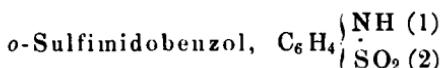


320. P. T. Cleve: Ueber Sulfimidoverbindungen.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Unter Sulfimidoverbindungen verstehe ich eine Reihe organischer Verbindungen, welche das zweiwertige Radical —NH—SO₂— enthalten. Sie entstehen durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chloride der Nitrosulfonsäuren, und zwar welche Stellung auch die NO₂- oder SO₂Cl-Gruppen einander gegenüber einnehmen. Die Sulfimidoverbindungen sind im Allgemeinen indifferente, und gegen Alkalien und Säuren sehr beständige Verbindungen. Sie sind grösstenteils feste, krystallisirbare Körper. Das Para-sulfimidobenzol scheint jedoch flüssig zu sein.

Von Sulfimidoverbindungen habe ich die folgenden dargestellt und analysirt:



Eine Lösung von *o*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid in Benzol wurde mit durch Eisessig verdünnter Jodwasserstoffsäure gemengt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Reaction unter Erwärmung ein, und man erhält bald eine krystallinische Masse, die man durch Waschen mit Alkohol von Jod befreit und aus kochendem Eisessig krystallisiert. Beim Erkalten setzen sich feine, gelbe Nadeln ab, die in Eisessig und in Alkohol sehr schwer löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 193°.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	46.88	46.45 pCt.
H	3.05	3.23 >
N	9.00	9.02 >
S	20.66	20.65 >
O	(20.41)	20.65 >
	100.00	100.00 pCt.



Diese Verbindung bildet sich beim Vermischen einer Lösung von *m*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure. Die Verbindung löst sich sehr leicht in kochendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten einer nicht zu gesättigten Lösung in gelben spissigen Nadeln ab. Schmelzpunkt 83°.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	47.20	46.45 pCt.
H	3.33	3.23 >
N	9.28	9.02 >
S	20.14	20.65 >
O	20.05	20.65 >
	100.00	100.00 pCt.

p-Sulfimidobenzol

wurde durch Vermischen einer ätherischen Lösung von *p*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit Jodwasserstoffsäure dargestellt. Ich erhielt so einen ölförmigen, in Eisessig sehr leicht löslichen Körper, welche ich nicht in festem krystallisierten Zustand erhalten konnte und nicht analysirt habe.

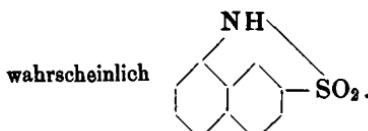
Die drei Nitrobenzolsulfonsäuren wurden nach den Angaben von Limpricht¹⁾ dargestellt und gereinigt.



Beim Vermischen einer warmen Lösung von α -Nitronaphthalinsulfonsäurechlorid²⁾ in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure erhält man bald ein sehr schwer lösliches, krystallinisches Pulver, welches nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig gelbe, kleine Krystallchen vom Schmelzpunkt 167° bildet. Diese Verbindung kann man stundenlang mit Natronlauge kochen. Die Natronlauge färbt sich braun, aber löst nur wenig.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	58.63	58.54 pCt.
H	3.29	3.41 >
N	6.74	6.83 >
S	15.45	15.61 >
O	(15.89)	15.61 >
	100.00	100.00 pCt.

 β -Sulfimidonaphthalin,

Diese Verbindung wurde, wie die vorige, aus β -Nitronaphthalinsulfonsäurechlorid³⁾ dargestellt. Sie bildet feine, gelbe Nadeln, welche

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 60. ²⁾ Bull. Soc. Chim. XXIV, p. 510. 1875.

³⁾ Bull. Soc. Chim. XXVI, p. 446. 1876.

in Eisessig und Alkohol sehr schwer löslich sind. Schmelzpunkt 180° (pulverförmige Substanz).

Analyse:

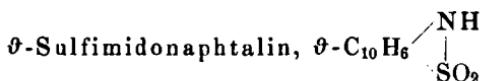
	Gefunden	Berechnet
C	58.64	58.54 pCt.
H	3.37	3.31 »
N	6.93	6.83 »
S	15.79	15.61 »
O	(15.27)	15.61 »
	100.00	100.00 pCt.



Auch diese Verbindung wurde durch Reduction einer Lösung von γ -Nitronaphthalinsulfonsäurechlorid¹⁾ in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Sie bildet glänzende, feine, citronengelbe Nadeln, welche in Eisessig und Alkohol sehr schwer löslich sind. Schmelzpunkt 124° (pulverförmige Substanz).

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	59.00	58.54 pCt.
H	3.40	3.41 »
N	6.96	6.83 »
S	15.70	15.61 »
O	(14.94)	15.61 »
	100.00	100.00 pCt.



Dasselbe wurde, wie die vorigen Verbindungen, aus ϑ -Nitronaphthalinsulfonsäurechlorid²⁾ erhalten. Es gleicht den beiden vorigen Verbindungen, schmilzt aber bei 173° (pulverförmig).

Die Verbindung löst sich in kochendem Acetanhydrid und kristallisiert daraus unverändert beim Erkalten.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2180.

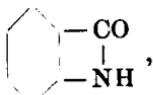
²⁾ Bull. Soc. Chim. XXIX, p. 414. 1878 (durch Druckfehler als ϑ bezeichnet).

Analyse:

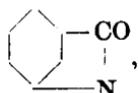
	Gefunden	Berechnet
C	58.99	58.54 pCt.
H	3.42	3.41 >
N	6.77	6.83 >
S	15.90	15.61 >
O	(14.92)	15.61 >
	100.00	100.00 pCt.

Diese Sulfimidoverbindungen sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und geben keine Salze mit Säuren oder Basen, weshalb auch die Molekulargewichte, streng genommen, nicht festgestellt sind. Man muss jedoch als das Natürlichste annehmen, dass sie die zweiwerthige Atomgruppierung — SO₂ — NH —, wie die Lactame — CO — NH — und die Lactone — CO — O — enthalten. Wollte man die Formeln verdoppeln, so würde dies zu ganz ungewöhnlichen, atomenreichen, geschlossenen Ketten führen.

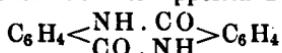
Unter den Lactamen sind zwei Verbindungen bekannt, welche als Analoga zu dem Ortho- und Metasulfimidobenzol angesehen werden können, nämlich das von Friedländer und Henriques¹⁾ beschriebene Anthranil,



und das von Piutti²⁾ erhaltene Amidobenzoïd,



welches Piutti jedoch mit der verdoppelten Formel



belegt, einer Formel, die 8 Kohlenstoffatome und 2 Stickstoffatome in geschlossener Bindung voraussetzt.

Das Anthranil hat schwach saure Eigenschaften und geht durch Einwirkung von Natronlauge in Anthranilsäure über. Die Sulfimidoverbindungen sind dagegen indifferent und gegen Alkalien sehr beständig.

Die Bildung innerer Anhydride setzt in der Regel, wie bekannt, voraus, dass die reagirenden Seitenketten sich in Orthostellung befinden. Die Sulfimidoverbindungen entstehen dagegen leicht, welche Stel-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2105.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1321.

lung auch die Seitenketten SO_2Cl und NO_2 einnehmen. Es entstehen somit geschlossene Ketten mit einer ungewöhnlich grossen Anzahl von Atomen. Man muss z. B. im $\alpha_1 = \alpha_2$ -Sulfimidonaphthalin eine Kette von 6 Kohlenstoff-, 1 Schwefel- und 1 Stickstoffatom annehmen.

Dieses ungewöhnliche Verhalten findet sich indessen auch bei den Diazosulfosäuren, welche immer entstehen, in welcher Stellung auch sich die Gruppen SO_2O und N_2 befinden mögen.

Es scheint somit, als ob die Gegenwart des Schwefels die Bildung von atomreicheren, geschlossenen Ketten, als Kohlenstoff allein oder Kohlenstoff und Stickstoff sie gestatten, veranlassen kann.

Upsala. Universitätslaboratorium.

321. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Induline und Azophenine.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte erschienene interessante Abhandlung der HHrn. Otto Fischer und Eduard Hepp veranlasst mich, in aller Kürze die Resultate einer Reihe von Versuchen mitzutheilen, welche sich in meiner Habilitationschrift (1885) beschrieben finden und deren ausführliche Publication an anderer Stelle beabsichtigt ist.

Das Azophenin ist zuerst von Kimmich¹⁾ erhalten worden. Da aber Kimmich sein Product nicht genügend reinigte, so ergaben seine Analysen unrichtige Zahlen und die Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}$. Unabhängig davon erhielt ich²⁾ (1877) einen Körper $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5$ bei der Zersetzung des Diphenylnitrosamins durch Anilin. Später (1883) habe ich, in Gemeinschaft mit A. Thomas³⁾ die Identität beider Producte und die Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5$ auch für das aus Nitrosophenol mittelst Anilin erhaltene Präparat nachgewiesen und den Namen Azophenin auch für das von mir erhaltene Product adoptirt.

Das Azophenin ist ein regelmässiges Zwischenproduct der Indulinbildung und lässt sich stets in unfertigen Indulinschmelzen nachweisen und aus denselben durch seine grosse Schwerlöslichkeit isoliren. In der That besteht die beste Darstellungsmethode des Azophenins darin,

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1028.

²⁾ Diese Berichte X, 1311.

³⁾ Journal of the Chem. Society 1883, S. 114.