

Über die Einwirkung von aromatischen Oxysulfosäuren auf Hippursäure

(I. Mitteilung)

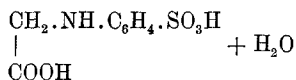
Von

GUIDO MACHEK

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Eingelangt am 28. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1935)

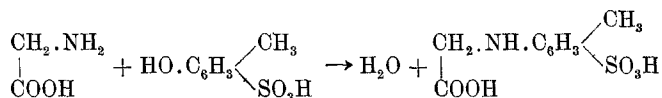
Im fünften und sechsten Band der Monatshefte für Chemie berichtet Josef ZEHENTER¹ über eine Säure, die er durch Erhitzen einer Mischung von Phenol und Hippursäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt. Auf Grund der mitgeteilten Versuche vermutet er in ihr, allerdings mit allem Vorbehalt, ein mit einem Molekül Wasser kristallisierendes Sulfophenylglykokoll, das etwa durch die Formel



wiederzugeben wäre. Über die Stellung der Sulfogruppen in bezug auf den Glykokollrest konnten die durchgeführten Kalischmelzen keinen Aufschluß geben.

Über Anregung des Autors griff ich diese Versuche wieder auf und prüfte zunächst das Verhalten der Hippursäure gegenüber den drei Kresolen bei Gegenwart von Schwefelsäure. Unter den im experimentellen Teil ausführlich beschriebenen Bedingungen konnte ich, ausgehend von allen drei Kresolen, schön kristallisierende, scharf schmelzende Verbindungen ähnlicher Art, wie sie ZEHENTER beim Umsatz mit Phenol beschreibt, erhalten. Der naheliegende Gedanke, der ja ZEHENTER zur Annahme eines Sulfophenylglykokolls führte, war der, daß auch bei den Kresolen unter dem wasserabspaltenden und kondensierenden Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure eine Vereinigung des aus der Hippursäure abgespaltenen Glykokollrestes mit den sulfurierten Kresolen stattfindet, daß also mit anderen Worten Sulfotolylglykokolle nach der Gleichung

¹ JOSEF ZEHENTER, Monatsh. Chem. 5, 1884, S. 332, und 6, 1885, S. 523, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 93, 1884, S. 332, und 94, 1885, S. 523.

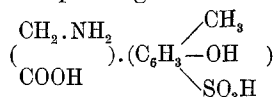


entstünden. Die Analysenergebnisse würden nun wie beim vermuteten Sulfophenylglykokoll so auch bei den hier etwa entstehenden Sulfotolyglykokollen dazu zwingen, in ihnen Verbindungen anzunehmen, die mit einem Molekül Wasser kristallisieren. Nun ist es einigermaßen befremdend, daß es weder ZEHENTER noch mir gelang, das Kristallwasser bei diesen Körpern nachzuweisen. Trotz längeren Erhitzens auf höhere Temperaturen kann keine Gewichtsabnahme beobachtet werden. Des weiteren gibt folgende Beobachtung zu Bedenken Anlaß: Die Reaktionsprodukte aus allen drei Kresolen (und ebenso das aus dem Phenol) zeigen mit Eisen-III-chlorid in wässriger Lösung charakteristische Farbreaktionen, Reaktionen, wie sie durch Bildung der unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu erwartenden Oxysulfosäuren allein schon verursacht würden. So gibt das aus dem *o*-Kresol erhaltene Reaktionsprodukt mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäure oder Alkohol verschwindet, geradeso wie bei der *o*-Kresolsulfosäure-(4). Das *m*-Kresolprodukt zeigt gleiche Färbung, die allerdings nur auf Zusatz von Salzsäure, nicht aber auf Alkoholzugabe verschwindet [analog der *m*-Kresolsulfosäure-(4)]. Der vom *p*-Kresol sich ableitende Körper endlich verursacht intensive Blaufärbung, durch Mineralsäure verschwindend, auf Zusatz von Alkohol bestehen bleibend, entsprechend der *p*-Kresolsulfosäure-(2)². Diese auffällige Übereinstimmung in den Farbreaktionen, die jedenfalls auf Konto des phenolischen Hydroxyls zu buchen sind, zwingt wohl zur Annahme, daß in den hier beschriebenen Reaktionsprodukten das phenolische Hydroxyl erhalten bleibt und nicht unter Wasserabspaltung bei Vereinigung des Glykokolls mit den sulfurierten Kresolen im Sinne der oben gegebenen Gleichung verlorengeht. Von diesem abgesehen, sprechen gegen eine derartige Kondensation zu den anfangs vermuteten Sulfotolyglykokollen die Versuche, diese zwecks Ortsbestimmung der eingetretenen Sulfogruppe hydrolytisch zu spalten, Versuche, die nicht nur durchwegs negativ verliefen, sondern vielmehr eine bemerkenswerte Stabilität der erhaltenen Körper gegen saure Eingriffe selbst bei erhöhtem Druck offenbarten. Die Methoden, das phenolische Hydroxyl durch Substitutionen in ihm, also etwa durch Azetylierung der Benzoylierung, nachzuweisen, hatten bei den schon vorauszusehenden vielseitigen Angriffsmöglichkeiten der betreffenden Reagentien keinen Erfolg, führ-

² BEILSTEIN, IV. Aufl., Bd. XI, S. 253, 257 u. 259.

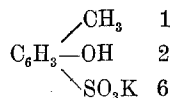
ten vielmehr zu bräunlich schmierigen Massen, die zu einer weiteren Untersuchung wenig einladend waren.

Auf Grund dieser Befunde mußte wohl die Annahme der Bildung von Sulfotolyglykokollen aufgegeben werden. Es bleibt in Übereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen wohl nur mehr die Deutung, daß es zwischen der aus der Hippursäure freiwerdenden Aminosäure, dem Glykokoll und den durch Sulfurierung aus den Oxybenzolen entstandenen Oxysulfosäuren zur Entstehung einer Molekülverbindung oder eines Salzes kommt, wobei hier allerdings die Grenze zwischen Molekülverbindung und Salz kaum anzugeben sein dürfte. Vermutlich handelt es sich also um Körper folgender Konstitution:



Dann erklärt sich auch die vordem betonte Unmöglichkeit, das Kristallwasser in den primär vermuteten Sulfotolyglykokollen nachzuweisen, erklären sich die beschriebenen Farbreaktionen mit Eisen-III-chlorid.

Für den Salzcharakter spricht vielleicht die Tatsache, daß es mir nun gelang, die Körper durch Einwirkung von Alkalien zu spalten. Dabei ergab z. B. die aus Hippursäure und *m*-Kresol erhaltene Verbindung nach Umsatz mit Kaliumhydroxyd als Spaltprodukt, neben der in Lösung verbleibenden Glykokollkomponente, das Kalisalz der *m*-Kresolsulfosäure-(4):



Das derart erhaltene Salz ist trotz mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser im lufttrockenen Zustand kristallwasserfrei, während in der Literatur nur ein mit zweieinhalb Molekülen Wasser kristallisierendes Kalisalz dieser Kresolsulfosäure beschrieben ist ³.

Stets bilden sich diese Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis, d. h. 1 Mol Aminosäure auf 1 Mol Oxysulfosäure, trotzdem die gewählten Mengen der Ausgangsstoffe auch andere Verhältnisse zuließen. Weiters scheinen vor allem Monosulfosäuren zu dieser Salz- bzw. Molekülbildung zu neigen, obwohl auf Grund der Versuchsbedingungen auch die Möglichkeiten zum Zustandekommen von Polysulfosäuren gegeben wären. So liefert beispielsweise das *m*-Kresol bei überschüssiger Schwefelsäure nicht nur in der Hitze, sondern selbst in der Kälte eine Disulfosäure ⁴. Hier aber werden trotz Anwendung über-

³ BEILSTEIN, IV. Aufl., Bd. XI, S. 257.

⁴ AD. CLAUS und J. KRAUSS, Ber. D. ch. G., 20, 1887, S. 3090.

schüssiger Schwefelsäure, hoher Temperatur und vielstündigem Erhitzen nachweisbar nur die Monosulfosäuren mit dem Glykokoll gekuppelt. Die Reaktion dürfte sich also wahrscheinlich folgend abspielen: Zunächst werden die Oxybenzole sulfuriert, wobei primär jedenfalls Monosulfosäuren entstehen. Diese hydrolysieren die Hippursäure und treten dann mit dem freiwerdenden Glykokoll salzbildend zusammen. Die solcherart fixierten Monosulfosäuren sind nun offenbar vor der weiteren Sulfurierung geschützt.

Ihrem chemischen Charakter nach sind die erhaltenen Verbindungen Säuren, die ihre stark saure Reaktion vor allem der Sulfo-Gruppe verdanken. Kohlensäure Salze werden unter Aufbrausen leicht gelöst. Deshalb habe ich versucht, auch Metallsalze darzustellen. Allerdings gelang mir dies nur im Umsatz mit relativ schwachen Basen wie etwa der Silberbase, wofür im Versuchsteil als Beispiel das Silber-salz der aus dem *p*-Kresol erhältlichen Säure angeführt ist. Ebenso dürften im Wege ihrer Darstellung (siehe Experimenteller Teil) auch die Bleisalze entstehen, die aber in Wasser leicht löslich sind (wie dies auch von den Bleisalzen der entsprechenden Kresolsulfosäuren bekannt ist), also nicht ausfallen und bei der folgenden Entbleiung mit Schwefelwasserstoff wieder zersetzt werden. Die Versuche zur Gewinnung von Salzen mit relativ stärkeren Basen (Bariumsalze) führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, sondern zu uneinheitlichen Produkten. Mit Hinblick auf die vorhin erwähnte Spaltfähigkeit dieser Substanzen durch die starken Alkalibasen ist dies begreiflich, da jedenfalls schon mittelstarke Basen eine teilweise Spaltung herbeiführen dürften, die erhaltenen Produkte mithin schwer trennbare Mischungen der abgespaltenen oxysulfosauren Salze mit den Salzen des noch nicht zersetzten Molekülkomplexes Aminosäure—Oxysulfosäure darstellen.

Ich habe anschließend die von ZEHENTER am Phenol durchgeführten Versuche wiederholt und kann die von ihm mitgeteilten Analyse-ergebnisse bestätigen. Allerdings müssen wir, in Anlehnung an die bei den Kresolen gemachten Erfahrungen, die Annahme der Bildung eines Sulfophenylglykokolls aufgeben, haben vielmehr auch hier die Entstehung einer salzartigen Molekülverbindung zwischen der amphoteren Aminosäure und der Phenolsulfosäure zu vertreten. Damit finden auch seine erfolglosen Versuche, das Phenol mit dem aus der Hippursäure freiwerdenden Glykokoll durch bloße Druckerhitzung mit Wasser oder durch Anwendung von Salzsäure oder Chlorzink an Stelle der Schwefelsäure zu kondensieren, eine zwanglose Erklärung. Es fehlte unter diesen Bedingungen eben die zur Salzbildung mit der Aminosäure nötige saure Komponente, die Sulfosäure. Hinzufügen will ich noch,

daß zur Bildung dieser Salze auch das freie Glykokoll geeignet und ebenso reaktionsfähig zu sein scheint wie das durch Spaltung der Hippursäure gewissermaßen im Entstehungszustande befindliche. Jedenfalls führte der Umsatz von beispielsweise Phenol und Schwefelsäure mit käuflichem Glykokoll (Kahlbaum) in praktisch gleicher Ausbeute und gleicher Reinheit zum selben Reaktionsprodukt wie bei Anwendung der entsprechenden Hippursäuremenge an Stelle des Glykokolls.

Zum Schluß seien in Kürze noch die Ergebnisse mitgeteilt, die analoge Versuche mit den Naphtholen ergaben und die erweisen, daß im Prinzip auch Oxysulfosäuren kondensiert aromatischer Kohlenwasserstoffe zur Salzbildung mit dem Glykokoll befähigt sind. Als Beispiele wählte ich das α - und β -Naphthol und brachte diese mit Hippursäure und Schwefelsäure zur Wechselwirkung. Negativ blieben die mit α -Naphthol angestellten Versuche. Jedenfalls war es nicht möglich, aus der Reaktionsmasse nennenswerte Mengen einer kristallisierenden Substanz abzuscheiden. Anders beim isomeren und im allgemeinen auch reaktionsfähigeren β -Naphthol. Die hier erhältliche salzartige Verbindung entspricht in ihrem Aufbau den an den Kresolen und am Phenol beobachteten Körpern. Wie dort, so verbleibt auch hier die Hydroxylgruppe im Molekülverband und offenbart sich unter anderem in einer schwach blaugrünen Eisen-III-chloridreaktion, die vermuten läßt, daß am Aufbau des Reaktionsproduktes vor allem die Naphthol-(2)-sulfosäure-(6)⁵ beteiligt sein dürfte, die wieder im äquimolekularen Verhältnis mit dem Glykokoll verbunden ist. Eindeutig beweist die Analyse, daß in Übereinstimmung mit den an den Kresolen erzielten Erfolgen auch hier nur die Monosulfosäuren zur Salzbildung neigen, obwohl die Sulfurierung des β -Naphthols mit überschüssiger Schwefelsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf Temperaturen über 100° überwiegend zu Disulfosäuren führen müßte.

Versuche.

Einwirkung von *o*-Kresol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g Hippursäure und 10 g *o*-Kresol werden mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure 20 Stunden im Xylolbad (Innentemperatur zirka 120°) erhitzt (Aufsatz eines Chlorkalziumrohres). Es wird keine Gasentwicklung beobachtet. Die heiße Reaktionsmasse wird in eine reich-

⁵ BEILSTEIN, 4. Aufl., Bd. XI, S. 282.

liche Menge kalten Wassers eingegossen, wobei sich der Großteil der Benzoesäure, mehr oder weniger rötlich gefärbt, abscheidet. Die letzten Benzoesäurereste werden dem Filtrat durch Extraktion mit Äther entzogen (zusammen 6·9 g Benzoesäure, also quantitativer Zerfall der Hippursäure). Nach dem Verjagen des Äthers und weitgehendem Einengen am Wasserbad wurde die überschüssige Schwefelsäure durch Zugabe von reinstem, frisch gefälltem Bleikarbonat abgesättigt. Im ablaufenden Filtrat erfolgt die Entbleiung durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wieder stark verdünnte, am Wasserbad erhitzte Lösung. Das vom Schwefelblei befreite Filtrat wird nun am Wasserbad bei möglichst tiefer Temperatur unter gleichzeitigem Darüberblasen von Luft eingeeengt, eventuell mit Tierkohle einmal aufgekocht und schließlich auf ein kleines Volumen gebracht. Meist scheiden sich schon nach mehrstündigem Stehen (eventuell im Vakuumexsikkator) derbe Kristallpolster ab, und nach 24 Stunden ist die ganze Masse zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Das nach dem Absaugen weiße Rohprodukt (10·8 g, d. s. 73·5% der Theorie, bezogen auf Hippursäure) wird mit wenig absolutem Alkohol kurz gewaschen und ist nun schon analysenrein. Nach einmaligem Umkristallisieren aus einer geringen Menge heißen Wassers, womit allerdings wegen der leichten Löslichkeit beträchtliche Verluste verbunden sind, bleibt der Schmelzpunkt konstant, nämlich 161—162° (korr.). Die Schmelze wird allmählich rot. Die Analyse des in rosettenartig angeordneten Nadeln und Blättchen kristallisierenden Körpers ergab folgende Werte:

4·535 mg Substanz gaben 6·861 mg CO₂ und 2·039 mg H₂O

8·899 mg „ „ 0·431 cm³ N (711 mm, 21°)

5·071 mg „ „ 4·465 mg BaSO₄.

Ber. für C₉H₁₃O₆NS: C 41·04, H 4·98, N 5·32, S 12·18%.

Gef.: C 41·26, H 5·03, N 5·26, S 12·09%.

Die Substanz ist in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich, ebenso in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Amylalkohol. Die übrigen organischen Lösungsmittel vermögen sie nicht zu lösen. Mit Eisen-III-chlorid blauviolette Färbung, durch Zusatz von Mineralsäure oder Alkohol verschwindend.

Einwirkung von *m*-Kresol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g *m*-Kresol, 10 g Hippursäure und 20 g konzentrierter Schwefelsäure werden 20 Stunden im Xylolbad erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht so, wie beim *o*-Kresol angegeben. Aus der eingeeengten Lösung kristallisieren über Nacht zu Drusen vereinte Blättchen und

Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 10·5 g rein weißes Rohprodukt (71·45% der Theorie), das nach kurzem Waschen mit Alkohol schon analysenrein ist (Gef.: C 41·21, H 5·17, N 5·51, S 12·17%). Die aus wenig heißem Wasser in Form farbloser Blättchen und Säulen ausfallende Substanz schmilzt bei 175—176° (korr.) zu klarer Schmelze, die sich erst nach längerer Zeit und nicht so stark rötet wie die des Umsetzungsproduktes vom *o*-Kresol.

4·287 mg Substanz gaben 6·482 mg CO₂ und 1·958 mg H₂O

8·709 mg „ „ 0·426 cm³ N (725 mm, 23°)

5·704 mg „ „ 5·087 mg BaSO₄.

Ber. für C₉H₁₃O₆NS: C 41·04, H 4·98, N 5·32, S 12·18%.

Gef.: C 41·24, H 5·11, N 5·38, S 12·25%.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim vorhin beschriebenen Einwirkungsprodukt von *o*-Kresol. Gleichartig ist auch die Farbreaktion mit Ferrichlorid, nur daß sie hier nach Zusatz von Alkohol nicht verschwindet.

Spaltung des Glykokoll-*m*-Kresolsulfosäure-Komplexes durch Kalilauge.

5 g der Substanz werden in Wasser gelöst, die Lösung wird mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht. Nach einigem Digerieren in der Kälte wird mit einem geringen Überschuß von der berechneten Menge Salzsäure angesäuert und nun am Wasserbad eingedampft. Schon nach kurzer Zeit erfolgt Ausscheidung einer weißen kristallisierten Substanz. Das Einengen wird noch einige Zeit fortgesetzt. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Nun wird der Körper aus heißem Wasser so oft umkristallisiert, bis die ablaufende Mutterlauge absolut chlofrei ist. Die so erhaltene Substanz stellt farblose Stäbchen organischer Natur dar, die Schwefel und Kalium enthalten, aber frei von Stickstoff und Chlor sind. Die wässrige, neutral reagierende Lösung zeigt violette Eisenchloridreaktion. Die Vermutung, daß es sich hier um das Kaliumsalz einer *m*-Kresolsulfosäure handle, wurde durch die Analyse eindeutig bestätigt. Da in der Literatur nur ein Kaliumsalz dieser Säure angeführt ist, das mit zweieinhalb Mol Wasser kristallisiert, wurde die lufttrockene Substanz fünf Stunden lang auf 115° erhitzt, ohne daß dabei eine auf die Abspaltung von Kristallwasser zu buchende Gewichtsabnahme zu beobachten war.

Die Kaliumbestimmung des lufttrockenen Salzes wurde sowohl durch Abrauchen mit Schwefelsäure in der Mikromuffel nach PREGL als auch durch Rückstandsbestimmung bei der C-H-Verbrennung durchgeführt.

11·673 mg	Substanz	gaben	4·481 mg	K ₂ SO ₄ I
5·498 mg	„	„	7·507 mg	CO ₂ , 1·466 mg	H ₂ O, 2·119 mg K ₂ SO ₄ ...II.
Ber. für C ₇ H ₇ O ₄ SK: C 37·13, H 3·12, K 17·29%.					
Gef.: K 17·23%					
C 37·24, H 2·98, K 17·30%					

Die Analyse bestätigt also, daß dieses Kaliumsalz wasserfrei ist. Da die durch Eisen-III-chlorid entstehende tiefviolette Färbung auf Zusatz von Alkohol nicht verschwindet, handelt es sich hier offenbar um ein Salz der *m*-Kresolsulfosäure-(4), auch als 3-Oxytoluolsulfosäure-(6) bezeichnet, und nicht um das von ZEHENTER beschriebene Kaliumsalz der 3-Oxytoluolsulfosäure-(x), das übrigens auch kristallwasserhaltig ist ⁶.

Einwirkung von *p*-Kresol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g *p*-Kresol, 10 g Hippursäure und 20 g konzentrierter Schwefelsäure gelangen unter denselben Bedingungen wie das *o*- und *p*-Isomere zum Umsatz. Gleicherart ist auch die weitere Aufarbeitung. Zu bemerken ist, daß hier die Reaktionsmasse, wohl infolge irgendwelcher geringfügiger Nebenreaktionen, unangenehmen, fäzesartigen Geruch zeigt, der beim Kochen mit Tierkohle merklich zurückgeht und im schließlich erhaltenen, rein weißen Rohprodukt gänzlich verschwunden ist (12·5 g, d. s. 85·06% der Theorie). Wieder genügt kurzes Waschen mit Alkohol, um die Säure schon analyserein zu erhalten (Gef.: C 41·26, H 4·96, N 5·35, S 11·95%). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die in farblosen Nadeln und Blättchen kristallisierende Substanz bei 180—181° (korr.), zeigt also von allen drei strukturisomeren Körpern den höchsten Schmelzpunkt (die Schmelze wird rasch dunkelrot).

4·162 mg	umkristallisierter	Substanz	gaben	6·274 mg	CO ₂ und 1·876 mg	H ₂ O
10·080 mg	„	„	„	0·495 cm ³	N (717 mm, 23°)	
4·764 mg	„	„	„	4·192 mg	BaSO ₄ .	
Ber. für C ₉ H ₁₃ O ₆ NS: C 41·04, H 4·98, N 5·32, S 12·18%.						
Gef.: C 41·11, H 5·04, N 5·34, S 12·09%.						

Bei denselben Löslichkeitsverhältnissen in den verschiedenen Solventien im Vergleich mit den beiden vordem beschriebenen Körpern zeigt sich als einziger Unterschied, daß sich diese Säure auch in Amylalkohol leicht löst. Eisen-III-chlorid verursacht intensive Blaufärbung, die durch Zugabe von Mineralsäure, nicht aber auf Zusatz von Alkohol zum Verschwinden gebracht wird. Die Farbreaktion mit Ferrisalz ist mithin ein Mittel, um die drei Säuren voneinander zu unterscheiden.

⁶ BEILSTEIN, 4. Aufl., Erg.-Bd. XI, S. 60, bzw. J. ZEHENTER, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 388, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 128, 1919, S. 388.

Darstellung des Silbersalzes.

Etwa 2 *g* der aus *p*-Kresol und Hippursäure erhaltenen Säure werden mit reinem geschlämmtem Silberkarbonat (aus Silbernitrat und Natriumkarbonat frisch gefällt) in heißer Lösung bis zur beginnenden Trübung neutralisiert. Nach dem Absaugen wird im Vakuum über Schwefelsäure eingeeengt, das sich abscheidende Salz abgesaugt und nun noch zweimal aus Wasser umkristallisiert. (Die hohe Lichtempfindlichkeit erfordert womöglich Ausschluß von Tageslicht.) Das Salz stellt seidig glänzende, zu Büscheln vereinte lange Nadeln dar. Die lufttrockene Substanz verliert weder beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum noch beim zweistündigen Erhitzen auf 100° an Gewicht. Erst bei längerem und stärkerem Erhitzen im Vakuum (im Dunkeln) färbt sich das Salz dunkel, ohne aber einen nennenswerten Gewichtsverlust zu erleiden.

6·653 <i>mg</i>	Substanz	gaben	7·145 <i>mg</i> CO ₂	und	1·960 <i>mg</i> H ₂ O
15·196 <i>mg</i>	„	„	0·482 <i>cm</i> ³ N	(727 <i>mm</i> , 21°)	
7·958 <i>mg</i>	„	„	5·179 <i>mg</i> BaSO ₄		
18·246 <i>mg</i>	„	„	7·001 <i>mg</i> AgCl		

Ber. für C₉H₁₂O₆NSAg: C 29·19, H 3·27, N 3·79, S 8·66, Ag 29·15%.
Gef.: C 29·29, H 3·30, N 3·52, S 8·94, Ag 28·88%.

Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure bzw. Glykokoll.

10 *g* frisch destilliertes Phenol wurden mit 10 *g* Hippursäure und 20 *g* konzentrierter Schwefelsäure 20 Stunden im Xylolbad erhitzt. Es folgt die übliche Aufarbeitung. Die mit Alkohol gewaschene Substanz stellt rein weiße, zu Polstern vereinte Blättchen dar (9·3 *g*, d. s. 66·8% der Theorie). Nach dem Umkristallisieren aus Wasser liegt der Schmelzpunkt bei 185—186° (korr.), die Schmelze ist gelbrot.

4·521 <i>mg</i>	Substanz	gaben	6·419 <i>mg</i> CO ₂	, 1·859 <i>mg</i> H ₂ O
11·885 <i>mg</i>	„	„	0·614 <i>cm</i> ³ N	(709 <i>mm</i> , 18°)
4·864 <i>mg</i>	„	„	4·501 <i>mg</i> BaSO ₄	

Ber. für C₈H₁₁O₆NS: C 38·53, H 4·45, N 5·62, S 12·87%.
Gef.: C 38·72, H 4·60, N 5·65, S 12·71%.

Die wässrige Lösung wird mit Eisen-III-chlorid rotviolett; die Färbung verschwindet durch Salzsäurezusatz, wird braun nach Zugabe von viel Alkohol.

Unter denselben Bedingungen wurden analoge Mengen von Glykokoll (4·2 *g*), Phenol (10 *g*) und konzentrierter Schwefelsäure (20 *g*) im Xylolbad erhitzt. Die Ausbeute betrug hier 8·5 *g* (61·1% der Theorie). Die aus Wasser umkristallisierte Substanz zeigt denselben

Schmelzpunkt wie die aus Hippursäure gewonnene (185—186°). Der Mischschmelzpunkt beider ergibt keine Depression.

Einwirkung von β -Naphthol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 *g* Hippursäure, 13 *g* β -Naphthol (zirka 60%iger Überschuß) und 20 *g* konzentrierte Schwefelsäure wurden durch zwölf Stunden im Xylobad erhitzt und anschließend in bekannter Weise weiterverarbeitet. Die ausfallende, fast weiße Substanz (8·1 *g*, d. s. 48·5% der Theorie) wurde nach dem Trocknen nicht mit Alkohol, sondern zwecks Entfernung der letzten β -Naphtholreste mit Äther gewaschen. Zur Analyse wird die Säure dreimal aus Wasser umkristallisiert. Sie schmilzt unscharf bei 228° mit tief dunkelroter Schmelze. Gleichzeitig zeigt sich Zersetzung (Hochsteigen in der Kapillare). Die Substanz stellt farblose, durchsichtige Blättchen dar, deren Analyse folgenden Befund zeigt:

4·315 <i>mg</i> Substanz	gaben	7·621 <i>mg</i> CO ₂ ,	1·664 <i>mg</i> H ₂ O
8·874 <i>mg</i>	„	0·359 <i>cm</i> ³ N (719 <i>mm</i> , 20°)	
4·960 <i>mg</i>	„	3·789 <i>mg</i> BaSO ₄ .	

Ber. für C₁₂H₁₃O₆NS: C 48·13, H 4·38, N 4·68, S 10·72%.

Gef.: C 48·17, H 4·32, N 4·46, S 10·49%.

Die wässrige Lösung des Körpers wird durch Eisen-III-chlorid schwach blau gefärbt; die Farbe schlägt durch Alkoholzusatz in Grün um und verschwindet nach Zugabe von Salzsäure. Die Säure ist leicht löslich in warmem Wasser, löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln nicht oder nur schwer löslich.