

Über die Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

II. Mittheilung.

Von **Joseph Zehenter.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Dr. R. Příbram in Czernowitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1885.)

Im V. Bande der Monatshefte für Chemie, pag. 332, habe ich über eine Säure Bericht erstattet, welche sich beim Erhitzen von Phenol und Hippursäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäure bildet und deren Analyse Zahlen ergab, die der Formel $C_8H_{11}O_6NS$ entsprechen. Die Berücksichtigung der dabei stattfindenden Reaction liess den Schluss ziehen, dass sich eine Sulfosäure des Phenylglycocolls gebildet habe, dem neuen Körper also im lufttrockenen Zustande die Formel $C_8H_9O_5NS + H_2O$ zukomme. Für diese Annahme bot auch die Analyse der Salze genügende Anhaltspunkte. Ich habe nun, um weiteren Einblick in die Constitution der neuen Säure zu gewinnen, das Verhalten derselben zu Ätzkali, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser studirt und gebe im Folgenden die Resultate dieser Versuche.

I. Verhalten zu Ätzkali.

Kocht man die Säure $C_8H_{11}O_6NS$ durch längere Zeit mit concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler, so findet keinerlei Einwirkung statt. Erst bei Anwendung von festem Ätzkali tritt eine Zersetzung der Substanz unter folgenden Erscheinungen ein:

Wird in geschmolzenes Kaliumhydroxyd die oben erwähnte Säure eingetragen, so bemerkt man zuerst bei einer Temperatur von $210-230^\circ$ reichliche Abspaltung von Kohlensäure und

Ammoniak, geht man jedoch höher, auf 280—300°, so findet auch die Auslösung der Sulfogruppe statt. Die Schmelze gibt nach dem Auflösen in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Schwefeldioxydentwicklung. Äther nimmt aus der sauren Flüssigkeit neben viel harzartiger Substanz der Hauptsache nach Phenol auf, das sich durch Geruch und qualitative Reactionen sicher erkennen lässt. Man kann somit die Sulfogruppe allein nicht auslösen, um zu einem Phenylglycocoll zu gelangen, da bereits früher Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak stattfindet.

II. Verhalten zu Salzsäure.

Während reines Wasser die Säure $C_8H_{11}O_6NS$ selbst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre nicht zu zerlegen vermag, gelingt es schon leichter mit Wasser, das mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt ist. Beim Öffnen des Rohres macht sich entschiedener Phenolgeruch bemerkbar und der Röhreninhalt zeigt deutliche, wenn auch nur schwache Schwefelsäurereaction. Vollständig tritt jedoch Zersetzung ein, wenn man zur Hälfte mit Wasser verdünnte Salzsäure verwendet und durch 8 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit ist gelb gefärbt und gibt an Äther das entstandene Phenol ab, welches sich leicht und sicher als solches erkennen lässt. Aus der wässrigen Lösung fällt Chlorbarium die gebildete Schwefelsäure aus, wobei die Menge der letzteren genau dem Schwefelgehalte der angewendeten Säure entspricht.

Ausser freier Schwefelsäure findet sich in der wässrigen Lösung noch schwefelsaures Glycocoll, aus welchem sich nach Entfernung der vorhandenen Schwefel- und Salzsäure, leicht reines Glycocoll gewinnen lässt, das in allen seinen Eigenschaften vollkommen mit dem gewöhnlichen übereinstimmt. Salzsäure hat also eine ziemlich glatte Spaltung in Phenol, Glycocoll und Schwefelsäure hervorgerufen.

III. Einwirkung von Salpetersäure.

In gewissem Sinne ähnlich der Salzsäure wirkt die Salpetersäure, welche auch eine glatte Abspaltung der Sulfogruppe

hervorbringt, während gleichzeitig eine Nitrirung des Phenols stattfindet und das vorhandene Glycocoll gänzlich zerstört wird. Äther entzieht der mit Wasser stark verdünnten Reactionsflüssigkeit eine nach dem Verdunsten desselben in tafelförmigen Krystallen zurückbleibende Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in nadelförmigen Krystallen erhalten wurde und bei der Analyse Zahlen gab, die einem Trinitrophenol entsprechen. Auch das aus ihnen dargestellte Kalisalz, welches in gelben, glänzenden Nadeln erhalten wurde, stimmt für ein Pikrat. Erwähnen will ich hier, dass der Schmelzpunkt des so erhaltenen Trinitrophenols je nach der raschern oder langsamern Temperatursteigerung immer zwischen 90—104° schwankte, und dass trotz sorgfältigster Reinigung nie eine Zahl erhalten werden konnte, welche mit dem Schmelzpunkte der Pikrinsäure (122·5°) übereinstimmte. Auch die Naphtalinverbindung des hier erhaltenen Trinitrophenols zeigt nicht den für Naphtalinpikrat eigenthümlichen Schmelzpunkt von 149°, sondern 138°. Jedoch stimmt das Kalisalz in seinem Aussehen, sowie im Verhalten seiner wässerigen Lösung zu Bleiacetat, Silbernitrat vollkommen mit dem des gewöhnlichen pikrinsauren Kalis überein, daher auch die beiden noch bekannten Trinitrophenole von Henriques (Ann. d. Ch., Bd. 215, pag. 321), die sich zu Blei- und Silberlösung anders verhalten, ausgeschlossen sind.

Ob hier ein neues Trinitrophenol vorliegt, lässt sich vorläufig nicht mit Bestimmtheit sagen, wiewohl die grosse Schmelzpunktsdifferenz bei sonstiger Übereinstimmung sehr auffallend ist, umsomehr, als die Substanz wiederholt und sorgfältigst gereinigt und in schönen, wasserhellen Krystallen erhalten wurde. Doch muss berücksichtigt werden, dass, wie schon Petersen (Berl. Ber., 6. Bd., pag. 638) angibt, den Nitroderivaten der Phenole häufig spurenweise, schwer zu beseitigende Verunreinigungen anhaften, welche den Schmelzpunkt um viele Grade herabdrücken können.

IV. Verhalten zu Königswasser.

In meiner ersten Mittheilung über die Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure habe ich unter Anderem erwähnt, dass der bei dieser Reaction sich bildende Körper bei

der Behandlung mit einem Gemisch von gleichen Theilen Salz- und Salpetersäure ein Nitroproduct bildet, dessen Darstellung und qualitative Eigenschaften auch bereits früher angegeben wurden.

Die Darstellungs- und Reinigungsweise wurde derart abgeändert, dass von dem früher angewendeten Auflösen des Reactionproductes in Alkohol und Ausfällen desselben mit Wasser Umgang genommen wurde, umsomehr als auch aus den noch ziemliche Mengen des Körpers enthaltenden alkoholhaltigen Mutterlaugen mittels Äther sich derselbe nur schwer wieder ausziehen lässt. Es wurde vielmehr der nach der Behandlung mit Königswasser erhaltene Ätherauszug, respective dessen Rückstand, zunächst in wenig heissem Wasser gelöst und mit kohlensaurem Kali möglichst genau neutralisirt, das nach raschem Abfiltriren sich ausscheidende schwer lösliche Kalisalz öfters umkrystallisirt, mit Schwefelsäure zersetzt und der nun wieder in Freiheit gesetzte Körper mittelst Äther der Lösung entzogen, worauf nach dem Verdunsten desselben schöne goldgelb gefärbte Nadeln zurückbleiben, die oft concentrisch gruppirt erscheinen.

Die Nadeln zeigen saueren Charakter, ziemliches Explosionsvermögen und eine qualitative Untersuchung ergab, dass sich ein chlorhaltiges Nitroproduct gebildet hat.

Die Analyse der aus Äther erhaltenen und exsiccator-trockenen Krystalle ergab Zahlen, die einem Monochlordinitrophenol¹ entsprachen.

$C_6H_2(NO_2)_2Cl(OH)$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 32·95	32·93	—	—
H 1·37	1·89	—	—
N 12·82	—	13·47	—
Cl 16·25	—	—	16·32

¹ In einer im Anzeiger der kais. Akademie der Wissenschaften vom 16. April 1885, Nr. IX, enthaltenen kurzen Mittheilung über diese Substanz habe ich irrthümlich angegeben, dass dieselbe ein neues Trinitrophenol sei. Dies ist nicht der Fall; vielmehr haben ergänzende Untersuchungen ergeben, dass ein Monochlordinitrophenol vorliegt, was hiemit zur Berichtigung dienen soll.

Die Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 96°, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, trotzdem die Lösung eine intensiv gelbe Farbe annimmt. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 Theile Wasser von 10° nur 0·052 Theile aufzunehmen vermögen.

Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge spaltet das Chlordinitrophenol nach ziemlich lange dauernder Einwirkung Ammoniak ab; mit Chlorkalklösung erhitzt, liefert es den bekannten Geruch nach Chlorpikrin. In Bezug auf die übrigen qualitativen Eigenschaften verweise ich auf meine bereits früher erwähnte Abhandlung.

Zur Entscheidung, ob hier eines der bereits untersuchten Chlordinitrophenole vorliegt, wurden, da bekanntlich der Schmelzpunkt, welcher bei diesen Körpern grossen Schwankungen unterworfen ist, allein nicht sichere Anhaltspunkte bildet, mehrere Salze dargestellt und analysirt:

Kalialz, erhalten durch Absättigen der heissen, wässrigen Lösung des Phenols mit Kaliumcarbonat. Nach dem Abfiltriren scheiden sich aus der rothbraun gefärbten Flüssigkeit schöne, orangegelb gefärbte Nadeln aus, die auch unter dem Mikroskope einheitlich erscheinen. Die wässrige Lösung gibt mit essigsäurem Blei, salpetersäurem Silber oder Baryt theils gleich, theils nach kurzer Zeit gelbe, krystallinische Niederschläge. Das lufttrockene Salz verpufft beim Erhitzen und schwärzt sich beim längeren Liegen an der Luft. Bei 125° verliert es sein Krystallwasser, und zwar entspricht der Verlust einem Molekül.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{ClK} + \text{H}_2\text{O}$	<u>Gefunden</u>
H ₂ O 6·56	6·54

Eine Kali- und Chlorbestimmung im getrockneten Salze gab:

$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{ClK}$	<u>Gefunden</u>
K 15·20	14·85
Cl 13·84	14·00

Barytsalz, dargestellt, indem man eine heisse, wässrige Lösung des Chlordinitrophenols mit kohlen-säurem Baryt im Überschusse versetzt und filtrirt. Es scheiden sich gelbe, nadel-

förmige Krystalle aus, die von warzenförmigen, jedoch nur in geringer Menge auftretenden Krystallaggregaten durchsetzt sind. Nach zweimaligem Umkrystallisiren gelingt es, das Salz vollkommen rein zu erhalten. Bei 160° getrocknet, verliert es sein Krystallwasser und verwandelt seine gelbe Farbe in eine rothbraune:

$(C_6H_2N_2O_5Cl)_2Ba + 9H_2O$	<u>Gefunden</u>
9H ₂ O 22·07	22·34

Eine Barytbestimmung des getrockneten Salzes lieferte die Zahl:

$(C_6H_2N_2O_5Cl)Ba$	<u>Gefunden</u>
Ba 23·95	23·45

Das Silbersalz, erzeugt durch Versetzen der heissen, wässerigen Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber. In kürzester Zeit scheidet sich ein das ganze Gefäss durchsetzender, dichter, orangegelber Niederschlag aus, der unter dem Mikroskope als aus feinen Nadeln bestehend erscheint. Nach dem Filtriren und Trocknen stellt das Silbersalz eine beim Erhitzen heftig explodirbare, nicht lichtempfindliche Substanz dar.

Neutrales Bleisalz, erhalten durch Neutralisiren des freien Chlordinitrophenols mit Bleicarbonat; aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich goldglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln ab, die in kaltem, wie in heissem Wasser schwer löslich sind. Erst nach zweimaligem Umkrystallisiren sind dieselben rein zu erhalten.

Basisches Bleisalz, bildet sich beim Vermischen heisser wässriger Lösungen von Chlordinitrophenolkalium und Bleiacetat als ein sofort ausfallender gelber, selbst in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag, der aus feinen, strahlenförmig gruppirten Nadeln zusammengesetzt erscheint.

Anilinverbindung, dargestellt durch Auflösen von Chlordinitrophenol in heissem Anilin. Nach dem Verdunsten desselben bleibt eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz zurück, die in Wasser schwer löslich ist und einen Schmelzpunkt von 140° zeigt. Eine Chlorbestimmung der lufttrockenen Verbindung gab:

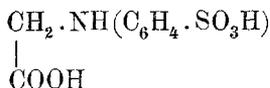
$\underbrace{[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2]}$	$\underbrace{\text{Gefunden}}$
Cl. 11.39	10.99

Vergleicht man nun die Eigenschaften des hier erhaltenen Chlordinitrophenols mit denen der bis nun bekannten, so ersieht man, dass jenes am Besten mit dem *o*-Chlor-*m*-Dinitrophenol, das besonders von Faust und Saame (Ann. d. Ch. Supl. Bd. 7, 195) untersucht wurde, übereinstimmt, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der um einige Grade niedriger gefunden wurde.

Es hat also dieser Versuch eine neue Bildungsweise des *o*-Chlor-*m*-Dinitrophenols gezeigt, indem durch Behandlung mit Königswasser gleichzeitig Nitrirung und Chlorirung stattgefunden hat.

Was nun die Constitution der untersuchten Säure betrifft, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass eine Phenylglycinsulfonsäure, ein Isomer der letzthin von J. Plöehl und W. Loë beschriebenen Metasulfophenylamidoessigsäure (Berl. B. 18. Jahrg., 1179), vorliege. Es ist nicht anzunehmen, dass der Phenylrest wo anders, als an Stelle des Benzoylradicales der Hippursäure eingetreten ist, woraus dann folgt, dass sich ein Phenylglycin (vgl. Beilstein, Org. Ch., I. Aufl., pag. 901) gebildet hat, das durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure in eine Sulfonsäure verwandelt wurde.

Für diese Annahme geben auch die Analysen der Salze Anhaltspunkte, welche theils für eine einbasische, theils für eine zweibasische Säure sprechen und welche Verschiedenheit sich durch den sehr schwach sauren Charakter des Phenylglycins, das nicht im Stande ist, Silber oder Quecksilberoxyd, wohl aber Kupferhydroxyd aufzulösen, erklärt. In der That spricht das Kupfersalz für eine zweibasische, das Silbersalz für eine einbasische Säure. Es bedingt also nur die Sulfogruppe den stark sauren Charakter des hier untersuchten Körpers. Die Constitution könnte vielleicht durch die Formel



ausgedrückt werden. Weitere Untersuchungen werden ergeben, in wie weit eine solche Annahme gerechtfertigt ist. Über die Stellung des Glycocollrestes gegenüber der Sulfogruppe ergab die Kalischmelze keinen Aufschluss.

Um die Bildung einer Sulfosäure von vornherein auszuschliessen, wurde auch versucht, statt Schwefelsäure Salzsäure oder wässriges Chlorzink anzuwenden, allein es erwiesen sich diese Reagentien insofern nicht günstig, als dadurch bloss Zerlegung in Glycocoll und Benzoesäure stattfindet und die angewendete Phenolmenge wieder zurückerhalten wird.
