

gehende Reduction mit Recht so erstaunt, dass er dieselbe der Eigenart des Doppellactons glaubt zuschreiben zu müssen. Unzweifelhaft entstehen aber auch in diesem Falle als Zwischenproducte Aldehyde, welche Kiliani nicht beobachten konnte, weil das Doppellacton selbst die Fehling'sche Lösung reducirt.

Ferner hat Scheibler <sup>1)</sup> vor 6 Jahren mitgetheilt, dass das Saccharin durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung leicht reducirt werde, ohne aber das betreffende Product zu beschreiben.

Bei der Wiederholung des Versuches, wobei die Lösung möglichst neutral gehalten wurde, fand ich, dass in reichlicher Menge ein Zucker entsteht, welcher wohl isomer mit der Rhamnose (Isodulcit) sein wird.

Durch die vorliegende Reaction, welche ich nach verschiedenen Richtungen verfolgen werde, ist für die Synthese von Zuckerarten ein weites Feld gewonnen. Nach der schönen Methode von Kiliani können die bekannten Glucosen durch Anlagerung von Blausäure leicht in die kohlenstoffreicheren Carbonsäuren verwandelt werden; aus diesen gewinnt man durch Reduction mit Natriumamalgam die entsprechenden Zuckerarten und der Aufbau kann dann in der gleichen Weise wiederholt werden.

Ueber die physiologische Bedeutung der Reaction werde ich mich später äussern. Bei den obigen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Hirschberger unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

#### 411. A. Delisle: Ueber die Reduction des *o*-Sulfo-benzoësäurechlorids.

(Eingegangen am 10. August.)

Es war mir daran gelegen, meine Untersuchung über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren (siehe diese Berichte XXII, 306), über welche ich im Laufe des kommenden Winters ausführlich berichten zu können hoffe, auch auf aromatische Thiocarbonsäuren auszudehnen. Als ganz besonders zu meinen Versuchen geeignet musste mir die der Salicylsäure entsprechende Schwefelverbindung



erscheinen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 3011.

Von den Thiohydrobenzoësäuren ist bisher nur die Meta-Verbindung bekannt geworden; dieselbe wurde von Hübner und Upmann<sup>1)</sup> entdeckt und von Frerichs<sup>2)</sup> etwas genauer untersucht.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Ortho-Verbindung diente mir reines bei 154—155° schmelzendes *o*-Toluolsulfamid. Das daraus gewonnene *o*-sulfobenzoësäure Chlorid wurde mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt.

Das Reductionsproduct scheidet sich als graues Pulver ab; dasselbe wurde in wässrigem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und durch Salzsäure wieder ausgefällt. So gereinigt stellt die neue Säure ein weisses, amorphes Pulver dar, das sich nur schwer in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol löst. Sie besitzt nur geringe Krystallisationsfähigkeit und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Das aus dem Ammonsalz durch doppelten Austausch erhaltene Silber-salz ergab bei der Analyse 42.41 pCt Silber, während sich für  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{S Ag} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  berechnet 41.38 pCt. Silber.

Recht charakteristisch für die Säure ist das Verhalten ihres Ammonsalzes gegen verschiedene Metallsalzlösungen. Bleiacetat giebt einen weissen Niederschlag, der auch mit einer alkoholisch-wässrigen Lösung der freien Säure erhalten werden kann. Auf Zusatz von Chlorbaryum bleibt die Lösung des Ammonsalzes klar, während salpetersaures Silber einen eigelben Niederschlag hervorbringt, den es auch mit der freien Säure giebt. Kupfersalze endlich rufen, sehr vorsichtig zugesetzt, zunächst eine schmutzig grüne Fällung hervor, die sich nach kurzer Zeit, namentlich beim Umschütteln, in einen schönen gelben, deutlich krystallinischen Niederschlag verwandelt. Kupfersalze im Ueberschuss zugesetzt geben eine schwarze Fällung.

Leider muss ich mich für heute wegen Mangels an Material auf diese flüchtigen Angaben beschränken; indessen ist die Untersuchung der Reductionsproducte des *o*-Sulfobenzoësäurechlorids nun in grösserem Maassstabe in Angriff genommen worden.

Karlsruhe, den 8. August 1889.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chemie 1870, 291.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 792.