

440. J. A. Jesurun: Ueber die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf *o*-Benzoësäuresulfinid (Saccharin).

(Eingegangen am 12. August.)

Eine Veröffentlichung von R. N. Brackett¹⁾ über die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid und Methylalkohol auf *o*-Benzoësäure-sulfinid war die Veranlassung zu dieser Arbeit.

Brackett behauptet, einen Dimethyläther der Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix} C(OCH_3)_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix}>NH$ gefunden zu haben und schliesst daraus, dass ein Dicblorid, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CCl_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix}>NH$, entstanden sein musste, aus welchem der Aether durch Einwirkung von Methylalkohol gebildet wird.

Nach meinen Untersuchungen sind die Angaben Brackett's unrichtig; dieselben beruhen auf sehr flüchtig ausgeführten Versuchen. Ich habe mich daher zunächst mit der Wiederholung der Brackettschen Arbeit beschäftigt, wobei ich genau nach dessen Vorschriften verfuhr.

Zu diesem Zwecke wurden gleiche Mengen Benzoësäuresulfinid und Phosphor-pentachlorid in einem Kolben zwei Stunden lang bei 70—75° C. erhitzt. Dem Reactionsproduct wurde unter starker Abkühlung Methylalkohol tropfenweise zugegeben bis keine Salzsäure-entwicklung mehr eintrat. Die krystallinische Ausscheidung wurde von der alkoholischen Lauge getrennt und mit Methylalkohol gekocht. Aus dieser Lösung krystallisierten beim Erkalten Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 125 bis 126° C. (uncorr.) schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4<\begin{smallmatrix} C(OCH_3)_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix}>NH$.

Procente: C 47.16, H 4.80, N 6.11, S 13.97.

Ber. für $C_6H_4<\begin{smallmatrix} COOCH_3 \\ SO_2 NH_2 \end{smallmatrix}>$.

Procente: C 44.65, H 4.19, N 6.51, S 14.88.

Gef. » » 44.51, « 4.32, » 6.82, » 14.92, 1489.

Die bei den Analysen gefundenen Zahlen stimmen nicht mit denjenigen Brackett's überein, welche allerdings auf den Dimethyläther hinweisen (S: 13.87, 13.83 pCt.; N: 5.74 pCt.).

Der von mir gefundene Körper verhält sich analog dem von Fahlberg und List²⁾ beschriebenen *o*-Sulfaminbenzoësäureäthyläther, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} COOC_2H_5 \\ SO_2 NH_2 \end{smallmatrix}>$; er geht durch Kochen mit Aetz- und kohlenauren Alkalilösungen und mit wässrigem Ammoniak glatt in die betreffenden Salze des *o*-Benzoësäuresulfinids über.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 9, 407. ²⁾ Diese Berichte 20, 1601.

Zur weiteren Identificirung des von mir gefundenen Methyläthers mit demjenigen der *o*-Sulfaminbenzoësäure wurde letzterer durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von *o*-Benzoësäuresulfinid in Methylalkohol dargestellt.

Der auf diese Weise gewonnene Aether krystallisiert in dünnen Säulen, die bei 125—126° C. (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 < \text{COOCH}_3 \text{SO}_2\text{NH}_2$.

Procente: C 44.65, H 4.19, N 6.51, S 14.88.

Gef. » » 44.40, » 4.27, » 6.78, » 14.65, 14.71.

Brackett's vermeintlicher Dimethyläther und der von mir nach dessen Vorschriften gewonnene Aether besitzen denselben Schmelzpunkt wie der auf andere Weise dargestellte *o*-Sulfaminbenzoësäuremethyläther. Da meine Analysenergebnisse mit den für diesen Aether berechneten Zahlen übereinstimmen, so ist es erwiesen, dass man es hier mit einem und demselben Körper zu thun hat.

Man ersieht bieraus, dass Phosphorpentachlorid unter den gegebenen Bedingungen auf *o*-Benzoësäuresulfinid nicht chlorirend, vielmehr analog wasserfreier Salzsäure in Gegenwart von Alkohol ätherificirend wirkt.

Anders verhält es sich jedoch bei höherer Temperatur. Schon bei 100° C. findet eine Einwirkung statt unter Bildung eines Monochlorids, welches sich mit Alkohol zu einem Aether vom Schmelzpunkte 215—216° C. (uncorr.) umsetzt.

Die Entstehung dieses Aethers gab mir einen weiteren Grund, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Benzoësäuresulfinid eingehend zu studiren.

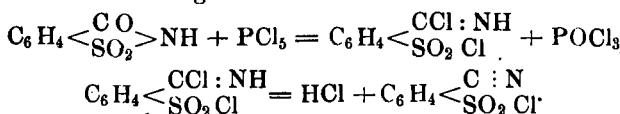
Ich habe gefunden, dass nicht ein Dichlorid, sondern, dass je nach der Temperatur, bei welcher die Reaction stattfindet, zwei verschiedene, aber isomere Monochloride der empirischen Formel $C_7H_4SO_2NCl$ entstehen. Bei niedriger Temperatur und unter Druck wird das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid, $C_6H_4 < \text{SO}_2 \text{Cl} \text{CN}$, gebildet; bei höherer Temperatur unter gewöhnlichem Luftdruck gelangt man zu einem isomeren Chlorid, welchem nach allen seinen Reactionen die Constitutionsformel, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C.Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \quad \text{N} \end{array}$, zugekannt werden muss. Dieser Körper kann als ein Chlorderivat einer mit dem *o*-Benzoësäuresulfinid (Saccharin) isomeren, hypothetischen Verbindung $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \quad \text{N} \end{array}$, angesehen werden, die nach Analogie mit den Pseudoisatin und dem Pseudocarbostyrol mit dem Namen »Pseudosaccharin« bezeichnet werden möge.

I. *o*-Cyanbenzolsulfochlorid, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CN \\ SO_2 \\ Cl \end{smallmatrix}$

Dieses Chlorid erhält man durch zweistündiges Erhitzen von 1 Mol. *o*-Benzoësäuresulfinid mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr bei 70—75° C. Beim Oeffnen des Rohres entwickelte viel Salzsäuregas. Das Reactionsproduct wurde auf Eis gegossen, wodurch sich ein Oel ausschied, das nach einiger Zeit zu einer amorphen Masse erstarrte. Letztere wurde an der Luft getrocknet und mehrmals aus Benzol umkristallisiert.

Das Chlorid krystallisiert aus Benzol in derben Krystallen, die bei 69—70° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Entstehung des *o*-Cyanbenzolsulfochlorids aus dem *o*-Benzoësäuresulfinid ist so zu erklären, dass analog der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide¹⁾ ein intermediäres, unbeständiges Imidchlorid sich bildet, welches durch Abspaltung von Salzsäure in ein Nitril übergeht:



Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot CN \cdot SO_2 Cl$.

Procente: Cl 17.62, S 15.88.

Gef. » » 17.22, » 15.43, 15.70.

Das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid ist ziemlich unbeständig. Durch Kochen mit Wasser entsteht *o*-Cyanbenzolsulfosäure neben Salzsäure. Es gelang mir nicht, die *o*-Cyanbenzolsulfosäure zu isolieren, wohl aber deren Natronsalz. Dasselbe krystallisiert aus Wasser in Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot CN \cdot SO_2 ONa + 1 H_2O$.

Procente: H_2O 8.07, Na 10.31, S 14.35.

Gef. » » 8.35, 8.31, » 10.37, 10.28, » 14.23, 14.31.

Wird das Chlorid dagegen mit wenig Wasser längere Zeit oder unter Druck bei 95—100° C. erhitzt, so wirkt das Wasser in Gegenwart der entstandenen Salzsäure auf die gebildete *o*-Cyanbenzolsulfosäure ein und führt dieselbe in die *o*-Benzaminsulfosäure über.

Nach dem Einengen der Lösung erhält man die *o*-Benzaminsulfosäure in Form einer sirupösen Masse, die erst nach längerem Stehen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt. Nach wiederholtem Umkristallisiren aus Wasser wurden derbe Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten. Die bei 110—120° C. getrocknete Säure schmilzt bei 183—184° C. (uncorr.).

Um diese Säure mit der von Fahlberg und Barge²⁾ erhaltenen *o*-Benzaminsulfosäure identifizieren zu können, wurden das charakte-

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 184, 1.

²⁾ Diese Berichte 22, 760.

ristische Ammon- und das Silbersalz daraus dargestellt. Diese Salze besitzen in der That dieselben Eigenschaften, wie die von Fahlberg und Barge beschriebenen.

Analyse des Ammonsalzes: Ber. für $C_6H_4 \cdot CONH_2 \cdot SO_2ONH_4 + 1 H_2O$.

Procente: H_2O 7.63, N 11.86, S 13.56.

Gef. » 7.64, 7.70, » 12.36, 12.17, » 13.33, 13.36.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für $C_6H_4 \cdot CONH_2 \cdot SO_2OAg + 1 H_2O$.

Procente: H_2O 5.52, Ag 33.13.

Gef. » 5.58, 5.52, » 33.08, 33.17.

Die *o*-Benzaminsulfosäure wurde endlich nach der von Fahlberg und Barge angegebenen Methode dargestellt, um den Schmelzpunkt meiner Säure controliren zu können.

Die bei 110—120° C. getrocknete Säure schmolz bei 185—186° C. (uncorr.).

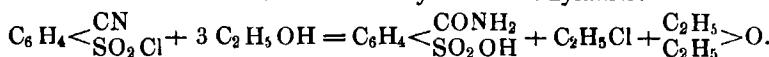
Wird das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid mit Wasser bei höherer Temperatur (180°) unter Druck erhitzt, so erleidet die zunächst gebildete *o*-Benzaminsulfosäure weitere Zersetzung und es entsteht schliesslich saures *o*-sulfobenzoësaures Ammon.

Die *o*-Sulfobenzoësäure ist demnach eine stärkere Säure als die Salzsäure. Dies wurde auch durch einen Nebenversuch bestätigt gefunden. Erhitzt man concentrirte Lösungen von *o*-Sulfobenzoësäure und Chlorammonium zusammen auf dem Dampfbade, so entweicht Salzsäure und man erhält beim Erkalten der Lösung die für das saure *o*-sulfobenzoësäure Ammon charakteristischen Krystalle.

Durch Einwirkung von Alkohol auf das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid hoffte ich, den Aether der *o*-Cyanbenzolsulfosäure zu erhalten, der mit dem von Fahlberg und List¹⁾ dargestellten Saccharinäthyläther, $C_6H_4 < \overset{CO}{SO_2} > NC_2H_5$, isomer sein würde. Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche blieben erfolglos.

Ebensowenig gelang es mir, einen Imidoäther darzustellen. Die Erfahrungen Pinner's²⁾, dass aromatische Cyanide, welche an einem zur Cyangruppe in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatom eine Seitenkette statt Wasserstoff enthalten, keine Imidoäther liefern, finden auch hier Bestätigung.

Erhitzt man die alkoholische Lösung des *o*-Cyanbenzolsulfochlorids im offenen Kolben oder unter Druck, so bildet sich stets *o*-Benzaminsulfosäure neben Chloräthyl und Diäthyläther:

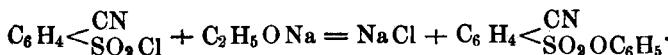


Auch durch Einwirkung von Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auf das Chlorid konnte kein Aether erhalten werden. Es

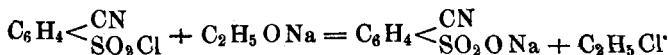
¹⁾ Diese Berichte 20, 1598.

²⁾ Pinner, die Imidoäther und ihre Derivate, 1892.

war anzunehmen, dass sich bei dieser Reaction der Cyanbenzolsulfo-säureäther nach folgender Gleichung bilden würde.:



Die Reaction verläuft aber so, dass *o*-cyanbenzolsulfo-saures Natron neben Aethylchlorid gebildet wird:



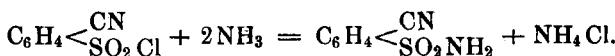
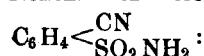
Das *o*-cyanbenzolsulfo-saure Natron krystallisiert aus Wasser in Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{---CN---SO}_2\text{ONa} + 1\text{H}_2\text{O}$.

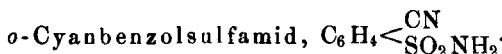
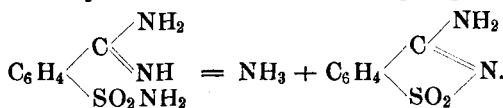
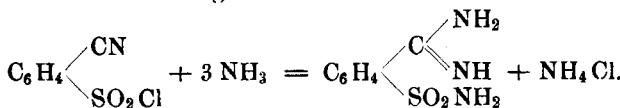
Procente: H_2O 8.07, Na 10.31, S 14.35.

Gef. " " 8.07, 7.97, " 10.32, 10.38, " 14.17, 14.29.

Zur weiteren Charakterisirung des *o*-Cyanbenzolsulfochlorids wurde das Amid dargestellt. Hierbei ergab sich, dass, je nachdem man Ammoniak in berechneter Menge oder in Ueberschuss auf das Chlorid einwirken lässt, zwei verschiedene, aber isomere Amide entstehen. Im erstenen Falle entsteht das *o*-Cyanbenzolsulfamid,



Bei Anwendung von überschüssigem Ammoniak erhält man einen mit dem *o*-Cyanbenzolsulfamid isomeren Körper, der, wie spätere Versuche zeigen werden, mit dem aus dem Pseudosaccharinchlorid durch Behandlung mit Ammoniak entstehenden Pseudosaccharinamid identisch ist. — Es bildet sich zunächst das *o*-Benzamidinsulfamid, welches durch Condensation unter Abspaltung von Ammoniak in das Pseudosaccharinamid übergeht:



Die Darstellung dieses Amids gelingt nur durch Behandlung des *o*-Cyanbenzolsulfochlorids mit der berechneten Menge Ammoniak. Zu diesem Zwecke sättigt man trockenes Benzol mit Ammoniakgas und stellt den Ammoniakgehalt durch Titration fest. Andererseits löst man eine abgewogene Menge des Chlorids in Benzol, fügt soviel von

dem ammoniakhaltigen Benzol hinzu, dass das Verhältniss von 1 Mol. Chlorid zu 2 Mol. Ammoniak erreicht wird und schüttelt die Mischung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Die krystallinische Ausscheidung enthält das Amid neben Chlorammonium, welches durch Behandlung mit wenig Wasser entfernt wird. Durch wiederholtes Umkristallisiren aus absolutem Alkohol erhält man das Amid in Blättchen, die bei 260° C. noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot CN \cdot SO_2NH_2$.

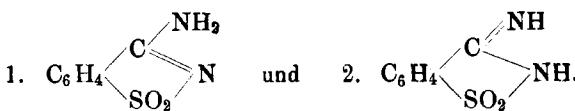
Procente: C 46.15, H 3.30, N 15.38, S 17.58.

Gef. » » 46.00, » 3.41, » 15.90, » 17.49, 17.40.

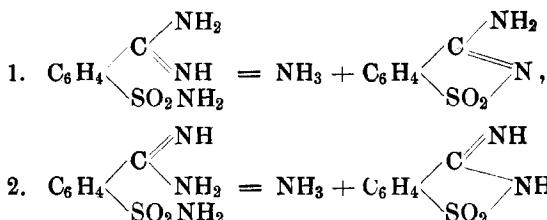
Das *o*-Cyanbenzolsulfamid ist fast unlöslich in Benzol; in kaltem Wasser und absolutem Alkohol ist es ziemlich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich.

Uebergiesst man das *o*-Cyanbenzolsulfamid mit wässrigem Ammoniak, so tritt bald eine vollständige Lösung ein. Beim Erhitzen der Flüssigkeit scheidet sich ein in Wasser sehr schwer löslicher Körper aus, der nach seiner Krystallisation und seinen Eigenschaften mit dem Pseudosaccharinamid identisch ist. Diese Reaction erklärt auch die Entstehung von Pseudosaccharinamid bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf *o*-Cyanbenzolsulfochlorid.

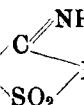
Betrachtet man letzteren Vorgang genauer, so wird man finden, dass zwei mit dem *o*-Cyanbenzolsulfamid isomere Körper möglich sind:



Beide Verbindungen kann man sich durch Condensation des intermediären Productes, des *o*-Benzamidinsulfamids, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array} \text{SO}_2 \text{NH}_2$, entstanden denken, je nachdem das Ammoniakmolekül aus der Sulfamid- und der Imidgruppe oder aus der Sulfamid- und der Amidgruppe abgespalten wird:



Es ist mir gelungen, den ersten Körper zu isolieren und seine Identität mit dem aus Pseudosaccharinchlorid entstehenden Amid fest-



 zustellen. Die andere Verbindung, $C_6H_4-C(=NH)-NH-SO_2$, scheint unbeständig zu sein und schon durch Kochen mit Wasser in *o*-Benzoësäuresulfonid überzugehen.

Es war nun interessant, zu ergründen, ob diese beiden Reactionen wirklich neben einander verlaufen.

Zu diesem Zwecke wurde das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid mit einem substituirten Ammoniak, dem Anilin, bei 150^0 C. unter Druck erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde von dem überschüssigen Anilin befreit und nach dem Trocknen mit Benzol erhitzt. Ein Theil des Productes wurde vom Benzol aufgenommen und krystallisierte daraus in gelben Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $187-189^0$ C. (uncorr.) schmolzen.

Nach den Analysen besitzt diese Verbindung die empirische Formel $C_{19}H_{14}SO_2N_2$.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}SO_2N_2$.

Procente: C 68.26, H 4.19, N 8.38, S 9.58.

Gef. » » 68.28, » 4.34, » 8.43, 8.76, » 9.59, 9.47.

Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; es wurden kleine Tafeln erhalten, die bei 315^0 noch nicht schmolzen.

Diesem Körper kommt nach den Analysenergebnissen die empirische Formel $C_{13}H_{10}SO_2N_2$ zu.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}SO_2N_2$.

Procente: C 60.47, H 3.88, N 10.85, S 12.40.

Gef. » » 60.35, » 3.92, » 11.29, » 12.43, 12.36.

Während für die Formel $C_{19}H_{14}SO_2N_2$ in diesem Falle nur eine



 Constitutionsformel, $C_6H_4-C(=NH)-NC_6H_5-SO_2$, möglich ist, können dem Körper von der Formel $C_{13}H_{10}SO_2N_2$ zweierlei Constitutionsformeln zugesprochen werden:

1. $C_6H_4<^{CN}_{SO_2}NHC_6H_5$ und 2. $C_6H_4-C(=NH)-N-SO_2$.

Ich versuchte, diese beiden Körper auf anderem Wege darzustellen, um die Identität der oben erhaltenen Verbindung mit dem einen oder dem anderen feststellen zu können.

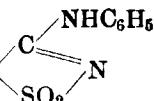
Das *o*-Cyanbenzolsulfanilid, $C_6H_4<^{CN}_{SO_2}NHC_6H_5$, konnte analog dem *o*-Cyanbenzolsulfamid durch Einwirkung der berech-

neten Menge Anilin auf das Chlorid erhalten werden. Das *o*-Cyanbenzolsulfamid ist in Benzol leicht löslich; seine Löslichkeit in Wasser ist sehr gering (1:3333 bei 17 $\frac{1}{3}$ C., 1:2700 bei 100° C.), in Alkohol bedeutend grösser. Aus Benzol umkristallisiert erhält man kleine Prismen, die bei 150—152° C. (uncorr.) schmelzen.

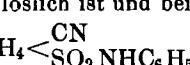
Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot CN \cdot SO_2NH_2H_5$:

Procente: C 60.47, H 3.88, N 10.85, S 12.40.

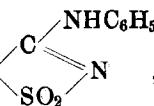
Gef. » » 60.33, » 4.13, » 11.06, » 12.24, 12.23.

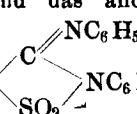
Den anderen Körper von der Constitution C_6H_4 

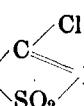
erhält man leicht aus dem Pseudosaccharinchlorid durch Behandlung mit Anilin. Dieses Anilid wird bei den Derivaten des Pseudosaccharins besprochen werden.

Der bei der Einwirkung von Anilin auf *o*-Cyanbenzolsulfochlorid unter Druck erhaltene Körper der Formel $C_{13}H_{10}N_2SO_2$ ist in Benzol unlöslich und besitzt keinen Schmelzpunkt, während das *o*-Cyanbenzolsulfanilid in Benzol leicht löslich ist und bei 150—152° C. schmilzt. Demnach ist die Formel C_6H_4  für den fraglichen Körper zu verwerfen. Derselbe muss also das Anilid des Pseudosaccharins sein. In der That bestätigt sich diese Behauptung durch seine gleichen Eigenschaften mit denjenigen des Pseudosaccharin-anilids.

Nachdem die bei der Einwirkung von Anilin auf *o*-Cyanbenzolsulfochlorid unter Druck entstehenden Körper ihrer Constitution nach bestimmt sind, ist es nicht schwer, den Verlauf der Reaction zu erklären. Es werden zunächst durch die verschiedene Anlagerung des Anilinmoleküls intermediär zwei verschiedene, isomere, substituierte *o*-Benzamidinsulfanilide gebildet. Aus dem einen entsteht durch Ab-

spaltung von Anilin das Pseudosaccharinanilid, C_6H_4  , während das andere durch Austritt von Ammoniak den Körper

C_6H_4  , den Anilsaccharinphenyläther, liefert.

II. Pseudosaccharinchlorid, C_6H_4 

Dieses mit dem *o*-Cyanbenzolsulfochlorid isomere Chlorid wird durch Erhitzen von 1 Mol. *o*-Benzoësäuresulfid mit 2 Mol. Phosphor-

pentachlorid bei 180° C. unter gewöhnlichem Luftdruck gewonnen. Nach etwa zwei Stunden ist die Reaction vollendet und man erhält eine klare, dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt. Die noch flüssige Masse wird auf Eis gegossen; es entsteht ein teigartiger, klebriger Körper, der nach längerem Stehen erstarrt. Das Product wird an der Luft getrocknet und durch wiederholtes Umkristallisiren aus Benzol gereinigt. Das Pseudosaccharinchlorid krystallisiert aus Benzol in kleinen Nadeln, die bei 143—145° (uncorr.) schmelzen.

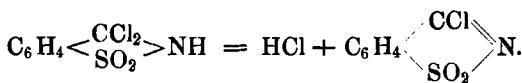
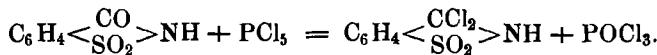
Analyse: Ber. für $C_6H_4ClSO_3N$.

Procente: Cl 17.62, S 15.88.

Gef. » » 16.77, » 15.55.

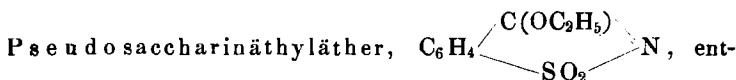
Die bei den Analysen gefundenen Zahlen stimmen nicht genau mit den berechneten überein. Dies hat darin seinen Grund, dass das Chlorid sehr unbeständig ist; schon geringe Spuren von Feuchtigkeit geben zu Zersetzung Veranlassung unter Bildung von *o*-Benzoësäure-sulfinid.

Man kann den Vorgang bei der Bildung des Pseudosaccharins so deuten, dass zunächst ein unbeständiges Dichlorid ($C_6H_4\begin{smallmatrix} \text{CCl}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}>\text{NH}$) gebildet wird, welches sofort unter Abspaltung von Salzsäure in das Monochlorid übergeht.



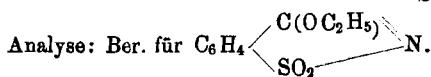
Die folgenden Versuche rechtfertigen die von mir für dieses Chlorid aufgestellte Formel.

Es ist mir gelungen, aus dem Pseudosaccharinchlorid eine Anzahl von Derivaten des Pseudosaccharins darzustellen. Das Pseudosaccharin selbst scheint nicht existenzfähig zu sein; bei allen Versuchen, wo dasselbe hätte erwartet werden müssen, bildet sich stets die isomere Verbindung, das *o*-Benzoësäuresulfinid. Selbst bei Einwirkung von kaltem Wasser auf das Pseudosaccharinchlorid entsteht bald das Saccharin. Auch durch Behandlung des Chlorids mit kohlensäuren und Aetzalkalilösungen gelangt man schon in der Kälte zu den entsprechenden Salzen des *o*-Benzoësäuresulfinids.



steht beim Kochen von Pseudosaccharinchlorid mit absolutem Alkohol. Aus der Lösung krystallisiert der Aether in flachen Nadeln, die nach wiederholtem Umkristallisiren aus Alkohol bei 217—218° C. (uncorr.) schmelzen.

Dieser Aether ist mit dem von Fahlberg und List¹⁾ beschriebenen Saccharinäthyläther, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix}>NC_2H_5$, isomer.

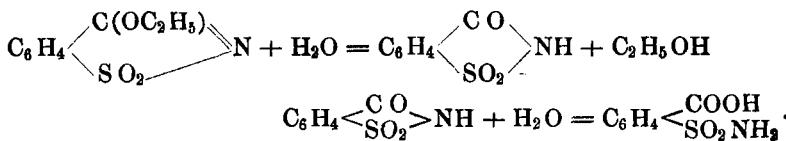


Procente: C 51.18, H 4.27, N 6.64, S 15.17.

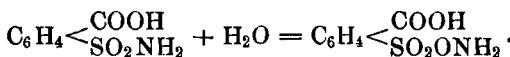
Gef. » » 50.97, » 4.46, » 7.30, » 15.06, 15.00.

Der Pseudosaccharinäthyläther ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser; er krystallisiert daraus in Blättchen. In absolutem Alkohol von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C ist der Aether schwer (1:625), in siedendem Alkohol bedeutend leichter löslich (1:68).

Durch Kochen mit Wasser erleidet der Aether keine Zersetzung; wird er dagegen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 150° C erhitzt, so zerfällt er unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von *o*-Benzoësäuresulfinid neben *o*-Sulfaminbenzoësäure:



Steigert man die Temperatur von 150° C auf $280-300^{\circ}$ C, so wird die zunächst gebildete *o*-Sulfaminbenzoësäure in saures *o*-sulfo-benzoësaures Ammon übergeführt:



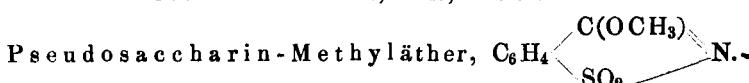
Auch bei anderen Reactionen verhält sich der Aether dem Pseudosaccharinchlorid analog. Durch Erhitzen des Aethers mit kohlensauren Alkalilösungen erhält man Alkohol und das betreffende Salz des *o*-Benzoësäuresulfinids; beim Kochen mit Kalilauge entsteht zunächst *o*-Benzoësäuresulfinidkalium, welches durch weiteres Erhitzen *o*-sulfaminbenzoësaures Kalium liefert.

Lässt man alkoholisches Ammoniak auf den Pseudosaccharinäthyläther einwirken, so wird die Oxäthylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt; es entsteht das Pseudosaccharinamid, welches später besprochen werden wird.

Analyse: Ber. für $C_6H_4C.NH_2SO_2N$.

Procente: S 17.58, N 15.38.

Gef. » » 17.47, 17.43, » 15.66.



Diesen mit dem von Brackett²⁾ dargestellten *o*-Benzoësäuresulfinid-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1598.

²⁾ Ann. Chem. Journ. 9, S. 406.

methyläther, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} C \\ SO_2 \end{smallmatrix}>NCH_3$, isomeren Aether erhält man durch Kochen von Pseudosaccharinchlorid mit Methylalkohol. Der Pseudosaccharin-Methyläther krystallisiert aus Methylalkohol in Säulen, die bei 182--183° C (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4C(OCH_3).SO_2N$.

Procente: C 48.73, H 3.55, N 7.11, S 16.24,
Gef. » » 48.53, 48.69, » 3.71, 3.65, » 7.55, » 16.07, 16.16.



Das Pseudosaccharinamid, welches mit dem *o*-Cyanbenzolsulfamid, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CN \\ SO_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix}>$, isomer ist, gewinnt man am einfachsten durch Behandlung von Pseudosaccharinchlorid mit kohlensaurem Ammoniak oder durch Erhitzen einer Lösung des Chlorids in Benzol mit der berechneten Menge Ammoniak.

Wie schon früher erwähnt, entsteht das Pseudosaccharinamid ferner aus *o*-Cyanbenzolsulfamid und wässrigem Ammoniak, aus *o*-Cyanbenzolsulfochlorid und überschüssigem Ammoniak und aus Pseudosaccharinäthyläther und alkoholischem Ammoniak.

Das Pseudosaccharinamid ist fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in siedendem Wasser; hieraus krystallisiert das Amid in Nadeln und kleinen derben Krystallen, die bei 300° C noch nicht schmelzen. In kaltem und heissem Alkohol ist die Löslichkeit ziemlich gleich. Die für das Pseudosaccharinamid ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

für Wasser von 17½° C: 1:1560, von 100° C: 1:75.
für absolut. Alkohol von 17½° C: 1:190, von 78° C: 1:125.

Analyse: Ber. für $C_6H_4CNH_2.SO_2N$.

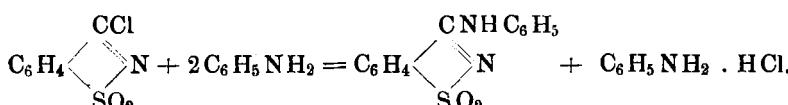
Procente: C 46.15, H 3.30, N 15.38, S 17.58.

Gef. » » 45.93, » 3.42, » 15.79, » 17.40, 17.40.



Das Pseudosaccharinanilid, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} C \\ SO_2 \end{smallmatrix}>\begin{matrix} C \\ \diagup \\ CNH C_6H_5 \\ \diagdown \\ N \end{matrix}$, gewinnt man

durch Erhitzen von 1 Mol. Pseudosaccharinchlorid mit 2 Mol. Anilin unter Druck bei 170--180° C:



Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man kleine Tafeln, die bei 300° C noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4CNHC_6H_5 \cdot SO_3N$.

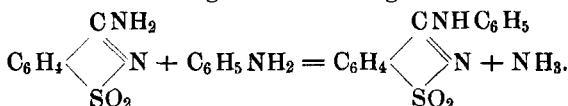
Procente: C 60.47, H 3.88, N 10.85, S 12.40.

Gef. » » 60.37, » 3.98, » 11.10, » 12.26, 12.26.

Das mit dem *o*-Cyanbenzolsulfanilid isomere Pseudosaccharin-anilid ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich; in kaltem Alkohol ist es sehr schwer, in heissem leichter löslich. Schon durch ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol unterscheiden sich die beiden isomeren Anilide merklich:

	Wasser von 17 $\frac{1}{2}$ ° C.	100° C.	Absol. Alkohol von 17 $\frac{1}{2}$ ° C.	78° C.
Pseudosaccharin-anilid:	1:20000, 1:12000,		1:1000, 1:225.	
<i>o</i> -Cyanbenzolsulfanilid:	1:3300, 1:2700,		1:55, 1:7.	

Auch auf anderem Wege gelangt man zu dem Pseudosaccharin-anilid. Erhitzt man Pseudosaccharinamid mit Anilin bei 200° C. unter Druck, so entsteht das Anilid unter Abspaltung von Ammoniak. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Ammoniak. — Die Reaction vollzieht sich offenbar nach folgender Gleichung:



Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot CNHC_6H_5 \cdot SO_3N$.

Procente: C 60.47, H 3.88, N 10.85, S 12.40.

Gef. » » 60.42, » 4.05, » 11.31, » 12.30, 12.37.

Wie schon früher erwähnt, bildet sich das Pseudosaccharin-anilid auch bei der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf *o*-Cyanbenzolsulfochlorid bei 150° C. unter Druck.



Wird *o*-Benzoësäuresulfinid mit Phosphorpentachlorid über 230° C. erhitzt, so destilliert ein allmählich erstarrendes Oel über. Durch Umkrystallisation aus Alkohol erhält man lange Nadeln, die bei 42 bis 43° C. (uncorr.) schmelzen. Diese Verbindung enthält keinen Schwefel und ist identisch mit dem von Henry¹⁾ beschriebenen *o*-Chlorbenzonitril.

Die Constitution des *o*-Benzoësäuresulfinids wurde schon wiederholt discutirt. Remsen²⁾ stellte die beiden Formeln $C_6H_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{array} > \text{NH}$



und $C_6H_4 \diagup \diagdown \text{N}$ auf, aber erst durch das Verhalten von Salzsäure



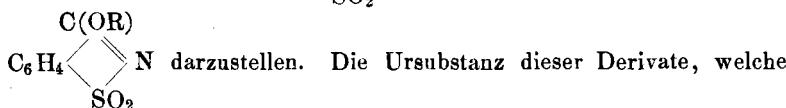
¹⁾ Diese Berichte 2, 492.

²⁾ Ann. Chem. Journ. 8, 227.

unter Druck gegen die Saccharinäther der Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix} C \\ O \end{smallmatrix}>SO_2>NR$, wobei substituierte Amine entstanden, wurde von Fahlberg und und List¹⁾ der Beweis erbracht, dass im Saccharin eine Imidgruppe vorhanden ist, deren Wasserstoffatom sich durch Metalle und Radicale ersetzen lässt.

Die vorliegende Arbeit stellt die für das *o*-Benzoësäuresulfinid angenommene Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix} C \\ O \end{smallmatrix}>SO_2>NH$ ausser Zweifel.

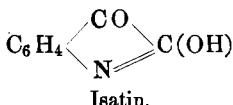
Es ist mir gegückt, die mit den Aethern des *o*-Benzoësäuresulfinids der Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix} C \\ O \end{smallmatrix}>SO_2>NR$ isomeren Aether der Constitution



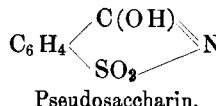
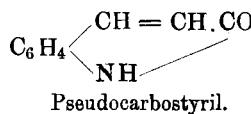
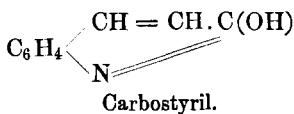
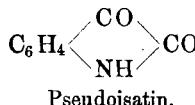
mit dem Namen »Pseudosaccharin« bezeichnet wurde, ist nicht existenzfähig. Es stimmt dies auch mit der allgemein beobachteten Erscheinung überein, dass isomere Körper, welche die Gruppen $.C(OH)=N.$ und $.CO.NH.$ enthalten, nur in einer Form auftreten, während die isomere Verbindung nur in ihren Derivaten bekannt ist.

Während aber bei dem *o*-Benzoësäuresulfinid die Gruppe $.CO.NH.$ die Beständigkeit bedingt, tritt bei dem Isatin und dem Carbostyryl die umgekehrte Erscheinung auf, wie es aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Stabile Form:



Labile Form:



Salbke-Westerhüsen a. E., im August 1893.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1596.