

Das Salz löst sich in schwach erwärmtem Wasser anfangs unverändert, allein nach sehr kurzer Zeit tritt unter stürmischer Kohlensäureentwicklung ebenfalls obige Zersetzung ein, so dass es unmöglich ist, durch Umkristallisiren Individuen zu erhalten, welche zur krystallographischen Untersuchung geeignet wären.

Auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer kalt bereiteten Lösung des Salzes scheidet sich ein schwer lösliches dunkelrothes schuppig kristallinisches Baryumsalz aus.

Basel. Universitätslaboratorium.

340. C. Fahlberg und R. List: Ueber die Aether des Benzoësäuresulfinids und der *o*-Sulfaminbenzoësäure.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns¹⁾ über die Darstellung der Anhydroorthosulfaminbenzoësäure, »Saccharin« genannt, gearbeitet und auch versucht, den Aethyläther der Säure darzustellen. In eine alkoholische Lösung Benzoësäuresulfinids wurde trockenes Salzsäuregas geleitet und die Lösung verdampft. Jedoch gelang es derselben auf diesem Wege nicht, den Aether zu isoliren.

Fahlberg und Remsen²⁾ nahmen auf Grund der erhaltenen Resultate an, dass die Salze des Benzoësäuresulfinids *o*-sulfaminbenzoësäure Salze seien, dass hingegen die freie *o*-Sulfaminbenzoësäure nur in der Anhydridform als Benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix}>NH$, existenzfähig sei. Diese Ansichten erwiesen sich später als irrig.

Hall und Remsen³⁾ oxydirten Mesitylensulfamid; sie fanden, dass im Silbersalz des hierbei erhaltenen Mesitylensäuresulfinids, $\begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_2 \end{smallmatrix}<\begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix}>NH$, der Imidwasserstoff durch Silber ersetzbar sei. Die

Frage über die Constitution der Salze des Benzoësäuresulfinids wurde jedoch erst völlig klar gelöst durch die überraschenden Untersuchungen von Noyes⁴⁾. Wird *o*-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung mit Ferri-

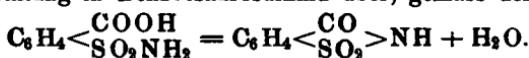
¹⁾ Americ. chem. Journ., Vol. I, 426. — Diese Berichte XII, 469.

²⁾ Ibidem.

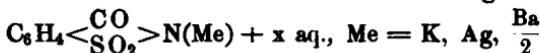
³⁾ Americ. chem. Journ. II, 135.

⁴⁾ Americ. chem. Journ. VIII, 176.

cyankalium oxydirt, so entsteht *o*-Sulfaminbenzoësäure, die bisher als nicht existenzfähig galt. Diese Säure geht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in Benzoësäuresulfinid über, gemäss der Gleichung:

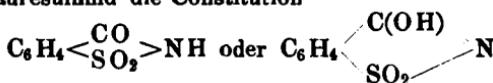


Die Salze der *o*-Sulfaminbenzoësäure sind durchaus verschieden von den Salzen des Benzoësäuresulfinids. Auch die Salze der *o*-Sulfaminbenzoësäure wandeln sich beim Erhitzen in die entsprechenden Salze des Benzoësäuresulfinids um. Neuerdings haben sich Remsen und Palmer¹⁾ eingehend mit der Untersuchung der Salze des Benzoësäuresulfinids befasst. Sie nehmen für die Salze die allgemeine Formel:



in Anspruch. In den Salzen ist demnach der Wasserstoff der Imidgruppe durch Metall ersetzt.

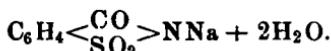
Remsen und Palmer waren weiterhin bemüht, den Aethyläther des Benzoësäuresulfinids durch Erhitzen des trockenen Silbersalzes mit Jodäthyl zu gewinnen, in der Absicht, die Frage zu entscheiden, ob dem Benzoësäuresulfinid die Constitution



zukomme. Es gelang ihnen jedoch nicht, ein einheitliches Product zu erhalten. Mit der experimentellen Prüfung gewisser technischer Fragen beschäftigt, gelang es uns, vom Benzoësäuresulfinid ausgehend, die Aether der Anhydroorthosulfaminbenzoësäure sowie der *o*-Sulfaminbenzoësäure darzustellen. Aus gewissen, gleich zu erörternden Spaltungsvorgängen ergibt sich evident die Constitution der Aether und somit auch der beiden Säuren.

Wir gingen vom Natronsalz des Benzoësäuresulfinids aus:

Natronsalz des Benzoësäuresulfinids,



Wird reines Benzoësäuresulfinid (Schmelzpunkt 223—224°) mit Natronlauge resp. -carbonat genau neutralisiert und die Lösung stark eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz in grossen rhombischen Tafeln aus. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab:

0.262 g Natronsalz verloren bei 150° 0.039 g H₂O und gaben 0.0773 g Natriumsulfat.

Ber. für C ₆ H ₄ <CO SO ₂ >NNa + 2H ₂ O	Gefunden
--	----------

2H ₂ O	14.9	14.9 >
Na	9.5	9.6 pCt.

¹⁾ Americ. chem. Journ. VIII, 223.

Das Natronsalz ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, in kaltem Alkohol ist es sehr schwer, in siedendem ziemlich schwer löslich. Sein Krystallwasser verliert es schon langsam bei 80°, rasch bei 150°. Es ist intensiv süß.

Aethyläther des Benzoësäuresulfinids, $C_9H_9SO_3N$.

Derselbe bildet sich schon in geringer Menge, wenn das Natronsalz in alkoholischer Lösung längere Zeit hindurch mit Jodäthyl am Rückflusskühler gekocht wird. Er entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn das getrocknete, wasserfreie Natronsalz mit Jodäthyl einige Stunden auf 230° im Rohr erhitzt wird.

Der Rohrinhalt wurde mit Wasser aufgenommen, um den in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Aether von dem gebildeten Jodnatrium zu trennen. Durch Umkristallisiren aus kochendem Wasser, in dem er ziemlich leicht löslich ist, lässt er sich unschwer reinigen. Er scheidet sich daraus zunächst als Oel ab, die wässrige Flüssigkeit stark trübend.

Beim Erkalten der letzteren kristallisiert er in langen, weissen Nadeln. In Aether und Alkohol ist er sehr leicht löslich; er kristallisiert aus beiden ebenfalls in Nadeln. Der Aether schmilzt bei 93 – 94° C. (uncorr.). Schon unterhalb seines Schmelzpunktes ist er flüchtig.

Analysenergebniss:

Ber. für $C_9H_9SO_3N$	Gefunden
C 51.2	50.9 pCt.
H 4.3	4.7 »
S 15.2	15.4 »
N 6.6	7.0 »

0.180 g Aether gaben 0.336 g Kohlensäure und 0.0786 g Wasser.

0.2282 g Aether gaben 0.2558 g Baryumsulfat (Carius Methode).

0.2642 g Aether gaben 15.2 ccm Stickstoff bei 11.5° C. und 772 mm Druck.

Während das Benzoësäuresulfinid sowie alle Salze desselben stark süß sind, ist der Aether vollständig geschmacklos.

Spaltung des Aethers durch Salzsäure.

Benzoësäuresulfinid liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr selbst schon beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure *o*-Sulfobenzoësäure und Ammoniak resp. Chlorammonium.

Ganz analog zerfällt der Aether mit Salzsäure in *o*-Sulfobenzoësäure und Aethylamin gemäss der Gleichung:



0.9 g Aether wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr wenige Stunden auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt mit Kalilauge übersättigt und überdestillirt. Das freigewordene Aethylamin wurde in Salzsäure

aufgefangen, die salzaure Lösung eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit Platinchlorid gefällt. Es wurden erhalten 1.0245 g $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$ (theoretische Ausbeute gemäss obiger Gleichung 1.060 g).

0.3924 g Platinsalz gaben 0.1265 g Platin.

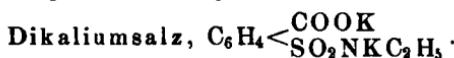
Ber. für $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt	39.1

Die Entstehung von Aethylamin bei dieser Spaltung wurde weiterhin auch durch die Hofmann'sche Isonitril- und die Senfölprobe constatirt.

Nach vorliegender Zersetzung erscheint für das Saccharin, seine Salze und Aether nur die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{matrix} > \text{NX}$ gerechtfertigt.

Ein Aether der Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{matrix} > \text{N} \quad \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) = \text{SO}_2$ könnte unmöglich Aethylamin liefern, sondern müsste in Alkohol und *o*-Sulfobenzoësäure zerfallen. Die Bildung der *o*-Sulfobenzoësäure wurde durch die Isolirung des sauren Kalisalzes und Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat, wobei sich Salicylsäure bildete, festgestellt.

Darstellung der *o*-Aethylamidosulfobenzoësäure.



Der Aethyläther des Benzoësäuresulfinids erweist sich gegenüber wässrigem Kali als sehr beständig. In siedender concentrirter Kalilauge löst er sich auf und scheidet sich beim Erkalten derselben wieder aus.

Anders verhält er sich gegen alkoholisches Kali. Erhitzt man den Aether (in alkoholischer Lösung) mit alkoholischem Kali kurze Zeit auf dem Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit sehr bald zu einem krystallinischen Brei von perlmuttenglänzenden Blättchen. Der gebildete Körper erwies sich als das Dikaliumsalz der *o*-Aethylamido-sulfobenzoësäure.

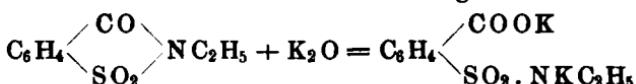
Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{COOK} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NKC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	K	
	25.6	25.5 pCt.
	S 10.5	10.9 »

0.3425 g exsiccatortrocknes Salz gaben 0.195 g Kaliumsulfat.

0.2709 g exsiccatortrocknes Salz gaben 0.2142 g Baryumsulfat (Fahlberg und Iles Methode¹⁾).

¹⁾ Diese Methode (vergl. diese Berichte XI, 1187) wurde mit Ausnahme des eben erwähnten leicht flüchtigen Aethers des Benzoësäuresulfinids bei allen übrigen Körpern zur Schwefelbestimmung angewendet. Das Verfahren wurde insfern vereinfacht, als das Schmelzen mit Aetzkali nicht im Silber-, sondern im

Dieses Salz bildet sich aus dem Aether gemäss der Gleichung:

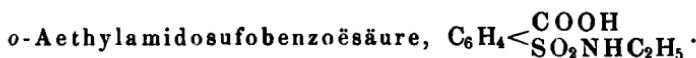


Das Dikaliumsalz reagirt stark alkalisch und ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser.

Entsprechend entsteht durch Erhitzen des Aethers mit Natriumalkoholat das Dinatriumsalz, welches in feinen, rosettenförmig gruppierten Nadeln krystallisiert.

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{COONa} \\ \diagup \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NaC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Na 16.85	
Na 16.75 pCt.		

0.2926 g Natronsalz gaben 0.1512 g Natriumsulfat.



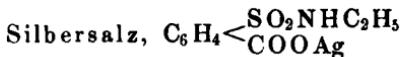
Diese Säure scheidet sich beim Ansäuren der wässrigen Lösung des Kali- resp. Natronsalzes als Oel ab. Bei mehrtägigem Stehen beginnt letzteres in kleinen prismatischen Gebilden zu krystallisiren. Durch Röhren mit einem Glasstab erstarrt es dann rasch zu einem aus Nadeln bestehenden, festen Kuchen. In Wasser löst sich die neue Säure ziemlich leicht, sehr leicht in Alkohol und Aether, woraus sie in Nadeln krystallisiert.

Analyse:

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{SO}_2 \cdot \text{NH C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$	S 14.0	
S 13.8 pCt.		

0.1753 g Säure gaben 0.1761 g Baryumsulfat.

Die Säure besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 102° beginnt sie zu erweichen; erst bei 116° ist sie völlig geschmolzen.



Wird die Säure mit Ammoniak genau neutralisiert und Silbernitrat zugesetzt, so krystallisiert das Silbersalz in Gestalt sphärolithisch gruppipter Nadelchen allmählich aus. In Wasser ist es leicht löslich. Es ist ziemlich lichtempfindlich.

eisernen Tiegel vorgenommen wurde. Ebenso ist es zweckmässig, um die Verluste, die durch das kaum zu vermeidende Spritzen des Kalihydrates entstehen, zu vermeiden, die zu analysirende Substanz nicht gleich von vorn herein auf das geschmolzene Kali zu bringen, sondern vielmehr das Kali erst bis zum ruhigen, blasenfreien Schmelzen zu erhitzen und danach erst die Substanz einzutragen.

Berechnet für C ₆ H ₄ ^{SO ₂ . NH C ₂ H ₅} COO Ag		Gefunden
Ag 32.1		32.3 pCt.

0.1305 g Silbersalz gaben 0.0421 Silber.



Es bildet sich beim Zusatz von Kupfersulfat zur wässerigen Lösung des Ammonsalzes der Säure. Das Kupfersalz krystallisiert in dunkelgrünen, in kaltem Wasser schwerlöslichen Prismen. Sein Krystallwassergehalt ist nicht bestimmbar. Beim Erhitzen wird es blaugrün, indem es unter langsamer Zersetzung stetig an Gewicht abnimmt.

Berechnet für (C ₆ H ₄ ^{SO ₂ NH C ₂ H ₅})₂Cu + 2H ₂ O		Gefunden
C 38.9		39.2 pCt.
H 4.3		4.3 «
Cu 11.4		11.7 «

0.2262 g Kupfersalz gaben 0.3163 g Kohlensäure und 0.0859 g Wasser.

0.2262 g Kupfersalz gaben 0.0324 Kupferoxyd.

Aethyläther der o-Sulfaminbenzoësäure,



Diese mit der o-Aethylamidosulfobenzosäure isomere Verbindung lässt sich erhalten, indem man in eine Lösung von Benzoësäuresulfinid in absolutem Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitet. Beim langsamem Verdunsten der Lösung krystallisiert dann der neue Aether allmählich in langen, weissen Nadeln aus.

Berechnet für C ₆ H ₄ ^{SO ₂ NH ₂} COOC ₂ H ₅		Gefunden
S 14.0		13.8 pCt.

0.2065 g Substanz gaben 0.2065 Baryumsulfat.

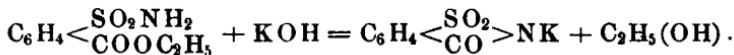
Der Aether der o-Sulfaminbenzoësäure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Er schmilzt bei 83° C. (uncorr.), und geht dabei unter Alkoholabspaltung in Benzoësäuresulfinid über. Während die o-Sulfaminbenzoësäure die Eigenthümlichkeit zeigt ¹⁾, dass sie, nachdem sie bei 153° geschmolzen, alsbald wieder fest wird und nun erst bei 210° schmilzt, bleibt der Aether, nachdem er einmal geschmolzen, auch in diesem Zustand.

Es lag die Vermuthung nahe, durch Verseifen des Aethers zur o-Sulfaminbenzoësäure selbst zu gelangen.

¹⁾ Americ. Chem. Journ. VIII, 179.

Spaltung des *o*-Sulfaminbenzoësäureäthers mit Kali.

Der Versuch ergab, dass beim Verseifen des Aethers mit Kali nicht die *o*-Sulfaminbenzoësäure, sondern unter Abspaltung von Alkohol Benzoësäuresulfinid resp. das Kalisalz desselben entsteht, gemäss der Gleichung:

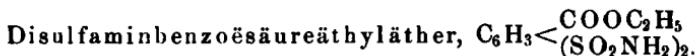


Versetzt man den in Wasser suspendirten Aether der *o*-Sulfaminbenzoësäure mit äquivalenten Mengen Kali, so löst er sich rasch darin schon in der Kälte auf. Die Lösung reagirt neutral und schmeckt intensiv süß. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt Benzoësäuresulfinid aus. Die Abspaltung von Alkohol wurde durch die Jodoformreaction festgestellt.

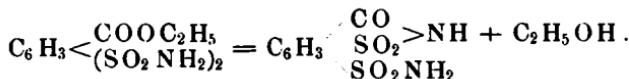
Auch mit Natron und Ammoniak erfährt der Aether diese Spaltung; selbst schwache Basen wie Kalk, Baryt, ja sogar kohlensaures Natron wirken schon in der Kälte ein unter der Bildung der entsprechenden Salze des Benzoësäuresulfinids und Alkohol.

Auch gegen Säuren zeigt sich der Aether höchst unbeständig. Wie er schon beim anhaltenden Kochen in wässriger Lösung nach und nach in Benzoësäuresulfinid und Alkohol zerfällt, so wird er durch verdünnte Säuren rasch, durch concentrirte sofort in seine beiden Componenten zerlegt.

Eine dem *o*-Sulfaminbenzoësäureäther analog constituirte Verbindung ist von dem Einen von uns¹⁾ aus dem Sulfaminbenzoësäuresulfinid auf ganz ähnliche Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung desselben dargestellt worden: Es ist dies der



Auch dieser Aether spaltet sich beim Erhitzen für sich oder schon in der Kälte mit wässrigem Kali, wie ein Versuch ergab, unter Alkoholabgabe im Sinne der Gleichung:

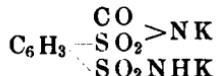


Mit alkoholischem Kali bildete sich zunächst ein Dikaliumsalz der Formel: $\text{C}_7\text{H}_4\text{K}_2\text{S}_2 \cdot \text{SO}_5\text{N}_2$.

	Berechnet	Gefunden
K	23.1	23.1 pCt.

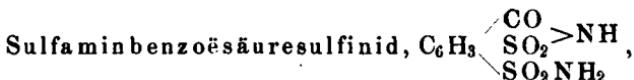
0.2726 g exsiccatortrocknes Salz gaben 0.1397 Kaliumsulfat.

Dem Kalisalz kommt die Constitutionsformel:



¹⁾ Americ. Chem. Journ. II, 187.

zu. Es reagirt stark alkalisch. An der Luft ist es leicht zerfliesslich. Auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich das



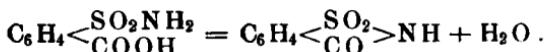
in den bekannten rhombischen Tafeln aus.

Da es uns nicht gelang, die *o*-Sulfaminbenzoësäure aus dem Aether zu erhalten, so versuchten wir, von der *o*-Sulfaminbenzoësäure ausgehend, den Aether darzustellen.

Wir oxydirten genau nach den Angaben von Noyes¹⁾ *o*-Toluolsulfamid in stark alkalischer Lösung mit Ferricyankalium. Es wurden 21 pCt. der theoretisch möglichen Menge an *o*-Sulfaminbenzoësäure erhalten. Ein Theil des Amides lieferte unter Ammoniakentwicklung *o*-Sulfobenzoësäure, während der grösste Theil überhaupt nicht angegriffen war. Das unzersetzte *o*-Toluolsulfamid lässt sich von der gebildeten *o*-Sulfaminbenzoësäure leicht durch seine Unlöslichkeit in Natriumcarbonat trennen. Die erhaltene Säure zeigte dann die von Noyes angegebenen Eigenschaften. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt 154° geht sie in Benzoësäuresulfinid über.

Zur Darstellung des Aethers leiteten wir zunächst in die alkoholische Lösung der Säure trocknes Salzsäuregas.

Hierbei ergab sich, dass nach der Sättigung mit Salzsäure die alkoholische Lösung intensiv süß schmeckte. Es wirkt also bei der *o*-Sulfaminbenzoësäure die Salzsäure gerade entgegengesetzt wie bei dem Benzoësäuresulfinid, nämlich wasserabspaltend gemäss der Gleichung:



Es war daher selbstverständlich, dass beim Verdunsten der Lösung in der Kälte sich nunmehr wieder durch die Einwirkung des mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols auf das entstandene Benzoësäuresulfinid der *o*-Sulfaminbenzoësäureäther bildete.

Wir versuchten daher auf anderem bekannten Wege den Aether darzustellen: aus dem Natronsalz der Säure mit Jodäthyl. In der That vermochten wir so den Aether zu isoliren. Er erwies sich als völlig identisch mit dem aus Saccharin erhaltenen.

o-Sulfaminbenzoësäure, Jodäthyl und Natriumalkoholat wurden in entsprechenden Mengen mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der Alkohol wurde abdestillirt. Es hinterblieb ein bald erstarrendes Oel, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 83° krystallisierte. Seine Identität mit dem aus Benzoësäuresulfinid erhaltenen

¹⁾ Americ. Chem. Journ. VIII, 178.

o-Sulfaminbenzoësäureäther wurde weiterhin auch durch jene charakteristische Spaltung in Benzoësäuresulfinid und Alkohol bestätigt.

Es sei uns schliesslich gestattet, die Ergebnisse unserer Untersuchungen zu folgenden allgemeinen Schlussfolgerungen zusammenzufassen:

1. Die Sulfinide der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind die Anhydride der entsprechenden *o*-Sulfamincarbonsäuren. Sowohl die ersteren, als auch die letzteren sind starke Säuren und bilden Salze und Aether, die von einander durchaus verschieden sind.

2. Die Salze der *o*-Sulfamincarbonsäuren gehen beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in die Salze der entsprechenden Sulfinide über; die Aether und die freien Säuren selbst liefern unter Alkohol- resp. Wasserabgabe die entsprechenden Sulfinide.

3. Erhitzt man die Alkalosalze der Sulfinide mit Halogenalkylen, so erhält man die Aether. In den Aethern der Sulfinide ist der Wasserstoff der Imidgruppe durch Alkyl ersetzt.

4. Die Aether geben mit alkoholischem Kali verseift alkylirte *o*-Sulfamincarbonsäuren, die mit den Aethern der *o*-Sulfamincarbonsäuren isomer sind.

5. Beim Erhitzen mit Salzsäure spalten sich die Aether der Sulfinide in Alkylamine und Sulfonsäuren aromatischer Carbonsäuren.

6. Die Sulfinide lassen sich leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung in die Aether der *o*-Sulfamincarbonsäuren überführen.

Wir beabsichtigen, obige Reactionen auch noch mit einigen anderen Sulfiniden auszuführen, um die Allgemeinheit unserer Folgerungen zu beweisen.

Wir werden nächstens über einige interessante Oxydationserscheinungen der Sulfinide berichten.

Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe, im Mai 1887.

341. A. Claus und M. Kickelhayn: Zur Kenntniss der Cinchoninsäure.

[Mitgetheilt von A. d. Claus.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Im vierten Hefte des diesjährigen Jahrganges dieser Berichte S. 636 findet sich eine Mittheilung von W. Muthmann und J. U. Nef über die Krystallform der Cinchoninsäure. Dieselben haben Cinchoninsäure von verschiedenem Ursprung in Krystallen mit 2 Molekülen Krystallwasser erhalten, deren krystallographische Untersuchung eine von