

**176. H. P. Kaufmann und H. Zobel: Über isomere Naphthoesäure-sulfimide, ein Beitrag zur Theorie dulcigener Gruppen.**

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 24. März 1922.)

Während die therapeutisch-chemische Forschung hinsichtlich der Beziehungen zwischen Konstitution und physiologischer Wirkung chemischer Stoffe über umfangreiche Beobachtungen verfügt, befinden sich unsere Kenntnisse betreffs differenzierter Geschmackswirkung in dieser Hinsicht noch in den ersten Anfängen. G. Cohn<sup>1)</sup> hat in einem umfassenden Werk unsere derzeitigen Kenntnisse zusammengestellt, worauf zur Ersparung einer Erörterung theoretischer Grundlagen hingewiesen werden soll.

Von besonderer wissenschaftlicher und praktischer Bedeutung sind chemische Stoffe von süßem Geschmack, also in erster Linie die Angehörigen der Zucker-, Dulcin- und Saccharin-Gruppe. Andere süßschmeckende Stoffe, wie z. B. Amino-säuren und mehrwertige Alkohole, scheiden infolge gleichzeitiger unerwünschter physiologischer Wirkungen für das praktische Interesse aus. Unter den »künstlichen« Süßstoffen steht das Saccharin, das in bezug auf den Grad der Süßigkeit, die physiologische Wirkung usw. eingehend untersucht worden ist, an erster Stelle. Bei seinen Derivaten ließ sich eine außerordentliche Empfindlichkeit gegen Substituierung feststellen; während die Einführung einer Aminogruppe den Geschmack nicht wesentlich ändert<sup>2)</sup>, erzeugt bereits die Substituierung einer Methylgruppe<sup>3)</sup> einen bitteren, unangenehmen Nachgeschmack. Analog verhält sich das Dimethyl-saccharin<sup>4)</sup>. Durch Einfügung von Halogen und Nitrogruppen wird der süße Geschmack in noch viel stärkerem Maße geschädigt.

<sup>1)</sup> Die organischen Geschmackstoffe. Berlin 1914. Franz Siemsen-roth. Siehe auch Herzog, Z. Ang. 35, 133 [1922].

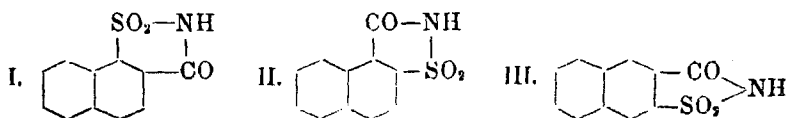
<sup>2)</sup> Noyes, Am. 8, 172 [1886].

<sup>3)</sup> D. R. P. 48583 [1889].

<sup>4)</sup> Hall und Remsen, Am. 2, 131 [1880].

Wir legten uns nun die Frage vor, ob dem Saccharin analog gebaute Derivate anderer Ringsysteme, vor allem des Naphthalins, gleichfalls eine Geschmackswirkung zeigen, trotzdem gewisse Analogien diese Annahme nicht wahrscheinlich machten. So schmeckt z. B. das 3,5-Dioxy-pyridin<sup>1)</sup> süß, während die entsprechende Chinolin-Verbindung<sup>2)</sup> bitter schmeckt. Zieht man zum Vergleich die Geruchswirkung heran, so haben wir beim Cumarin den bekannten Waldmeister-Geruch, während das Naphtho-cumarin<sup>3)</sup> geruchlos ist.

Drei isomere Imide von *o*-Sulfo-naphthoesäuren sind möglich:

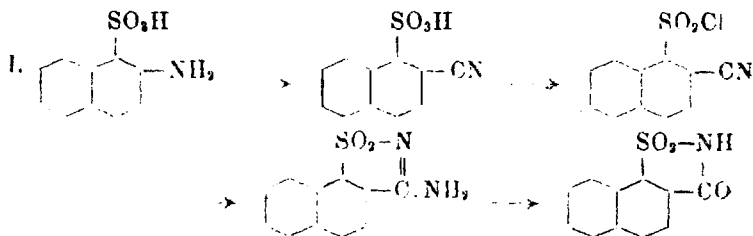


Diese wären zu bezeichnen als

- I. Naphthoesäure-2-sulfimid-1,
- II. Naphthoesäure-1-sulfimid-2,
- III. Naphthoesäure-2-sulfimid-3.

Wir nennen sie der Analogie halber Naphtho-saccharine.

In bezug auf die Herstellungsweisen scheidet zunächst der einfachste Weg der Sulfurierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoesäure und Überführung der Sulfonsäuren in die Imide aus, da bei ersterer Reaktion stets heteronucleare, nie *o*-substituierte Sulfonsäuren entstehen<sup>4)</sup>. Aus dem gleichen Grunde führt auch der bei der Herstellung des Saccharins meist eingeschlagene Weg der Sulfurierung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-naphthalins und darauffolgende Oxydation zu Sulfo-naphthoesäuren nicht zum Ziel. Naphtho-saccharin I und II lassen sich dagegen nach der im D. R. P. 48583 beschriebenen Weise herstellen, die, auf das vorliegende Ziel übertragen, in folgendem Reaktionsverlauf wiedergegeben wird:

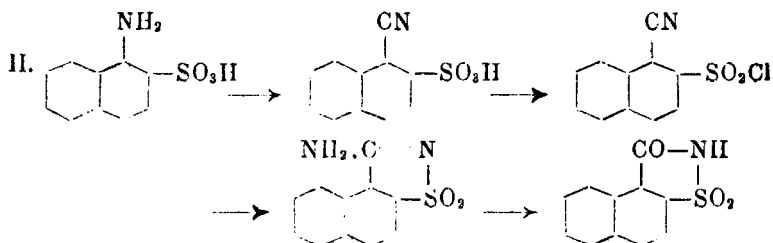


<sup>1)</sup> Königs u. Geigy, B. 17, 1836 [1884].

<sup>2)</sup> Friedländer u. Weinberg, B. 15, 2679 [1882].

<sup>3)</sup> Bacovescu, B. 43, 1218 [1910].

<sup>4)</sup> Stumpf, A. 188, 1, 10 [1877].



Die bereits bekannten *o*-Naphthylamin-sulfonsäuren<sup>1)</sup> werden durch Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindungen mit Kalium-Cuprocyanid nach Sandmeyer in Cyan-naphthalin-sulfonsäuren und diese durch Phosphorpentachlorid in *o*-Cyan-naphthalin-sulfochloride übergeführt. Überschüssiges Ammoniak wandelt letztere, wie es ähnlich Jesurun<sup>2)</sup> bei den Benzol-Derivaten nachgewiesen hat, unter intermediärer Amidin-Bildung und Ammoniak-Abspaltung in Pseudo-sulfamide um. Durch Einwirkung der berechneten Menge Natronlauge entstehen aus letzteren unter Wasseraufnahme und Umlagerung die Natriumsalze der Naphtho-saccharine I und II, die durch Zusatz von Säuren in Freiheit gesetzt werden.

Nachdem vorstehend skizzierte Untersuchungen des einen von uns infolge der Kriegsumstände zurückgestellt werden mußten, erschien in der Zwischenzeit eine Veröffentlichung von Kalcher (mitgeteilt von A. Behrend<sup>3)</sup>), in der eines der Isomeren beschrieben wird. Dieser arbeitete analog dem D. R. P. 48583 und erhielt den von uns als Naphtho-saccharin II bezeichneten Körper in Form weißer Krystallnadeln vom Schmp. 240–244°. Unsere Ergebnisse decken sich im wesentlichen mit den von Kalcher beschriebenen, nur möchten wir den von Kalcher durch Einwirkung von Ammoniak auf das Cyan-1-naphthalin-sulfochlorid-2 entstehenden Körper als Pseudo-Amid ansprechen. Analog den von Jesurun<sup>4)</sup> bei den entsprechenden Benzolderivaten gemachten Erfahrungen kann man das normale Sulfamid nur durch Einwirkung der berechneten Ammoniakmenge (2 Mol.) erhalten, während ein Überschuß von Ammoniak stets unter intermediärer Amidinbildung zum Pseudo-sulfamid führt. Wir stellten das normale Amid durch Einwirkung einer titrierten Menge Ammoniak dar und erhielten einen Körper, der im Gegensatz zu dem von Kalcher beschriebenen in Alkohol leicht löslich ist und bei 294° scharf schmilzt, während die von uns als Pseudo-Amid angesprochene Substanz sich zwischen 303–340° zersetzt. Entsprechende Unterschiede in bezug auf Schmelzpunkte und Löslichkeit zeigen übrigens auch die Benzolderivate.

<sup>1)</sup> Landshoff u. Meyer, D. R. P. 56 563 (B. 24, Ref. 682 [1891]); vergl. a. B. 24, 3472 [1891]. — Tobias, D. R. P. 74688 [1893].

<sup>2)</sup> B. 26, 2290 [1893].

<sup>3)</sup> A. 414, 214 [1918].

<sup>4)</sup> B. 26, 2290 [1893].

Das auf demselben Weg von uns gewonnene Naphtho-saccharin I ist äußerlich dem oben erwähnten Isomeren sehr ähnlich. Es bildet, aus der Lösung des Natriumsalzes mit Säuren gefällt, weiße, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 267°.

Die Gewinnung des Naphtho-saccharins III gestaltet sich vorteilhafter auf einem anderen Wege. Ausgehend von der Amino-3-naphthoesäure-2 gelangt man durch Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindung mit Natriumsulfid zur Thionaphthol-3-carbonsäure-2<sup>1)</sup>, die nach Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Sulfo-3-naphthoesäure-2, letztere durch Phosphorpentachlorid in das Sulfo-3-naphthoesäure-2-dichlorid übergeführt wird. Dieses konnten wir aus Schwefelkohlenstoff in Form von schwachgelben, büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 159° erhalten. Mit Ammoniak geht es in das Ammoniumsalz des gesuchten Naphtho-saccharins III über. Hierbei ist die Bildung eines Diamids als Zwischenprodukt wahrscheinlich. Das Naphtho-saccharin III krystallisiert beim Ausfällen aus der Lösung des Ammoniumsalzes in weißen Nadeln vom Schmp. 288°.

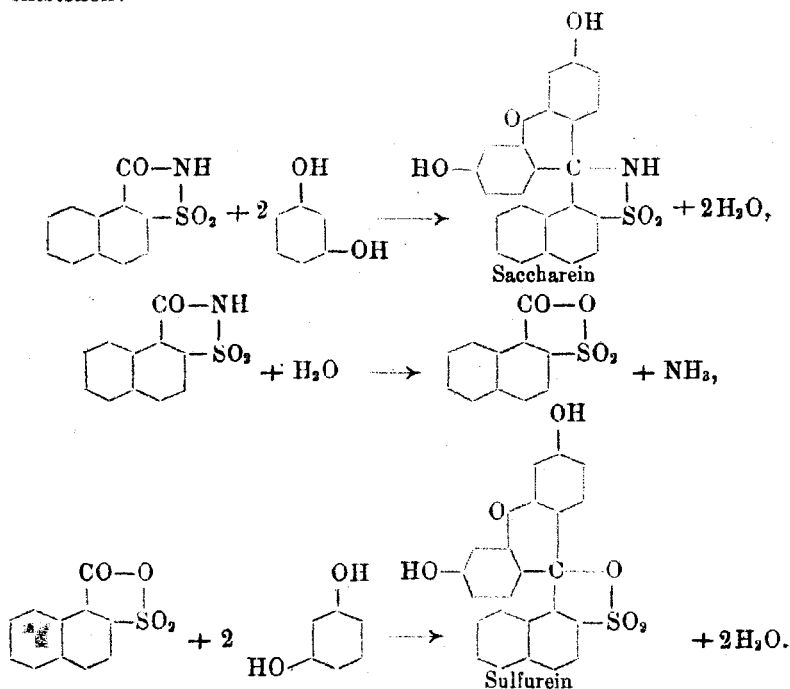
Die drei isomeren Naphtho-saccharine besitzen sämtlich ausgesprochen bitteren Geschmack. Noch ausgesprochen bitterer schmecken die leichtlöslichen Alkalisalze. Es ist damit bewiesen, daß durch Anwendung eines kondensierten Ringsystems bei chemisch sonst weitgehender Analogie die Geschmackswirkung eine völlig andere ist.

Da in vielen Fällen in *ortho*- und *peri*-Stellung disubstituierte Naphthaline weitgehende Ähnlichkeit zeigen, so stellten wir das Imid der Sulfo-8-naphthoesäure-1 dar und zwar auf dem beim Naphtho-saccharin I und II angegebenen Wege. Das bisher in der Literatur nicht beschriebene Cyan-1-naphthalin-pseudo-sulfamid-8 bildet, aus Pyridin krystallisiert, weiße Würfel, die bei 300° noch nicht schmelzen. Das daraus gewonnene, in weißen Nadeln krystallisierende Imid, das zwischen 255—265° unter Zersetzung schmilzt, besitzt gleichfalls bitteren Geschmack, der dadurch erklärlich wird, daß — trotzdem beide Ringe des Naphthalinkerns an der Bildung des Sulfimid-Systems beteiligt sind — hier an die Stelle des unter Umständen dulcigenen Thiazol-Komplexes ein Thiazin-Komplex getreten ist.

Während wir also in bezug auf die Geschmackswirkung bei den Naphtho-saccharinen eine Analogie zum Saccharin vermissen, tritt im physikalischen und chemischen Verhalten eine weitgehende

<sup>1)</sup> D. R. P. 70296 [1893].

Gleichartigkeit zutage. Der Imid-Wasserstoff z. B. behält seinen sauren Charakter bei, wie durch die Bildung von Metallsalzen bewiesen wird. Außerdem konnten wir auch die den Saccharinen und Sulfureinen entsprechenden Farbstoffe durch Kondensation mit Resorcin erhalten, die nach folgender Reaktion entstehen:



Ihre Darstellung und Eigenschaften sind im Versuchsteil für die Naphtho-sulfureine I und II und für das Naphtho-saccharin II beschrieben; auf die Darstellung gleichartiger Derivate von den beiden anderen isomeren Imiden wurde verzichtet, da dieselbe nur präparatives Interesse hat.

### Beschreibung der Versuche.

Naphthoesäure-2-sulfimid-1 (Naphtho-saccharin I).

Cyan-2-naphthalin-sulfochlorid-1.

22.3 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Naphthylamin-2-sulfonsäure-1<sup>1)</sup>, mit 5.3 g Natriumcarbonat in  $\frac{1}{2}$  l Wasser gelöst, wurden mit 6.9 g

<sup>1)</sup> Die Ausgangsmaterialien für vorliegende Arbeit wurden uns durch Vermittlung des Hrn. Prof. Duden von den Höchster Farbwerken in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

Natriumnitrit in 40 ccm Wasser und 35 g konz. Schwefelsäure in 90 ccm Wasser diazotiert. Die entstandene Diazoverbindung konnte nach 1-stündigem Stehen in der Kälte leicht abgesaugt und durch Eintragen in 70° warme Kalium-Cuprocyanid-Lösung (aus 25 g Kupfersulfat in 100 g Wasser und 28 g Cyankalium in 50 g Wasser) in die Cyan-2-naphthalin-sulfonsäure-1 übergeführt werden. Aus der Lösung schied sich nach dem Sättigen mit Kaliumchlorid das Kaliumsalz der Säure in schwach rötlichen Kristallen aus. Das abfiltrierte Salz wurde nach sorgfältiger Trocknung mit 32 g Phosphorpentachlorid ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) im Ölbad am Rückflußkühler auf 140° erhitzt unter Zugabe von Phosphoroxychlorid, das eine innige Mischung der reagierenden Komponenten bewirkt. Nach 1 Side. wurde es abdestilliert, der halbflüssige Kolbeninhalt in eine Reibschale gegeben und nach dem Erkalten pulverisiert. Nach mehrstündigem Stehen unter Eiswasser, zur Lösung von überschüssigem Pentachlorid, und gutem Auswaschen auf dem Filter wurden so 15 g Cyan-2-naphthalin-sulfochlorid-1 (60% der Theorie) fast rein erhalten. Aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, bildet es schwach gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 92°, leicht löslich in Benzol und Toluol, fast unlöslich in Ligroin.

0.1847 g Subst.: 0.1046 g AgCl. — 0.2516 g Subst.: 0.2313 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NSCl. Ber. Cl 14.09, S 12.74.

Gef. » 14.01, » 12.79.

#### Cyan-2-naphthalin-pseudo-sulfamid-1.

2.5 g Cyan-2-naphthalin-sulfochlorid-1 wurden mit 3 Mol. Ammoniak (in Alkohol gelöst) unter Kühlung in Reaktion gebracht. Nach kurzem Aufkochen auf dem Wasserbade und Erkaltenlassen ließ sich das Pseudo-sulfamid durch Filtration und Auswaschen des gebildeten Ammoniumchlorids in guter Ausbeute (2.1 g, d. i. 84% der Theorie) gewinnen. Ein wenig in Alkohol gelöstes Amid konnte durch Wasserzugabe zum Filtrat erhalten werden. Aus Pyridin, in dem es leicht löslich ist, kristallisierte das Pseudosulfamid im Laufe einiger Tage in grob ausgebildeten, farblosen Würfeln, die bei 300° noch nicht schmolzen.

0.2137 g Subst.: 0.2158 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2846 g Subst. verbrauchten 21.7 ccm  $n_{15}^D$ -HCl.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>SN<sub>2</sub>. Ber. S 13.81, N 12.07.

Gef. » 13.87, » 12.16.

#### Naphthoesäure-2-sulfimid-1 (Naphtho-saccharin I).

2.3 g Cyan-2-naphthalin-pseudo-sulfamid-1 wurden mit 0.4 g Natronlauge in 50 g Wasser erwärmt, bis kein Am-

moniak mehr entwich. Aus dieser Lösung ließ sich das Sulfimid durch Salzsäure als voluminöser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag ausfällen. Durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonat-Lösung und Wiederausfällen konnte es leicht völlig rein erhalten werden (2.1 g = 91%). Das Sulfimid ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aceton leicht löslich; Schmp. bei 267° unter Zersetzung.

0.1648 g Subst.: 0.3414 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O. — 0.2437 g Subst. verbrauchten 10.6 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl. — 0.2141 g Subst.: 0.2153 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 56.63, H 3.03, N 6.01, S 13.75.

Gef. » 56.51, » 3.11, » 6.09, » 13.81.

Das Natriumsalz, durch Auflösen des Sulfimids in Natriumcarbonat erhalten, krystallisiert in Würfeln mit 2 Mol. Krystallwasser, leicht löslich in Wasser.

0.1269 g Subst.: 0.0306 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1694 g Subst. verloren bei 125° 0.0203 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NSNa + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Na 7.90, H<sub>2</sub>O 12.37.

Gef. » 7.81, » 12.31.

Das Bleisalz entstand beim Versetzen der Natriumsalz-Lösung mit Bleiacetat. Weiße Nadeln aus heißem Wasser.

0.1481 g Subst. verbrauchten 2.2 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl.

(C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub>Pb. Ber. Pb 30.85. Gef. Pb 30.78.

### Sulfurcin.

2.3 g Sulfimid wurden mit 2.2 g Resorcin und 6 g konz. Schwefelsäure 3 Stdn. im Ölbad auf 150—180° erhitzt. Der entstandene Farbstoff konnte durch Wasserzusatz in rotbraunen Flocken ausgefällt und durch wiederholtes Lösen in Sodalösung und Wiederausfällen mit Salzsäure von Verunreinigungen befreit werden. Ausbeute 2.1 g, d. i. 50% der Theorie. Löslich in Alkohol mit roter Farbe und grüner Fluorescenz.

0.3109 g Subst.: 0.1739 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. S 7.66. Gef. S 7.68.

### Napththoesäure-1-sulfimid-2 (Naphtho-saccharin II).

#### Normales Cyan-1-naphthalin-sulfamid-2.

2.4 g Cyan-1-naphthalin-sulfochlorid-2 wurden in Benzol gelöst und mit der berechneten, in Benzol gelösten Ammoniak-Menge (0.34 g =  $\frac{2}{100}$  Mol.) bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruches geschüttelt. Aus dem abgeschiedenen Niederschlag wurde das Ammoniumchlorid mit Wasser ausgewaschen; der Rückstand bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, scherenförmige Zwillingskrystalle vom Schmp. 294°.

0.1749 g Sbst.: 0.3611 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O. -- 0.2018 g Sbst.: 0.2041 g Ba SO<sub>4</sub>. -- 0.2432 g Sbst. verbrauchten 20.95 ccm  $n_{10}$ -HCl.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>SN<sub>2</sub>. Ber. C 56.87, H 3.47, S 13.81, N 12.01.

Gef. » 56.79, » 3.51, » 13.89, » 12.07.

### Saccharcin.

2.3 g Naphthoesäure-1-sulfimid-2 wurden mit 2.2 g Resorcin und 0.2 g Aluminiumchlorid 7 Stdn. im Ölbad auf 200 bis 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Natriumcarbonat gelöst und durch Säuren wieder ausgefällt. Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol mit tief roter Farbe und erbsengrüner Fluorescenz.

0.2745 g Sbst.: 0.1549 g Ba SO<sub>4</sub>. -- 0.2518 g Sbst. verbrauchten 6.15 ccm  $n_{10}$ -HCl.

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. S 7.68, N 3.36.

Gef. » 7.75, » 3.42.

### Sulfurein.

Darstellung und Verhalten sind seinem Isomeren völlig analog.

0.2316 g Sbst.: 0.1295 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. S 7.66. Gef. S 7.68.

### Naphthoesäure-2-sulfimid-3 (Naphtho-saccharin III).

#### Naphthoesäure-2-sulfonsäure-3-dichlorid.

18.7 g Amino-3-naphthoesäure-2 wurden mit 5.3 g Soda in 200 ccm Wasser gelöst und mit 6.9 g Natriumnitrit in 40 g Wasser und 35 g konz. Schwefelsäure in 90 g Wasser diazotiert. Durch Zugabe von Kochsalz ließ sich die Diazoverbindung in Form von hellgelben Nadeln völlig aussalzen; sie wurde filtriert und in der Kälte in eine Auflösung von 26 g Natriumsulfid und 3.4 g Schwefel in 26 g Wasser eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Reduktion des entstandenen Disulfids zum Thionaphthol ließ sich durch längeres Kochen des in Sodalösung gelösten Filtrerrückstandes mit 10 g Eisenpulver bewirken; durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt man dann die Thionaphthol-3-carbonsäure-2 ganz rein<sup>1)</sup>. Hiervon wurden 15.3 g in alkalischer Lösung unter Einleiten von Kohlensäure mit 23.7 g Kaliumpermanganat zur Sulfo-3-naphthoesäure-2 oxydiert, und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das gut getrocknete Salz konnte durch Erhitzen mit 45 g Phosphorpenta-

<sup>1)</sup> D. R. P. 240118 [1911].



chlorid (je  $1\frac{1}{2}$  Mol. für ein einzuführendes Chloratom) auf  $140^{\circ}$  in das Dichlorid übergeführt werden, das mit Eiswasser gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, gut ausgebildete, schwachgelbe, fächerförmig vereinigte Prismen vom Schmp.  $159^{\circ}$  bildet. Ausbeute 11 g, d. i. 50% der Theorie.

0.2486 g Sbst.: 0.2018 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1948 g Sbst.: 0.1938 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3\text{SCl}_2$ . Ber. S 11.09, Cl 24.53.

Gef. » 11.15, » 24.61.

### Naphthoesäure-2-sulfimid-3.

Eine benzolische Lösung von 2.9 g Dichlorid wurde auf Ammoniumcarbonat gegossen; nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks und des Benzols auf dem Wasserbad löste sich der Rückstand in Wasser klar auf und ergab beim Ansäuern mit Salzsäure 1 g Sulfimid, 30% der Theorie, in feinen weißen, verfilzten Nadeln vom Schmp.  $288^{\circ}$ .

0.2072 g Sbst.: 0.4287 g  $\text{CO}_2$ , 0.0572 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2054 g Sbst.: 0.2061 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2996 g Sbst. verbrauchten 12.7 ccm  $n_{10}^{\circ}\text{-HCl}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$ . Ber. C 56.63, H 3.03, N 6.01, S 13.75.

Gef. » 56.44, » 3.09, » 5.94, » 13.78.

Das Natriumsalz, weiße Würfel (aus Wasser), ist in Darstellung und Eigenschaften seinem Isomeren analog.

0.1401 g Sbst.: 0.0340 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1528 g Sbst. verloren bei  $125^{\circ}$  0.0189 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3\text{NSNa} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 7.9,  $\text{H}_2\text{O}$  12.37.

Gef. » 7.86, » 12.37.

Das Bleisalz bildet, aus Wasser krystallisiert, weiße Nadeln.

0.1132 g Sbst. verbrauchten 1.7 ccm  $n_{10}^{\circ}\text{-HCl}$ .

$(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3\text{NS})_2\text{Pb}$ . Ber. Pb 30.85. Gef. Pb 31.12.

### Naphthoesäure-1-sulfimid-8.

#### Cyan-1-naphthalin-pseudo-sulfamid-8.

Die Darstellung dieses Körpers konnte in analoger Weise wie die seines Isomeren durchgeführt werden. 22.3 g Naphthylamin-1-sulfonsäure-8 wurden durch Diazotieren — das Natriumsalz erfordert zur Lösung 2.2 l Wasser — und Zersetzen der Diazoverbindung mit Kalium-Cuprocyanid in die Cyan-1-naphthalin-sulfonsäure-8 übergeführt. Phosphorpentachlorid verwandelte das ausgesalzene, gut getrocknete Kaliumsalz letzterer in das Sulfochlorid, das durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von 1 Tl. Toluol und 2 Tln. Ligroin leicht rein erhalten werden konnte<sup>1)</sup>. 2.5 g dieses Sulfochlorids wurden mit an Am-

<sup>1)</sup> D. R. P. 246 269 [1909].

moniak gesättigten Alkohol übergossen, kurz auf dem Wasserbade erwärmt und das Sulfamid nach dem Erkalten, Abfiltrieren und Auswaschen des mitgebildeten Ammoniumchlorids aus Pyridin in Würfeln krystallisiert (1.8 g, d. i. 78% der Theorie), die bei 300° noch nicht schmolzen.

0.2842 g Sbst.: 0.2877 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2910 g Sbst. verbrauchten 25.5 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>SN<sub>2</sub>. Ber. S 13.81, N 12.01.  
Gef. » 13.9, » 12.15.

#### Naphthoesäure-1-sulfimid-8.

2.3 g des Pseudosulfamids wurden mit 0.4 g Natronlauge in 50 g Wasser verseift. Nach dem Erkalten schied sich auf Zusatz von Salzsäure das gebildete Sulfimid in Form weißer Nadeln (1.9 g, d. i. 82% d. Th.) aus, die zwischen 255—265° unter Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolzen.

0.2109 g Sbst.: 0.4383 g CO<sub>2</sub>, 0.05785 g H<sub>2</sub>O. — 0.1947 g Sbst.: 0.1961 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2453 g Sbst. verbrauchten 10.65 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 56.63, H 3.03, S 13.75, N 6.01.  
Gef. » 56.7, » 3.07, » 13.83, » 6.08.

Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz krystallisiert in weißen Würfeln mit 2 Mol. Krystallwasser:

0.1126 g Sbst.: 0.0273 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1494 g Sbst. verloren 0.0184 g H<sub>2</sub>O bei 125°.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NSNa + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Na 7.9, H<sub>2</sub>O 12.37.  
Gef. » 7.85, » 12.32.

Das Bleisalz krystallisiert aus Wasser in weißen, büschelförmig vereinigten Nadeln.

0.1563 g Sbst. verbrauchten 2.35 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl.

(C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub>Pb. Ber. Pb 30.85. Gef. Pb 31.15.

### 177. H. P. Kaufmann und M. Friedebach: Über eine Wachst Art aus Fichtennadeln und ei-lige Abietinsäure-ester.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 24. März 1922.)

Die Verarbeitung von frischen Coniferen-Nadeln zur Gewinnung von Extrakten und ätherischen Ölen bildet einen nicht unbedeutenden Zweig der in Thüringen heimischen chemischen Industrie. Zerkleinerte Fichtenzweige — die Nadeln für sich allein auf rationellem Wege zu gewinnen, ist nicht möglich — werden der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wodurch die ätherischen Öle ausgetrieben werden und wasserlösliche Bestandteile in Lö-