

**227. C. W. Blomstrand: Bemerkung zu den neuesten Arbeiten von Hantzsch<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 25. Mai.)

Die kürzlich von Hantzsch veröffentlichte Kritik der Ansichten über die Diazoisomeren, welche, im Thatsächlichen auf Bamberger's Arbeiten gestützt, in meinem Aufsätze »Zur Diazofrage« am Ende des vorigen Jahres im »Journal für praktische Chemie« ausgesprochen worden sind, wird demnächst in demselben Journale beantwortet werden. Dort werden auch die von Hantzsch gegen Bamberger's Experimentalergebnisse gerichteten Angriffe zurückgewiesen werden, und zwar, wo es nöthig erschienen ist, auf Grund von Controllversuchen, welche Bamberger neuerdings ausgeführt und deren Resultate er mir schriftlich mitgetheilt hat.

Ich habe dies erwähnen wollen, weil es sonst für die Leser der »Berichte«, welche nicht im Besitze des erwähnten Journals sind, den Anschein haben könnte, als wären die Angriffe unberücksichtigt gelassen worden.

Bezüglich des Umstandes, dass Bamberger nicht selbst in den »Berichten« seine Versuchsergebnisse mittheilt, genügt es an seine Erklärung<sup>2)</sup> zu erinnern.

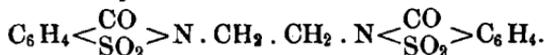
Lund, Mai 1897.

**228. Hugo Eckenroth und Georg Koerppen: Ueber einige Derivate des *o*-Benzoësäuresulfinids (Saccharin). II.**

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

(Eingegangen am 31. Mai.)

In einer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> erwähnten wir bei der Darstellung des Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfinids die Bildung eines Nebenproductes, des »Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinids«,



Schliesst man in eine Bombenröhre berechnete Mengen Saccharinnatrium, Aethylenbromid und etwas Alkohol ein und erhitzt auf 150<sup>o</sup>, so entsteht zum grössten Theil Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid, neben kleinen Mengen Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinid. Zu grösseren Ausbeuten der Aethylenverbindung gelangt man jedoch, wenn man Saccharinnatrium, Aethylenbromid und etwas Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 339 und 627.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1390.

<sup>3)</sup> Eckenroth und Koerppen, diese Berichte 29, 1050.

mehrere Tage lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct wird nunmehr mit kochendem Alkohol ausgezogen, wodurch die Bromäthylverbindung in Lösung geht und ein graues Pulver zurückbleibt. Dieses wird in ziemlich viel Eisessig aufgelöst und mehrere Stunden mit Thierkohle gekocht. Aus dem farblosen Filtrat scheiden sich dicke, glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 245—246° ab.

Das Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfid ist löslich in siedendem Eisessig, nahezu unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}O_6N_2S_2$ .

Procente: C 48.97, H 3.06, N 7.14, S 16.32.

Gef. » » 48.24, » 3.42, » 7.24, » 16.57.

Oxäthyl-*o*-benzoësäuresulfid,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_2H_4 OH$ .

Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfid wird mit wenig Wasser gekocht und so lange verdünnte Natronlauge tropfenweise zugesetzt, bis die Flüssigkeit selbst nach mehrstündigem Erhitzen noch alkalisch bleibt. Darauf wird mit Salzsäure neutralisirt. Der Niederschlag wird aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle bilden kleine verwachsene Nadeln, die den Schmelzpunkt 183° zeigen.

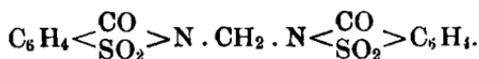
Das Oxäthyl-*o*-benzoësäuresulfid ist in Alkohol, Benzol und Eisessig sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NSO_4$ .

Procente: C 47.57, H 3.96, N 6.16, S 14.09.

Gef. » » 47.36, » 4.06, » 6.39, » 14.12.

Methylendi-*o*-benzoësäuresulfid,

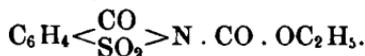


10 g *o*-Benzoësäuresulfid werden in 70-procentiger Schwefelsäure aufgelöst und vorsichtig unter Kühlung die berechnete Menge 40-procentiger Formaldehydlösung hinzugefügt. Man erwärmt auf dem Wasserbade so lange auf 40°, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Das Methylendi-*o*-benzoësäuresulfid ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und bildet unter dem Mikroskop betrachtet sechsseitige Tafeln, die bei 290° schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gering, da sich das meiste *o*-Benzoësäuresulfid in saures sulfobenzoësäures Ammon resp. in Sulfobenzoësäure und Ammoniumsulfat verwandelt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}N_2S_2O_6$ .

Procente: C 47.61, H 2.64, N 7.40, S 16.93.

Gef. » » 47.5, » 2.75, » 7.71, » 17.00.

Ameisensäureäthylester-*o*-benzoësauresulfinid,

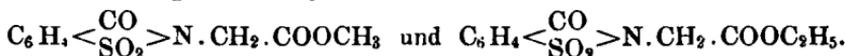
Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Saccharinnatrium am Rückflusskühler. Das Rohproduct wird mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt; es bildet ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 136°, in Wasser nicht löslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether.

Der Körper ist leicht zersetzlich, schon durch längeres Kochen mit Wasser wird er in Saccharin, Alkohol und Kohlensäure gespalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS}$ .

Procente: C 47.05, H 3.52, N 5.49, S 12.54.

Gef. » » 46.65, » 3.81, » 5.80, » 12.76.

Essigsäuremethylester-*o*-benzoësauresulfinid undEssigsäureäthylester-*o*-benzoësauresulfinid,

Diese beiden Körper werden durch Einwirkung von Saccharinnatrium auf Chloressigsäuremethylester resp. Aethylester am Rückflusskühler gewonnen. Sie bilden beide weisse krystallinische Verbindungen, in Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Schmelzpunkt des Methylesters liegt bei 118°, während der Aethylester bei 104° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS}$ .

Procente: C 47.05, H 3.52, N 5.49, S 12.54.

Gef. » » 46.73, » 3.90, » 5.68, » 12.87.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$ .

Procente: C 49.07, H 4.08, N 5.20, S 11.89.

Gef. » » 48.59, » 4.72, » 5.84, » 12.08.

Benzoyl-*o*-benzoësauresulfinid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5.$ 

Erhitzt man molekulare Mengen Benzoylchlorid und *o*-Benzoësauresulfinidnatrium in einer Bombenröhre 2 Stunden auf 225°, so tritt zum Theil Reaction ein. Der Röhreninhalt wird mit Aether, später mit heissem Wasser ausgekocht und der ungelöst gebliebene Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der erkalteten Lösung fallen lange, derbe, weisse Nadeln aus, die bei 165° schmelzen.

Das Benzoyl-*o*-benzoësauresulfinid ist in Wasser, Aether, Benzol unlöslich, in heissem Alkohol sehr schwer löslich.

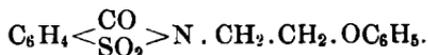
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NSO}_4$ .

Procente: C 58.53, H 3.13, N 4.88, S 11.14.

Gef. » » 58.17, » 3.34, » 5.27, » 11.45.

Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr gering, und alle Versuche, dieselbe zu verbessern, waren vergeblich. Es wurde deshalb von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers Abstand genommen.

Phenoxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid,



*o*-Benzoësäuresulfinidnatrium wurde mit der berechneten Menge  $\beta$ -Bromäthylphenyläther kräftig geschüttelt und im Oelbad 3 Stunden vorsichtig auf 250° erhitzt. Das dunkelbraune Reactionsproduct wurde nach dem Kochen mit Wasser aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt, und schieden sich beim Erkalten dicke glänzende Würfel ab, die bei 81—82° schmelzen. Das Phenoxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NSO}_4$ .

Procente: C 59.4, H 4.25, N 4.62, S 10.56.

Gef. » » 59.27, » 4.31, » 5.09, » 10.65.

Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure,



Durch Erhitzen mit alkoholischem Natrium wird das Phenoxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid zu Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure aufgespalten. Die alkalische Flüssigkeit wird stark verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Aus der anfangs milchigen Trübung scheiden sich nach längerem Stehen glänzende weisse Blättchen ab, die bei 139° schmelzen. Die Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure ist in Wasser unlöslich, in den bekannten Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NSO}_5$ .

Procente: C 56.07, H 4.67, N 4.34, S 9.96.

Gef. » » 55.9, » 4.79, » 4.66, » 10.15.

Spaltung der Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure  
mittels Salzsäure.

Beim mehrstündigen Erhitzen der Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure mit concentrirter Salzsäure tritt eine theilweise Zurückbildung in Phenoxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid ein. Der andere Theil spaltet sich in salzsaures Phenoxäthylamin<sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt 215° und in *o*-Sulfobenzoësäure.

<sup>1)</sup> Schmidt, diese Berichte 22, 3249.

Pikryl-*o*-benzoësäuresulfimid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ SO_2 \end{array} \right\rangle N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ .

Von Halogenverbindungen, die das Halogen im Kern enthalten, wurde Pikrylchlorid auf *o*-Benzoësäuresulfimidnatrium einwirken gelassen. Es wurden molekulare Mengen innig vermischt und im Oelbade vorsichtig auf 220° erhitzt. Es findet bei dieser Temperatur ein starkes Aufschäumen der dünnflüssigen Masse statt und die Reaction ist vollendet. Nach dem Entfernen des Chlornatriums mit heissem Wasser wird die feste gelbe Masse in viel Eisessig gelöst und längere Zeit am Rückflusskühler mit Thierkohle gekocht. Aus dem erkalteten Filtrat fällt das Pikryl-*o*-benzoësäuresulfimid in dicken, glänzenden, gelben Würfeln aus, die bei 262° schmelzen und in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol unlöslich sind, sich aber in viel heissem Eisessig lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_5N_4SO_3$ .

Procente: C 39.59, H 1.52, N 14.21, S 8.12.

Gef. » » 39.44, » 1.82, » 14.67, » 8.33.

Spaltung des Pikryl-*o*-benzoësäuresulfimids.

Pikryl-*o*-benzoësäuresulfimid bildet mit alkoholischem Natrium behandelt nicht die entsprechende Pikryl-*o*-amidofenylbenzoësäure, sondern es wird ebenso wie durch Salzsäure in *o*-Benzoësäuresulfimid und Pikrinsäure resp. deren Natriumsalze gespalten.

## 229. O. Bleier: Ueber Stickstoffverbrennung.

[Zweite vorläufige Mittheilung. <sup>1)</sup>]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Der Stickstoff wird, im richtigen Verhältniss mit Sauerstoff gemischt, in ein geeignetes Gefäss gebracht, (z. B. eine emaillierte Autoclave oder eine sehr starkwandige Explosionspipette), in welchem sich verdünntes Alkali befindet, und eine grössere Menge Knallgas hineingepumpt. Das Gemenge wird zur Explosion gebracht, und die erzeugten Stickstoffoxyde durch Umschütteln mit dem Alkali entfernt. Dann wird von neuem Knallgas hineingebracht, usw. — Diese Operation wird öfter wiederholt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 701.