

an, so ist leicht einzusehen, dass aus dem γ -Bromester, der noch ein an der Methengruppe vorhandenes bewegliches Wasserstoffatom besitzt, eher Bromwasserstoff abgespalten werden muss, als aus dem α -Bromester. —

Ueber die Eigenschaften und die Reactionsfähigkeit der bromsubstituirten Alkyl- und Dialkylacetessigester, sowie deren Verwendung zur Synthese werden wir in einer weiteren Mittheilung berichten.

191. Hugo Eckenroth und Georg Koerppen:

Ueber einige Derivate des α -Benzoësäuresulfinids (Saccharin).

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

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die leichte Umsetzung, welche zwischen sauerstoffhaltigen Halogenverbindungen und Saccharinnatrium stattfindet¹⁾, veranlasste uns, auch andere Halogenverbindungen, sowohl der Fett- als auch der aromatischen Reihe, auf dasselbe einwirken zu lassen.

1. Benzyl- α -benzoësäuresulfinid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} > N \cdot CH_2C_6H_5$.

20 g bei 150° getrocknetes krystallwasserfreies Saccharinnatrium wurden mit einem starken Ueberschuss von Benzylchlorid ca. 20 Std. am Rückflusskühler erhitzt. Zur Entfernung des überschüssigen Benzylchlorids wurde dasselbe mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand zur weiteren Reinigung mehrmals mit Wasser ausgekocht. Das Einwirkungsproduct, welches anfangs aus einer hellgelben zähflüssigen Masse bestand, wurde nach und nach hart und bildete zuletzt einen festen Kuchen. Derselbe wurde in kochendem Alkohol gelöst, einige Zeit mit Thierkohle gekocht und krystallisirten danu aus dem farblosen Filtrate glänzende, durchsichtige Nadeln. Dieselben schmelzen glatt bei 118° C. Das Benzyl- α -benzoësäuresulfinid ist in den bekannten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Es schmeckt nicht süß.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_3SN$.

Procente: C 61.54, H 4.02, N 5.16, S 11.72.

Gef. » » 61.29, » 4.24, » 5.31, » 11.75.

2. Benzyl- α -amidosulfobenzoësäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ SO_2 NHCH_2C_6H_5 \end{matrix}$

Erwärmte man Benzyl- α -benzoësäuresulfinid mit alkoholischer Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbade, so löst sich die Benzylverbindung vollkommen auf und geht in das Natriumsalz der Ben-

¹⁾ Eckenroth und Klein, diese Berichte 29, 329.

zyl-*o*-amidosulfobenzoësäure über, welches in Wasser äusserst leicht löslich ist. Auf Zusatz von verdünnter Säure wird die freie Benzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure als Oel abgeschieden, welches nicht krystallisirbar ist. Die Benzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die freie Säure mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd erwärmt und krystallisierte das Salz in feinen, rosettenförmig gruppirten Nadelchen aus.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4NSNa$.

Procente: Na 7.34.

Gef. » » 7.56.

Baryumsalz der Benzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure.

Die Säure wurde wie vorher in Wasser suspendirt und heiss mit frisch bereitetem Barytwasser neutralisiert. Beim Erkalten fällt das Baryumsalz in Form eines krystallinischen Pulvers aus, das unter dem Mikroskop betrachtet durchsichtige Täfelchen bildet.

Analyse des bei 110^0 getrockneten Salzes: Ber. für $(C_{14}H_{12}O_4SN)_2Ba$

Procente: Ba 19.65.

Gef. » » 19.29.

3. *p*-Nitrobenzyl-*o*-benzoësäuresulfinid,



10 g wasserfreies Saccharinnatrium wurden mit 9 g *p*-Nitrobenzylchlorid innig verrieben und in einem Kolben vorsichtig im Oelbade auf eine Temperatur von 200^0 erhitzt, wobei die Masse anfängt zu schmelzen. Die Operation muss sehr vorsichtig vorgenommen werden, da bei zu raschem Erhitzen oder bei zu hoher Temperatur das Product sich sehr leicht zersetzt und die Ausbeute wesentlich verringert wird. Beim Erkalten bildet das Reactionsproduct eine feste gelbe Masse, die mit Wasser zur Entfernung des Chlornatriums ausgekocht wird. Der Rückstand wird zuerst aus Eisessig, später aus Alkohol zur vollständigen Reinigung umkrystallisiert. Er bildet hellgelbe feine Nadeln, die bei $175.5 - 176^0$ schmelzen. Das *p*-Nitrobenzyl-*o*-benzoësäuresulfinid ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol, in siedendem Eisessig und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_5SN_2$.

Procente: C 52.83, H 3.14, N 8.80, S 10.06.

Gef. » » 52.62, » 3.31, » 9.01, » 10.18.

4. *p*-Nitrobenzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure,



Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzyl-*o*-benzoësäuresulfinid mit alkoholischer Natronlauge bildet sich analog der vorhergehenden Benzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure die *p*-Nitrobenzyl-

o-amidosulfobenzoësäure, die nach dem Ansäuern der verdünnten Lösung zunächst als Oel ausfällt, welches nach einiger Zeit sich in feine Nadeln verwandelt. Zur Reinigung werden dieselben aus heissem Wasser umkristallisiert und bilden schwach gelblich gefärbte Krystalle. Die Säure besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; sie beginnt bei 152° zu erweichen und schmilzt dann bei 170°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, in Aether und Benzol nahezu unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_6SN_2$.

Procente: C 50.00, H 3.57, N 8.33, S 9.52.

Gef. » » 49.83, » 3.71, » 8.60, » 9.57.

Kaliumsalz der *p*-Nitrobenzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix} COOK \\ SO_2NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}>$$

Aus einer heissen wässrigen Lösung der Säure, die mit Kalilauge neutralisiert wurde, fällt beim Erkalten das Kalisalz in Form von glänzenden, durchsichtigen Rhomben aus, die zur vollständigen Reinigung aus heissem Wasser umkristallisiert werden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_6SN_2K$.

Procente: K 10.42.

Gef. » » 10.61.

Baryumsalz der *p*-Nitrobenzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure,

$$(C_{14}H_{11}O_6SN_2)_2Ba$$
.

Vermischt man eine neutrale siedende Ammoniumsalzlösung mit einer conc. Chlorbaryumlösung, so fällt beim Erkalten das Baryumsalz in Form von glänzenden, durchsichtigen Tafeln aus, die aus heissem Wasser zur vollständigen Reinigung umkristallisiert werden.

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes: Ber. für $(C_{14}H_{11}O_6SN_2)_2Ba$

Procente: Ba 16.97.

Gef. » » 17.04.

5. Acetyl-*o*-benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix}>N.CO.CH_3$.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Saccharinnatrium war es uns nicht möglich, trotz Einhaltung der verschiedenartigsten Bedingungen, ein Acetylsaccharin zu erhalten. Wir erhielten stets Benzoësäuresulfinid statt der erwarteten Acetylverbindung und dürfte dieses negative Resultat wohl mit der Anwesenheit kleiner Mengen Essigsäure im Acetylchlorid zusammenhängen. Ganz anders verläuft jedoch die Reaction, wenn man statt Acetylchlorid Essigsäure-anhydrid verwendet. Schon beim Uebergießen des Saccharinnatriums mit Anhydrid tritt eine starke Erwärmung ein und Bildung des Acetyl-derivates. Zur Vollendung der Reaction wird noch einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Der gebildete Krystallbrei wird

nun so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirt, und aus Alkohol umkristallisiert. Das Acetylbenzoësäuresulfinid bildet glänzend-weisse Blättchen, in siedendem Wasser und Alkohol ziemlich löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_7O_4NS$.

Procente: C 48.00, H 3.11, N 6.22, S 14.22.

Gef. » » 47.63, » 3.45, » 6.54, » 14.31.

6. Spaltungsversuche.

Mit verdünnter Natronlauge gekocht spaltet sich das Acetylbenzoësäuresulfinid nicht analog wie bei den vorhergehenden Verbindungen in eine Acetyl-*o*-amidosulfobenzoësäure, sondern wird glatt in essigsaurer Natrium und Saccharin zerlegt, welch letzteres beim Ansäuern der wässrigen Lösung mit Salzsäure ausfällt. Die Acetylgruppe scheint sehr lose an das Benzoësäuresulfinid gebunden zu sein, denn es gelingt die Spaltung ebenfalls durch einmaliges Aufkochen mit Salzsäure unter Regenerirung von Saccharin und Essigsäure.

7. Einwirkung von Aethylenbromid auf Saccharinnatrium.

Erhitzt man Sacharinnatrium mit einem grösseren Ueberschuss von Aethylenbromid im geschlossenen Rohr auf 170° einige Stunden lang, so findet fast keine Umsetzung statt. Giebt man jedoch zu dem Aethylenbromid einige Cubikcentimeter Alkohol, so tritt lebhafte Reaction ein, und man erhält vorzugsweise Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid neben kleinen Mengen Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinid¹⁾, $C_7H_4O_3S:N.CH_2.CH_2.N:C_7H_4O_3S$.

Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ SO_2 \end{matrix}>N.C_2H_4Br$.

Dasselbe bildet weisse, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 96° , die in Wasser unlöslich, leicht löslich in den bekannten Lösungsmitteln sind. Die Brombestimmung ergab etwas ungenaue Resultate, hervorgerufen durch kleine Mengen des anhaftenden Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinids, von welchem es sehr schwierig zu trennen ist.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_3NSBr$.

Procente: Br 27.58.

Gef. » » 26.49.

Die Untersuchung des Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinids konnte noch nicht weitergeführt werden, da uns zu geringe Mengen zur Verfügung standen, doch hoffen wir in Kürze darüber, sowie über einige andere Verbindungen des *o*-Benzoësäuresulfinids berichten zu können, und möchten uns dieses Thema zur weiteren Erforschung vorbehalten.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte 20, 2224.