

essiglösung mit essigsauerm Silber behandelt und das gebildete Acetat mit Kali verseift, oder direct mit Barytwasser gekocht. In beiden Fällen resultirte dieselbe Säure, welche in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt $193-194^{\circ}$ aus Wasser krystallisirt. Die Analyse führte zu der Formel einer Oxypinsäure $C_9H_{14}O_5$:

Analyse: Ber. Procente: C 53.47, H 6.93.

Gef. » » 53.18, » 6.98.

In Wasser ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Die Lösung fällt essigsaueres Kupfer in der Kälte nicht, in der Wärme tritt eine Trübung ein, die beim Erkalten wieder verschwindet.

Die Pinsäure verhält sich bei der Bildung der Oxypinsäure also ähnlich wie die Camphersäure, nur mit dem Unterschiede, dass sie als Oxysäure ebensowenig ein Lacton bildet, wie sie selbst auch kein Anhydrid zu geben im Stande ist. Ein weiteres Studium derselben wird hoffentlich Licht auf die Constitution der Pinsäure werfen.

Hrn. Dr. Villiger sage ich für seine treffliche Hülfe bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

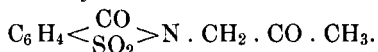
60. Hugo Eckenroth und Karl Klein: Ueber die Einwirkung einiger sauerstoffhaltiger Halogenverbindungen auf Benzoëssäuresulfinidnatrium (Saccharin).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Ludwigshafen a/Rh.]

[Eingeg. am 5. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Wie das Phtalimid den Imidwasserstoff leicht gegen Natrium oder Kalium austauscht, so lässt sich auch im Benzoëssäuresulfinid durch einfaches Sättigen mit Kali- oder Natronlauge und Eindampfen der erhaltenen Lösung ein vollkommen wasserfreies Kalium- oder Natriumsalz darstellen. C. Fahlberg und R. List¹⁾ haben nun gezeigt, dass durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Jodäthyl der Aether des Benzoëssäuresulfinids entsteht, und war es uns interessant zu erfahren, ob auch andere Halogenverbindungen mit derselben Leichtigkeit mit Benzoëssäuresulfinidnatrium in Reaction treten. Wir liessen einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen auf Benzoëssäuresulfinidnatrium einwirken und zwar zuerst das Monochloraceton.

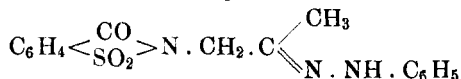
¹⁾ C. Fahlberg und R. List, diese Berichte 20, 1596.

1. Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinid,

20 g *o*-Benzoëssäuresulfinidnatrium wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Monochloraceton auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ca. 6 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gebildete Krystallbrei durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Chlornatrium befreit und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, lange, weisse Nadeln aus, die, durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen gereinigt, bei 143° C. schmelzen. Die Krystalle sind in kaltem Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton. Während das Benzoëssäuresulfinidnatrium ein ausserordentlich intensiv süß schmeckender Körper ist, hat das gebildete Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinid diese Eigenschaft vollständig verloren, ein Verhalten, welches auch C. Fahlberg und R. List l. c. bei dem Aether des Benzoëssäuresulfinids beobachtet haben.

Die Analyse lieferte der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{SN}$ entsprechende Werthe:

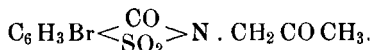
Analyse: Ber. Procente:	C 50.20,	H 3.76,	N 5.85,	S 13.38.
Gef. » » » » »	50.12,	» 3.92,	» 5.68,	» 13.33.

2. Phenylhydrazon des Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinids,

Kocht man molekulare Mengen des Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinids und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung einige Minuten lang, so scheidet sich beim Erkalten das Hydrazon des Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinids in feinen goldgelben Nadeln aus, welche, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 166° schmelzen. Das Hydrazon ist schwer löslich in heissem Wasser, in Alkohol, leichter in heissem Benzol.

Die Analyse lieferte für die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{SN}_3$ entsprechende Werthe.

Analyse: Ber. Procente:	N 12.76.
Gef. » » » » »	12.55, 12.80.

3. Acetonyl-*o*-Brombenzoëssäuresulfinid,

Dasselbe wurde dargestellt durch Einwirkung von Brom auf das Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinid im geschlossenen Rohr und Erhitzen desselben auf 120° während 2 Stunden. Das Reactionsproduct löste sich in viel kochendem Alkohol, worauf es in feinen weissen Nadeln

krystallisirte. Die neue Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 168°.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab für die Formel $C_{10}H_8O_4BrSN$ folgende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: Br 25.15.
Gef. » » 25.06.

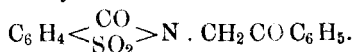
4. Spaltungsversuch des Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinids.

Bei der Spaltung des Aethyläthers des *o*-Benzoëssäuresulfinids erhielten C. Fahlberg und R. List l. c. die *o*-Aethylamidossulfobenzoëssäure. Analog müsste demnach durch Spaltung des Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinids eine *o*-Acetonylamidossulfobenzoëssäure entstehen. Bei der Behandlung des Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinids in wässriger Lösung mit Natronlauge tritt jedoch eine tiefere Zersetzung ein; es spaltet sich der Acetonrest ab, unter Bildung von Acetonalkohol, während das *o*-Benzoëssäuresulfinid unter Abgabe von Ammoniak in *o*-Sulfobenzoëssäure übergeht. Diese Zersetzung beginnt bereits in der Kälte und wird Fehling'sche Lösung durch den gebildeten Acetonalkohol sofort reducirt. Die Spaltung verläuft quantitativ. Der Nachweis derselben wird leicht dadurch erbracht, dass man eine gewogene Menge Acetonyl-*o*-Benzoëssäuresulfinid mit Natronlauge zersetzt und Jodlösung zugeibt. Das gebildete Jodoform wird in einer bestimmten Menge Aether gelöst, ein aliquoter Theil dieser ätherischen Jodoformlösung verdunstet und der Rückstand getrocknet und gewogen.

Analyse: 0.1 g Substanz ergab 0.0238 g Jodoform. Ber. für C_3H_5O .

Procente: 23.84.
Gef. » » 23.80.

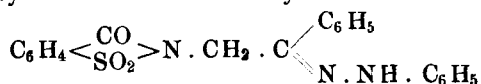
5. Phenacyl-*o*-Benzoëssäuresulfinid,



Molekulare Mengen *o*-Benzoëssäuresulfinidnatrium und Bromacetonphenon werden im Paraffinbade bei einer Temperatur von 150° ca. 2 Std. lang erhitzt, wobei die Masse zuerst flüssig und dann vollkommen fest wird. Das Reactionsproduct wird alsdann zur Entfernung des gebildeten Bromnatriums mit kochendem Wasser behandelt und in viel heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten krystallisirt daraus die neue Verbindung in weissen schönen Krystallen, welche, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, einen Schmelzpunkt von 194.5° C. zeigen. Das Phenacyl-*o*-Benzoëssäuresulfinid ist löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Die Analyse lieferte der Formel $C_{15}H_{11}O_4SN$ entsprechende Werthe:

Ber. Procente: C 59.80, H 3.65, S 10.63, N 4.65.
Gef. » » 59.65, » 3.81, » 10.58, » 4.60.

6. Phenylhydrazon des Phenacyl-*o*-Benzoësauresulfinids,

Zur Darstellung des Hydrazons des Phenacyl-*o*-Benzoësauresulfinids wurden molekulare Mengen Phenylhydrazin und Phenacyl-*o*-Benzoësauresulfinid in Eisessig gelöst und einige Zeit gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in Form von gelben, feinen Nadeln ab, welche, zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 168° C. zeigen. Leicht löslich ist das Hydrazon in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$.

Procente: N 10.74.

Gef. » » 10.97.

7. Spaltung des Phenacyl-*o*-Benzoësauresulfinids mit Kali.

Phenacylsulfamidobenzoësaure, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_2 \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

2 g Substanz wurden mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit tief dunkelroth färbte und das Phenacyl-*o*-Benzoësauresulfinid rasch in Lösung ging. Zur Vollendung der Reaction wurde die Erwärmung noch ca. 1/2 Stunde fortgesetzt und alsdann Salzsäure zugegeben und erkalten lassen. Es schied sich nach einiger Zeit ein öltartiger Körper aus, welcher nach mehrmaligem Auswaschen fest wurde. Derselbe löste sich in Alkohol und krystallisirte daraus nach einigem Stehen in gelblichen sternartig gruppirten Nadeln. Durch öfteres Umkrystallisiren wurden dieselben gereinigt und zeigten den constanten Schmp. 160° C.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{SN}$.

Procente: N 4.38.

Gef. » » 4.12.

Die Säure giebt mit Kali und Natron gut krystallisirende Salze.

Wir beabsichtigen noch weitere sauerstoffhaltige Halogenverbindungen auf das *o*-Benzoësauresulfinidnatrium einwirken zu lassen und gedenken demnächst darüber zu berichten.