

essiglösung mit essigsaurem 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° aus Wasser krystallisiert. 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 essigsaurer 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 Oxsäure 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.

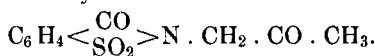
Hrn. Dr. Villiger sage ich für seine treffliche Hülfe bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

**60. Hugo Eckenroth und Karl Klein: Ueber die Einwirkung einiger sauerstoffhaltiger Halogenverbindungen auf Benzoësäuresulfinidnatrium (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 Benzoësäuresulfinid durch einfaches Sättigen mit Kali- oder Natronlauge und Eindampfen der erhaltenen Lösung ein vollkommen wasserfreies Kalium- oder Natriumsalz darstellen. C. Fahlberg und R. List<sup>1)</sup> haben nun gezeigt, dass durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Jodäthyl der Aether des Benzoësäuresulfinids entsteht, und war es uns interessant zu erfahren, ob auch andere Halogenverbindungen mit derselben Leichtigkeit mit Benzoësäuresulfinidnatrium in Reaction treten. Wir liessen einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen auf Benzoësäuresulfinidnatrium einwirken und zwar zuerst das Monochloraceton.

<sup>1)</sup> C. Fahlberg und R. List, diese Berichte 20, 1596.

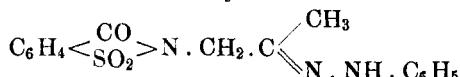
1. Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinid,

20 g *o*-Benzoësäuresulfinidnatrium wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Monochloraceton auf dem Wasserbade am Rückflusskübler ca. 6 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gebildete Krystallbrei durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Chlornatrium befreit und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. 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 Benzoësäuresulfinidnatrium ein ausserordentlich intensiv süß schmeckender Körper ist, hat das gebildete Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinid diese Eigenschaft vollständig verloren, ein Verhalten, welches auch C. Fahlberg und R. List l. c. bei dem Aether des Benzoësäuresulfinids 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.

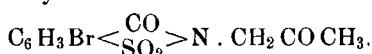
2. Phenylhydrazon des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids,

Kocht man molekulare Mengen des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung einige Minuten lang, so scheidet sich beim Erkalten das Hydrazon des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids 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*-Brombenzoësäuresulfinid,

Dasselbe wurde dargestellt durch Einwirkung von Brom auf das Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinid 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*-Benzoësäuresulfinids.

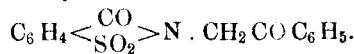
Bei der Spaltung des Aethyläthers des *o*-Benzoësäuresulfinids erhielten C. Fahlberg und R. List l. c. die *o*-Aethylamidosulfobenzoësäure. Analog müsste demnach durch Spaltung des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids eine *o*-Acetonylamidosulfobenzoësäure entstehen. Bei der Behandlung des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids in wässriger Lösung mit Natronlauge tritt jedoch eine tiefere Zersetzung ein; es spaltet sich der Acetonrest ab, unter Bildung von Acetonalkohol, während das *o*-Benzoësäuresulfinid unter Abgabe von Ammoniak in *o*-Sulfobenzoësäure 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*-Benzoësäuresulfinid mit Natronlauge zersetzt und Jodlösung zugiebt. 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*-Benzoësäuresulfinid,

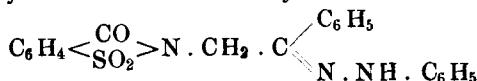


Molekulare Mengen *o*-Benzoësäuresulfinidnatrium und Bromacetophenon werden im Paraffinbade bei einer Temperatur von 150° ca. 2 Std. lang erhitzt, wobei die Masse zuerst flüssig und dann vollkommen fest wird. Das Reactionsproduct wird alsdann zur Entfernung des gebildeten Bromnatriums mit kochendem Wasser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

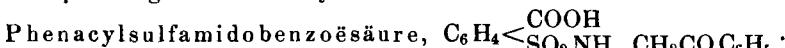
6. Phenylhydrazon des Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinids,

Zur Darstellung des Hydrazons des Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinids wurden molekulare Mengen Phenylhydrazin und Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinid 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 umkrystallisiert, 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*-Benzoësäuresulfinids mit Kali.

2 g Substanz wurden mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit tief dunkelroth färbte und das Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinid rasch in Lösung ging. Zur Vollendung der Reaction wurde die Erwärmung noch ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde fortgesetzt und alsdann Salzsäure zugegeben und erkalten lassen. Es schied sich nach einiger Zeit ein ölartiger Körper aus, welcher nach mehrmaligem Auswaschen fest wurde. Derselbe löste sich in Alkohol und krystallisierte daraus nach einigem Stehen in gelblichen, sternartig gruppierter deln. Durch öfters Umkrystallisiren wurden dieselben gereinigt u. 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*-Benzoësäuresulfinidnatrium einwirken zu lassen und gedenken demnächst darüber zu berichten.