

## Zur Kenntniss der gepaarten Schwefelsäuren.

Von

**Dr. A. Kossel.**

(Der Redaktion zugegangen am 14. Februar 1883).

Bei der Darstellung der Chinäthonsäure<sup>1)</sup> aus dem Harn von Hunden, denen Phenetol in grösseren Dosen (ca. 8 gr.) beigebracht war, wurde das Auftreten eines schön krystallisirenden, schwer löslichen Barytsalzes beobachtet. Nach mehrfachen Versuchen zur Darstellung dieser Substanz erwies sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste.

Der Harn wurde unmittelbar, nachdem er vom Thier gelassen war, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, zum Syrup eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen war die ganze Masse von Krystallen durchsetzt. Die Krystalle wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, abgepresst, in siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten schied sich die Verbindung wiederum grösstentheils aus.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gelang es, die Krystalle in rein weisser Farbe zu erhalten. Beim langsamen Erkalten bildeten sich Rosetten von einem Centimeter Durchmesser. Die so erhaltene Substanz wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure allmählig unter Bildung von schwefelsaurem Baryt zersetzt; es fällt nach fortgesetztem Sieden die ganze Menge des Baryts und der Schwefelsäure aus, folglich muss die ursprüngliche Substanz für je 1 Atom Baryum

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. IV, S. 296.

1 Molekül Schwefelsäure liefern<sup>1)</sup>. Zugleich tritt hierbei intensiver Geruch nach Phenol und Ausscheidung eines sublimirbaren blauen Farbstoffs (Indigo?) ein.

Bei fortgesetzter Einwirkung der siedenden Salzsäure verschwindet die Blaufärbung, die Flüssigkeit wird braun und erhält jetzt die Fähigkeit alkalische Kupferlösung zu reduciren.

Alle Versuche, aus diesem Barytsalz eine freie Säure oder durch Doppelzersetzung andere Salze herzustellen, schlugen fehl.

Das zur Elementaranalyse benutzte Präparat wurde bei 110° getrocknet. Dasselbe enthielt eine sehr geringe Quantität Stickstoff, für eine Bestimmung reichte die Menge der Substanz nicht aus. In einem anderen Präparat, welches ebenso dargestellt war, betrug der Stickstoffgehalt (volumetrisch bestimmt):

- 1) 0,98%,
- 2) 0,80%.

Die Analysen des Barytsalzes lieferten folgende Werthe<sup>2)</sup>:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	36,66	36,54	36,42	—	—
H	3,97	3,80	3,90	—	—
Ba	20,05	19,3	19,44	20,2	19,5
S	4,7	—	—	—	4,5

	Mittel:	Berechnet für: C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>14</sub> SBa
C	36,52	36,53
H	3,89	3,65
Ba	19,7	20,8
S	4,6	4,9

<sup>1)</sup> Die Abspaltung der Schwefelsäure wird durch die Gegenwart überschüssigen Chlorbaryums bedeutend beschleunigt.

<sup>2)</sup> Baryum und Schwefel waren in Analyse I, II, III aus dem nach der Verbrennung zurückbleibenden BaSO<sub>4</sub> berechnet.

In Analyse IV. war der Baryt direct durch Schwefelsäure ausgefällt.

Analyse V. gibt die Menge des Schwefels und Baryums, welche bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure als BaSO<sub>4</sub> ausfiel.

Da die Vermuthung nahe lag, dass der Stickstoffgehalt nur durch eine Beimengung bedingt sei, so wurde eine weitere Reinigung auf folgendem Wege versucht:

Die Rohsubstanz, einmal umkrystallisirt, wurde durch vorsichtigen Zusatz von schwefelsaurem Kali in wässriger Lösung in das Kalisalz verwandelt, die vom schwefelsauren Baryt befreite Lösung eingedampft und mit Alkohol versetzt. Es krystallisirte eine Substanz aus, die sich bei näherer Untersuchung als chinäthonsaures Kali erwies. Die alkoholische Lösung wurde jetzt mit neutralem Bleiacetat gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, dann unter Zusatz von kohlensaurem Baryt eingedampft. Nachdem der grössere Theil des Alkohols verjagt war, schieden sich aus der erkalteten Flüssigkeit Krystalle aus, welche zusammen mit dem kohlensaurem Baryt abfiltrirt wurden. Der Filterrückstand wurde mit heissem Wasser extrahirt, aus dem heiss filtrirten Extrakt krystallisirte ein stickstofffreies Barytsalz, das folgende Zusammensetzung zeigte:

	I.	II.	Mittel	Berechnet für: C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>14</sub> SBa
C	37,8	37,4	37,6	37,5
H	3,7	3,7	3,7	3,9
Ba	20,6	19,4	20,0	20,2
S	4,8	4,5	4,65	4,8

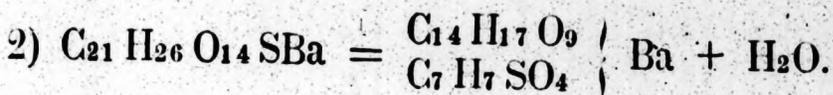
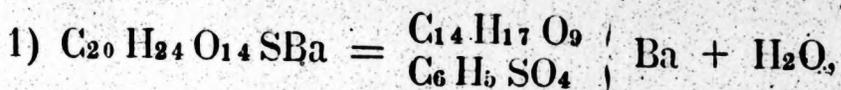
Bei der zuletzt erwähnten Darstellung war es auffallend, dass nur eine äusserst geringe Quantität des gereinigten Barytsalzes aus einer beträchtlichen Menge des Rohprodukts zu erhalten war, dass ferner daneben eine bedeutende Menge Chinäthonsäure aus dem beschriebenen Salz gewonnen wurde (das Barytsalz der Chinäthonsäure ist in Wasser leicht löslich). Es zeigte sich bei weiterer Untersuchung, dass die aus dem Barytsalz dargestellten Kaliverbindung durch Alkohol fast vollständig zerlegt wird in chinäthonsaures Kali einerseits und in das Kalisalz gepaarter Schwefelsäure andererseits, ersteres in Alkohol schwer löslich, letzteres leicht löslich.

Das chinäthonsaure Kali zeigte alle früher beschriebenen

Eigenschaften, eine Kaliumbestimmung des aus Wasser schön krystallisirenden Salzes ergab:

	Berechnet für:
Gefunden:	$C_{14} H_{17} O_9 K$
10,76%	10,62%.

Dass im vorliegenden Fall die Bildung eines schwer löslichen Barytdoppelsalzes vorlag, war vollkommen sichergestellt, als es gelang, aus den beiden durch Alkohol getrennten Componenten unter Zusatz von Chlorbaryum die ursprüngliche Verbindung herzustellen. Die oben angenommenen Formeln dürften hiernach in folgender Weise aufzulösen sein.



Die zuerst analysirte Verbindung steht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Formel  $C_{20} H_{24} O_{14} SBa$  sehr nahe, war trotzdem nicht völlig rein, wahrscheinlich besteht sie aus mehreren durch Krystallisation nicht trennbaren Doppelsalzen. Das zweite Präparat hat die Zusammensetzung eines Doppelsalzes von chinäthonsaurem und kresolschwefelsaurem Baryt, der sichere Nachweis des Kresols konnte wegen der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz nicht geführt werden.

Es lag nicht im Plane meiner Untersuchung die Natur und Herkunft der gepaarten Schwefelsäuren in dem vorliegenden Falle aufzuklären. Der grössere Theil derselben wird aus einer Umwandlung des Phenetols hervorgehen, für die Kresolschwefelsäure ist ein anderer Ursprung zu suchen.

Das Hauptinteresse der vorliegenden Thatsachen ist unabhängig von der Frage, ob die aufgestellten Formeln genau richtig sind, es liegt in der Möglichkeit, gepaarte Schwefelsäuren einerseits, Glycuronsäuren andererseits mittelst des beschriebenen Doppelsalzes aus dem Harn zu isoliren.

Man darf ferner wohl erwarten, dass die besprochene Erscheinung nicht ohne Analogien dasteht. -- Es gelingt

leicht durch Zusatz des nach Baumann's Verfahren synthetisch dargestellten phenolschwefelsauren Kalis die Chinäthonsäure aus neutraler wässeriger Lösung bei Gegenwart von Chlorbaryum grösstentheils auszufällen. Der Niederschlag kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Bei 110° getrocknet zeigt derselbe folgende Zusammensetzung.

	Berechnet für:			
	I.	II.	III.	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>14</sub> SBa
C	36,65	36,33	—	36,53
H	3,90	3,62	—	3,65
Ba	—	—	21,2	20,8

Ein Doppelsalz von ähnlichen Eigenschaften wurde aus chinäthonsaurem und kresolschwefelsaurem Baryt dargestellt.

Aus den mitgetheilten Befunden geht ferner hervor, dass es rathsam ist, die Ausfällung der gepaarten Schwefelsäure behufs quantitativer Bestimmung nach Baumann's<sup>1)</sup> Methode, stets in saurer, nicht, wie Salkowski<sup>2)</sup> vorgeschlagen hat, in alkalischer Lösung vorzunehmen, da in letzterem Falle bei Gegenwart gepaarter Glycuronsäuren ein Verlust durch Bildung des schwerlöslichen Doppelsalzes möglich ist.

Strassburg i. E., Physiologisch-chemisches  
Institut.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. I, S. 71.

<sup>2)</sup> Virchow's Archiv, Bd. 79, S. 551.