

## Mittheilungen

aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

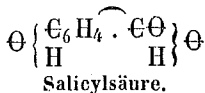
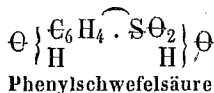
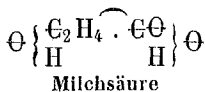
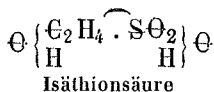
(Juli 1867.)

### I. Ueber die Constitution der Phenylschwefelsäure.

Von

Prof. Städeler.

Die Phenylschwefelsäure:  $C_6H_6SO_4$  entsteht auf gleiche Weise aus dem Phenol, wie die Aethylschwefelsäure aus dem Weingeist, und man nimmt desshalb an, dass beide Körper gleiche Constitution besitzen, obwohl die Eigenschaften des Phenols und des Weingeists einerseits, und die der Aethylschwefelsäure und der Phenylschwefelsäure andererseits sehr wenig Uebereinstimmung zeigen. Viel wahrscheinlicher war es für mich, dass die Phenylschwefelsäure der Isäthionsäure entsprechend zusammengesetzt sei, und dass sie in demselben Verhältniss zur Salicylsäure stehe, wie die Isäthionsäure zur Milchsäure:

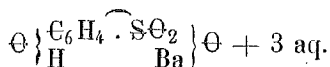


Schon die grosse Beständigkeit der Phenylschwefelsäure und ihrer Salze, so wie das völlig gleiche Verhalten der Phenylschwefelsäure und der Salicylsäure gegen Eisenchlorid sprachen für das angedeutete Verhältniss. Im Uebrigen war meine Ansicht leicht experimentell zu prüfen. Steht die Phenylschwefelsäure der Salicylsäure in der That so nahe, wie es die Formeln ausdrücken, haben wir sie als eine Salicylsäure anzusehen, in welcher das Carboxyl durch Sulfuryl vertreten ist, so muss die Phenylschwefelsäure 1) auf gleiche Weise aus Phenol und Schwefelsäureanhydrid sich bilden lassen, wie die Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäureanhydrid, 2) müssen durch Substitution von 2 Wasserstoffatomen Salze mit 2 At. Base darstellbar sein, und 3) muss sie in eine der Sulfosalicylsäure entsprechend zusammengesetzte Disulfonsäure verwandelt werden können.

Ich liess zunächst von Herrn Klunge, der mir bei der vorliegenden Arbeit sehr wesentliche Hülfe geleistet hat, eine grössere Quantität phenylschwefelsauren Baryt darstellen. Farbloses krystallinisches Phenol wurde mit dem  $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht concentr. Schwefelsäure vermischt und geschüttelt, bis keine freiwillige Erhitzung mehr wahrgenommen wurde, dann 12 Stunden bei Seite gestellt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Der Krystallbrei wurde durch Pressen von der etwas alkalisch reagirenden Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Salz schoss jetzt in Drusen von durchschnittlich 1" Durchmesser an, die aus einem Gewebe von langen haar-

feinen Nadeln bestanden, völlig neutral reagierten und  $2\frac{1}{4}$  Thl. Wasser von  $15^\circ$  zur Lösung bedurften. Die Lösung wurde selbst bei grösster Verdünnung durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt, genau so, wie die Lösung der Salicylsäure und ihrer Salze.

Der phenylschwefelsaure Baryt enthält ursprünglich 5 Aeq. Wasser, aber er verwittert äusserst rasch, und man findet diesen Wassergehalt annähernd nur dann, wenn man grosse Drusen zur Analyse benutzt, und diese zuvor von der verwitterten Kruste befreit. (Gefunden 14, 14,55 und 14,84 statt 15,71 Proc. Wasser.) Untersucht man die verwitterten Krusten oder lässt man kleinere Drusen einige Zeit an der Luft liegen, so stimmen die analytischen Resultate mit Laurent's Beobachtungen überein. Die Formel:



verlangt 25,51 Proc. Barium und 10,06 Proc. Wasser. Gefunden wurden 25,49 Proc. Barium und 10,04, 10,07 Proc. Wasser.

Lässt man das zerriebene Salz sehr lange an der Luft liegen, so schreitet die Verwitterung noch weiter fort. In einem solchen Falle wurden nur 8,48 Proc. Wasser gefunden. Stellt man das zerriebene Salz über Schwefelsäure, so entweicht das Wasser ziemlich bald fast vollständig.

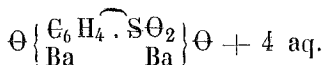
Nachdem ich mich durch die vorstehenden Versuche mit den Eigenschaften des phenylschwefelsauren Baryts näher bekannt gemacht hatte, liess ich Schwefelsäureanhydrid auf Phenol einwirken. Bei einer so

starken Säure schien mir die Mitwirkung von Natrium überflüssig zu sein. In einem mit Wasser abgekühlten Kolben, welcher krystallinisches Phenol enthielt, wurden so lange die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid geleitet, bis die Krystalle zu einem farblosen Syrup zerflossen waren. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen des verschlossenen Kolbens wurde mit Wasser verdünnt und die milchige nach Phenol riechende Flüssigkeit mit kohlen saurem Baryt gesättigt. Das klare Filtrat lieferte beim Verdunsten einen Krystallbrei, der deutlich nach Phenol roch und durch eine anhängende Barytverbindung des Phenols, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, stark alkalisch reagirte. Zur Reinigung wurde die Krystallmasse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann das frei gewordene Phenol durch Erhitzen entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Es schossen jetzt dieselben aus zarten Nadeln bestehenden Drusen an, wie man sie bei der gewöhnlichen Darstellung des phenylschwefelsauren Baryts erhält. Die Krystalle reagirten vollkommen neutral, gaben mit Eisenchlorid ein prachtvolles Violet, und enthielten im lufttrocknen Zustande 10,15 Proc. Wasser und 25,39 u. 25,46 Proc. Barium.

Aus der Analyse und allen Eigenschaften der erhaltenen Verbindung geht hervor, dass das Phenol durch Schwefelsäureanhydrid und durch Schwefelsäurehydrat in dieselbe Säure übergeführt wird, in Phenylschwefelsäure. Zwei isomere Säuren, wie man sie aus dem Weingeist durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder Anhydrid erhält, existiren vom

Phenol nicht, wenigstens erhält man sie nicht bei dem von mir eingeschlagenen Verfahren.

Ich versuchte nun eine Verbindung der Phenylschwefelsäure mit 2 At. Barium<sup>1)</sup> darzustellen, indem ich genau so verfuhr, wie Piria zur Darstellung des sog. neutralen salicylsauren Baryts. Ich vermischte eine warme concentrirte Lösung des gewöhnlichen Barytsalzes mit einer heiss gesättigten Barytlösung, worauf sich sofort ein schwerer, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag abschied, der nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt und mit kohlenstoffreiem Wasser gewaschen wurde. Die Verbindung war sehr schwer löslich und reagirte stark alkalisch. Sie war dem neutralen salicylsauren Baryt entsprechend zusammengesetzt und enthielt auch dieselbe Menge Wasser:



Die Formel verlangt 39,71 Proc. Barium, gefunden wurden 39,79 Proc. Von dem Krystallwasser entwichen 3 Aeq. (berechnet 7,83, gefunden 7,34 Proc.) bei 150°. Das vierte Aequivalent wird sehr hartnäckig zurückgehalten. Der ganze Krystallwassergehalt beträgt 10,43 Proc. Die Gewichtsabnahme bei 225° betrug 9,76 Proc.

Vermischt man die Lösung des Salzes mit Eisenchlorid, so tritt ebenfalls violette Färbung ein, aber weniger schön, und allmähig scheidet sich etwas Eisenoxyd ab.

<sup>1)</sup> Ba = 68,5.

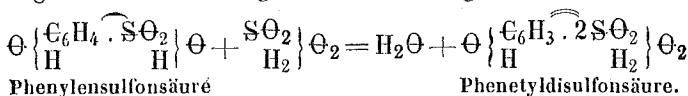
Dieses Salz spricht entschieden gegen die bisher für die Phenylschwefelsäure angenommene Formel:  $\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{S}\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta_2$ . Wäre diese Formel richtig, so könnte ein Salz von der gefundenen Zusammensetzung nicht existiren.

Die Phenylschwefelsäure, oder besser Phenylensulfonsäure, enthält offenbar, ebenso wie die Salicylsäure (Phenylencarbonsäure), 2 Hydroxylatome, von denen das eine mit Sulfuryl, das andere mit Phenylen verbunden ist. Dem entsprechend reagiren die Salze mit 1 At. Base neutral, die mit 2 At. Base alkalisch.

Es konnte jetzt keinem Zweifel mehr unterliegen, dass sich auch eine der Sulfosalicylsäure entsprechende Disulfonsäure werde darstellen lassen. Diese Säure entsteht in der That sehr leicht. Man braucht nur Phenylensulfonsäure oder ihr Barytsalz mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, dann mit Wasser zu verdünnen und mit kohlensaurem Baryt zu sättigen, so schießt beim Verdampfen das Barytsalz der neuen Säure an. Vom phenylensulfonsauren Baryt unterscheidet sich dieses Salz schon durch seine Form, seine geringere Löslichkeit (es bedarf bei 15° 5,1 Thl. Wasser zur Lösung), und sein Verhalten gegen Eisenchlorid, wodurch es nicht violett sondern rubinroth gefärbt wird. Ich nenne diese Säure Phenetyldisulfonsäure, da sie das vom Benzol abstammende trivalente Radikal Phenetyl<sup>1)</sup> enthält, das mit zwei

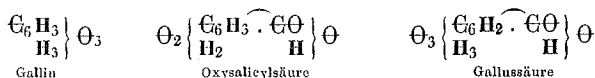
<sup>1)</sup> Benzol:  $\text{C}_6\text{H}_6^\circ$ , Phenyl:  $\text{C}_6\text{H}_5'$ , Phenylen:  $\text{C}_6\text{H}_4''$ , Phenetyl:  $\text{C}_6\text{H}_3'''$ , Phenetylen:  $\text{C}_6\text{H}_2''''$ . — Das Phenetyl ist das Radikal der sog. Pyrogallussäure, für die der Name Gallin passender sein dürfte; mit einer Valenz an Carbonyl gebunden, bildet es das Ra-

seiner Valenzen an zwei Sulfurylatome gebunden ist. Die Bildung der Säure aus der Phenylsulfonsäure ergibt sich aus folgender Gleichung:



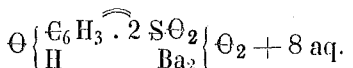
Um die Säure in grösserer Menge darzustellen, habe ich Phenol mit dem 10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt, und die Mischung einige Stunden auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit über freiem Feuer auf etwa 200° erhitzt. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Der phenetyldisulfonsaure Baryt schoss dann in kurzen dicken Prismen an, die gewöhnlich zu Drusen oder Krusten verwachsen waren, und durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden konnten. Am schönsten erhielt ich das Salz, als ich aus den neutral reagirenden Krystallen ein saures Salz darzustellen versuchte, indem ich die zerriebenen Krystalle unter Erwärmen in soviel Normalschwefelsäure löste, als zur Bindung der Hälfte des Baryts erforderlich war. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte das neutral reagirende Salz in grossen glas- und perlmutterglänzenden oblongen Tafeln mit zugeschärften Rändern, welche als Combination der vorherrschenden Längsflächen mit einem orthorhom-

dikal der Oxysalicylsäure. Die Carbonylverbindung des Phenetylens ist das Radikal der Gallussäure:



bischen Prisma von nahe  $120^\circ$  und mit einem stumpfen Längsdoma angesehen werden können, woran auch noch die Basisflächen vorkommen. — Ein saures Barytsalz scheint nicht zu existiren; als die Krystallisation des neutral reagirenden Salzes beendigt war, blieb fast reine Phenetyldisulfonsäure zurück.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel:



Sie verlangt 29,72 Proc. Barium, 13,88 Schwefel und 15,62 Wasser. Im Mittel von vier sehr nahe übereinstimmenden Analysen (Salze von verschiedener Darstellung) wurden 29,65 Proc. Barium, 13,93 Schwefel und 15,45 Wasser gefunden. Zur Austreibung des ganzen Wassergehaltes musste auf  $225^\circ$  erhitzt werden. Zwischen  $100$  und  $120^\circ$  entweichen 7 Aeq. Wasser.

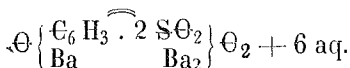
Kocht man eine Lösung des phenetyldisulfonsauren Baryts mit kohlensaurem Baryt, so wird Baryt aufgenommen und man erhält ein alkalisch reagirendes Filtrat. Etwas von diesem alkalischen Salze bildet sich auch schon beim Sättigen der erhitzten Mischung von Phenol und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und in Folge dessen pflegen die vom phenetyldisulfonsauren Baryt getrennten Mutterlaugen stets alkalisch zu reagiren.

Dampft man diese Laugen auf ein kleines Volumen ein, so erhält man eine sehr unansehnliche Krystallisation, und in einem Falle hatte sich soviel von dem alkalisch reagirenden Salze gebildet, dass es mir gelang, dasselbe zu isoliren. Die Salzmasse



wurde durch Pressen von der Mutterlauge befreit und der Rückstand wiederholt mit wenig Wasser behandelt. In die Lösung ging hauptsächlich neutraler phenetyldisulfonsaurer Baryt, und es blieb ein pulverförmiges Salz zurück, das auch in siedendem Wasser schwer löslich war, stark alkalisch reagirte, und durch Eisenchlorid auf gleiche Weise gefärbt wurde, wie das neutral reagirende Salz.

Aus der Analyse ergab sich, dass in dem pulverförmigen Salze auch das dritte Wasserstoffatom der Phenetyldisulfonsäure durch Barium vertreten war. Die Zusammensetzung der lufttrocknen Verbindung entsprach der Formel:



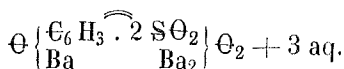
Sie verlangt 40,34 Proc. Barium, 12,56 Schwefel und 10,60 Wasser. Gefunden wurden 40,40 Proc. Barium (Mittel von 2 Bestimmungen) und 12,48 Proc. Schwefel. Bei 170° verliert das Salz 4 Aeq. Wasser (berechnet 7,07, gefunden 7,03 Proc.), und es bleibt ein Salz mit 2 Aeq. Wasser zurück, das nur schwierig den ganzen Wassergehalt verliert. Bei 225° betrug die Gewichtsabnahme 9,73 statt 10,60 Proc.

Die auffallende Erscheinung, dass dieses schwerlösliche Salz in die Mutterlauge übergeht, erklärt sich daraus, dass dasselbe in ansehnlicher Menge von dem neutralen Salz gelöst wird. Ob dabei eine Verbindung von bestimmten Aequivalentverhältniss entsteht, habe ich nicht untersucht.

Ein anderer Weg zur Darstellung des Salzes besteht darin, dass man eine heisse concentrirte Lö-

sung des neutralen phenetyldisulfonsauren Baryts mit einer heiss gesättigten Barytlösung vermischt. Das sich alsbald abscheidende undeutlich krystallinische Salz enthält aber nur 3 Aeq. Krystallwasser, von denen 2 Aeq. ebenfalls bei 170° zurückgehalten werden.

Das lufttrockene Salz enthielt im Mittel von 2 Bestimmungen 42,63 Proc. Barium und verlor bei 170° 1,9 Proc. Wasser. Nach der Formel:



muss es 42,5 Proc. Barium enthalten und bei 170° mussten 1,86 Proc. Wasser entweichen.

Die freie Phenetyldisulfonsäure habe ich aus dem lufttrocknen neutralen Barytsalz durch Zersetzen mit der berechneten Menge Normalschwefelsäure dargestellt. Lässt man das Filtrat an der Luft verdunsten, so erhält man einen dünnflüssigen Syrup, der über Schwefelsäure rasch an Consistenz zunimmt, worauf die Krystallisation genau so beginnt, wie Mendius die Krystallisation der Sulfosalicylsäure beschreibt. Es bilden sich lange farblose seideglänzende Nadeln, die sehr regelmässig von einem gemeinsamen Mittelpunkt auslaufen. Nach wenigen Tagen verschwindet der Syrup vollständig und das Ganze ist in eine harte weisse Krystallmasse verwandelt.

Die Phenetyldisulfonsäure ist in hohem Grade hygroskopisch, sie zerfliesst sofort an der Luft, und eignet sich deshalb nicht für die Analyse. Von absolutem Weingeist wird sie reichlich, aber etwas langsam gelöst, in absolutem Aether ist sie unlöslich.

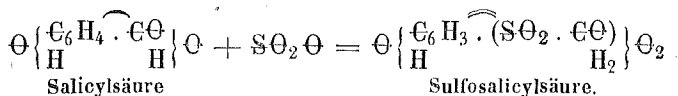
Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid dieselbe rubinrothe Färbung wie das Barytsalz, während die weingeistige Lösung violett gefärbt wird, genau so wie die Lösung der Phenylsulfonsäure, und die Farbe bleibt dieselbe auf Zusatz von Wasser. Ich muss es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob durch Einwirkung des Weingeistes eine Reduction zu Phenylsulfonsäure stattfindet, es wäre diess sehr merkwürdig, da die Phenetyldisulfonsäure ebenso wie die Phenylsulfonsäure mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich zu zersetzen.

Die Phenetyldisulfonsäure ist dieselbe Säure, die soeben Weinhold im Juliheft der „Annalen der Chemie“ unter dem Namen Oxyphenylendisulfonsäure:  $2 \text{HO} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_4 \text{O}_2) \left[ \begin{array}{c} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{S}_2\text{O}_4 \end{array} \right] \text{O}_2$ , beschrieben hat. Da aus meiner Untersuchung hervorgeht, dass die Säure 3 durch basische Radikale vertretbare Wasserstoffatome enthält, so konnte ich den von Weinhold vorgeschlagenen Namen, der nur für die von ihm aufgestellte Formel passt, nicht annehmen.

Ich glaube, dass die von mir angestellten Versuche ausreichend sind, um darzuthun, dass die Phenylsulfonsäure (Phenylschwefelsäure) nicht der Aethylschwefelsäure, sondern der Isäthionsäure zur Seite steht, dass sie also als eine Salicylsäure angesehen werden muss, in welcher das Carbonyl durch Sulfuryl vertreten ist. Auffallend ist es nur, dass es Mendius<sup>1)</sup> nicht gelang Salze der Sulfosalicylsäure mit 3 At. Base darzustellen; die Möglichkeit der Existenz solcher Salze stellt er übrigens nicht in Abrede

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. 103. 39.

(S. 50 u. 60), und bei seinem Versuche ein basisches Barytsalz darzustellen, konnte dieses durch die einwirkende Kohlensäure wieder zerstört werden. Die Bildung der Sulfosalicylsäure spricht jedenfalls dafür, dass sie 3 vertretbare Wasserstoffatome enthält:



Ich gedenke einige neue Versuche über die Verbindungsfähigkeit dieser Säure mit Basen anzustellen, und hoffe darüber bald berichten zu können.

## II. Zur Frage über die Zuckerbildung in der Leber.

Von

**Dr. Albert Eulenburg,**

Privatdocent in Berlin.

Bekanntlich machte vor einigen Jahren W. Pavy — zuerst 1858<sup>1)</sup> und in weiterer Ausführung 1862<sup>2)</sup> — die überraschende Angabe, dass der Zuckerbefund in der Leber in den fundamentalen A. Bernard'schen Versuchen als Leichenerscheinung zu betrachten sei, und dass in der Leber überhaupt prä mortal unter normalen Verhältnissen kein Zucker producirt werde, respective die Leber des gesunden lebenden Thieres keinen solchen enthalte. Diese Entdeckung

<sup>1)</sup> Guy's hospital reports 1858, IV, p. 291.

<sup>2)</sup> Researches on the nature and treatment of diabetes, London 1862.