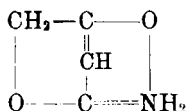


Der Imidotetron- α -carbonsäure-äthylester ist sowohl fähig ein durch Kohlensäure zerlegbares Natriumsalz, als mit Salzsäure ein chlorwasserstoffsäures Salz zu bilden. Dieses Verhalten legt die Erwägung nahe, ob nicht die Imido-tetronsäure als cyclisches Ammoniumsalz aufzufassen ist, entsprechend der Formel:



Um meinen in diesen Richtungen tätigen Schülern nach Möglichkeit ein ungestörtes Weiterarbeiten zu verschaffen, teile ich mit, daß ich mit Hrn. cand. chem. Herzmann, der mich auch bei der Führung des obigen Identitätsnachweises unterstützte, die Untersuchungen von Böcker und mir weiter fortführe. Die damals von Böcker und mir¹⁾ aus Acetyl-phenyl-glykoyl-cyanessigester durch Kochen mit Methyl- oder mit Äthylalkohol erhaltene Substanz ist nicht γ -Phenyl- α -carboxäthyl- β -oxo-butyrrolactam, sondern: Imido-phenyl-tetron- α -carbonsäureester. Mit Hrn. de Wyl untersuche ich die Umsetzungen des α -Acetoxy-isobutyrylchlorides, mit Hrn. Morgenstern die des β -Acetoxy-butyrylchlorides. Parallel mit diesen Arbeiten geht die Untersuchung der Umsetzung acetylierter Amidosäurechloride mit Natriummalonsäure-, Natriumcyanessigsäure- und Natriumacetessigsäureester, die ich schon vor einigen Jahren mit Hrn. Reginald Platts²⁾ begonnen habe. Mit Hrn. de Wyl habe ich auf diesem Wege in der Dimethyl-tetramsäure, Schmp. 122°, den ersten Vertreter dieser Klasse von Substanzen aufgefunden.

Bonn, den 7. Juli 1912.

296. R. Anschütz: Über Sulfonylide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. Juli 1912.)

Sulfonylide nenne ich die cyclischen Doppel-ester der Phenol- o -sulfosäuren, eine neue Klasse von Substanzen, von denen ich im Verlauf meiner Untersuchung der Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Phenolsulfosäuren bis jetzt zwei Vertreter aufgefunden habe: das Phenyl- o -sulfonylid gemeinschaftlich mit Frl. cand. chem. Clara Zymandl und das p -Methylphenyl- o -sulfonylid gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. Ludwig Hodenius.

¹⁾ A. 368, 70 [1909].

²⁾ Über die Kondensation von Acetyl-glykoylchlorid mit Natriumcyanessigester und über Tetramcarbonsäure-Abkömmlinge, Inaug.-Diss. von Reginald H. Platts, Bonn 1910.

Phenylen-*o*-sulfonylid, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]O \cdot SO_2 [2] \\ [2]SO_2 \cdot O [1] \end{array} \right\} C_6H_4$, Schmp. 236.5—237.5°, entsteht, wenn man in die ätherische Lösung des bei 73—74° schmelzenden Acetyl-phenol-*o*-sulfonylchlorides Ammoniak einleitet oder sie mit Diäthylamin versetzt. Aus Alkohol, Benzol oder Chloroform krystallisiert das in Wasser unlösliche Phenylen-*o*-sulfonylid in derben, kleinen Nadeln.

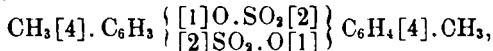
0.1232 g Sbst.: 0.2104 g CO₂, 0.0373 g H₂O. — 0.1449 g Sbst.: 0.2082 g SO₄Ba.

C₁₂H₈O₆S₂. Ber. C 46.15, H 2.57, S 20.51.
Gef. » 46.57, » 3.33, » 19.72.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.1165 g Sbst. in 17.17 g Naphthalin: 0.153° Schmelzpunktserniedrigung.

C₁₂H₈O₆S₂. Ber. 312. Gef. 308.5.

p-Methyl-phenylen-*o*-sulfonylid,



Schmp. 279—286°, kann entsprechend wie das Phenylen-*o*-sulfonylid erhalten werden durch Einwirkung von Ammoniak oder von Diäthylamin auf die ätherische Lösung des bei 55—56° schmelzenden *p*-Acetyl-kresol-*o*-sulfonylchlorides. Es entsteht auch durch Behandlung von *p*-Kresol-*o*-sulfosäure mit Phosphorpentoxyd. Bessere Ausbeuten werden jedoch erhalten, wenn man auf *p*-Kresol-*o*-sulfosäure Phosphoroxchlorid einwirken läßt, das Reagens, mit dessen Hilfe ich aus Salicylsäure das Tetrasalicylid und das Polysalicylid bereitet habe. Das *p*-Kresylen-*o*-sulfonylid ist schwer löslich in Alkohol, leichter löst es sich in Benzol und Chloroform, nahezu unlöslich ist es in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus Benzol krystallisiert es in mikroskopisch kleinen Täfelchen.

0.2040 g Sbst.: 0.3673 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1623 g Sbst.: 0.2169 g SO₄Ba.

C₁₄H₁₂O₆S₂. Ber. C 49.41, H 3.53, S 18.82.
Gef. » 49.11, » 3.80, » 18.35.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.1384 g Sbst. in 22.07 g Naphthalin: 0.139° Schmelzpunktserniedrigung.

C₁₄H₁₂O₆S₂. Ber. 340. Gef. 304.

Diese aromatischen Sulfonylide sind sehr beständig. Beim Erhitzen mit konzentrierter Alkalilauge werden sie aufgespalten und gehen in die Alkalisalze der Phenol-sulfosäuren über, von denen sie sich ableiten.

Die Bezeichnung Sulfonylide für cyclische Doppelster aromatischer *o*-Oxysulfosäuren habe ich auf Grund folgender Erwägung ge-

wählt: Das Radikal SO_2 kann man Sulfonyl nennen, einen Namen, den ich im Hinblick auf die Sulfone der Bezeichnung Sulfonyl vorziehe. Die Endsilbe »id« soll an die Ähnlichkeit im Bau der Sulfonylide und der cyclischen Doppelster der α -Oxysäuren und aromatischen o -Oxycarbonsäuren — den Lactiden und Disalicyliden — erinnern, sowie an die auf »olid« endigenden Namen, die die Genfer Nomenklatur für die Lactone, die cyclischen einfachen Ester, gebildet hat.

Dehnt man diese Betrachtung auf die Lactide und die Salicylide aus, so käme man für sie von dem Namen Carbonyl für das Radikal CO zu der Bezeichnung Carbonylide, Das Diglykolid wäre Methylene-carbonylid, das Lactid: Äthyliden-carbonylid, das Disalicylid: Phenylene- o -carbonylid.

Mit Versuchen, aliphatische Sulfonylide darzustellen, bin ich beschäftigt. Denn die Isäthionsäure z. B. sollte das Äthylene-sulfonylid, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$, liefern können.

Bonn, den 12. Juli 1912.

297. Felix H. Witt: Über das *ortho*-Amino-azobenzol.

(Eingegangen am 18. Juli 1912.)

Unter den Aminoazo-Verbindungen der Benzolreihe sind solche, welche die Aminogruppe in *para*-Stellung zur Azogruppe enthalten, seit langer Zeit bekannt und am besten erforscht. Zeitweilig wurden sie sogar für allein möglich und namentlich die Existenz von *o*-Amino-azo-Verbindungen für unwahrscheinlich gehalten. Dafür sprachen Versuche von Hofmann und Geyger¹⁾ und später von Nietzki²⁾ mit *p*-Toluidin. Erst Noeltling und O. N. Witt³⁾ zeigten, daß die Schwierigkeiten, auf welche die vorgenannten Forscher gestoßen waren, rein experimenteller Natur waren. Sie führten *p*-Toluidin in seine Diazo-amino-Verbindung über und erhielten aus dieser durch Umlagerung das *o*-Amino-azotoluol. Noeltling debnte in Gemeinschaft mit Forel⁴⁾ die Versuche auf die verschiedenen Xylidine aus. Dagegen ist das Prototyp dieser Verbindungen, das *o*-Amino-azobenzol selbst, bis heute noch nicht dargestellt worden. Janovsky⁵⁾ glaubte, es durch Reduktion von *o*-Nitro-azobenzol mit Ammoniumsulfhydrat erhalten zu haben. Nachdem aber Werner und Stiasny⁶⁾ nachgewiesen

¹⁾ B. 5, 475 [1872].

²⁾ B. 10, 662 [1877].

³⁾ B. 17, 77 [1884].

⁴⁾ B. 18, 2681 [1885].

⁵⁾ M. 8, 49 [1887].

⁶⁾ B. 32, 3256 [1889].