroxylgruppen wahrscheinlich in der 1,2 Stellung.