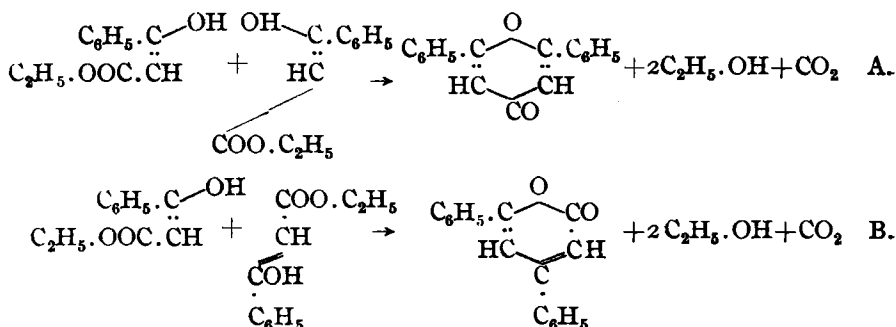


421. Franz Feist: Über die Umwandlung des Benzoyl-essigesters durch konzentrierte und rauchende Schwefelsäure.
(Mitbearbeitet von H. Pauschardt¹⁾ und H. Dibbern²⁾)

(Eingegangen am 25. August 1925.)

Acetessigester wird, wie bekannt, durch konz. Schwefelsäure oder Salzsäuregas zu Isodehydracetsäure-ester (4.6-Dimethyl-cumalinsäure-ester) kondensiert³⁾, dessen 3-Bromderivat weiterhin durch konz. Kalif in 3-Methyl-cyclopropen-1.2-dicarbonsäure⁴⁾ verwandelt wird. Die analoge, noch unbekannte 3-Phenyl-cyclopropen-1.2-dicarbonsäure läßt sich auf diesem Wege aus Benzoyl-essigester nicht darstellen. Ebenso ist auch die nötige Zwischenverbindung, 4.6-Diphenyl-cumalinsäure-ester, nicht bekannt⁵⁾.



Engelmann⁶⁾ hatte vergeblich die Kondensation des Benzoyl-essigesters mittels konz. Schwefelsäure versucht, jedoch nur Benzoyl-essigsäure erhalten. Unsere Versuche in gleicher Richtung lieferten, wenn gleiche Mengen konz. Schwefelsäure und Benzoyl-essigester längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander wirken, eine krystallisierte Verbindung, welche wir nach Zusammensetzung, Molekulargewicht, Aussehen, Schmelzpunkt und wegen der blauen Fluorescenz in schwefelsaurer Lösung für identisch mit dem von mir⁷⁾ zuerst aus Dehydro-benzoyl-essigsäure-chlorid dargestellten α, α' -Diphenyl-pyron ansahen. Da diese Verbindung ohne Bedeutung für die Gewinnung der gesuchten Phenyl-cyclopropen-dicarbonsäure war, untersuchten wir sie nicht weiter. Dies geschah indessen durch Hrn. Kollegen F. Arndt (siehe die nachstehende Abhandlung), der die Verbindung nach unseren Angaben darstellte und fand, daß nicht α, α' -Di-

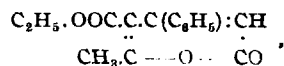
¹⁾ Dissertat., Kiel 1925.

²⁾ Dissertat., Kiel 1923.

³⁾ Literatur s. bei Feist, A. 345, 60 [1906], 433, 51 [1923].

⁴⁾ F. Feist, B. 26, 750 [1893]; A. 486, 125 [1924].

⁵⁾ Dagegen ist 6-Methyl-4-phenyl-cumalinsäure-ester,



sowohl von Buchner, B. 35, 782 [1902], als von Ruhemann, Soc. 75, 353 [1899], dargestellt. Indessen zeigte ersterer bereits, daß das Brom-Substitutionsprodukt mit Kali nicht die Phenyl-cyclopropen-dicarbonsäure, sondern Phenyl-methyl-furan-dicarbonsäure liefert, und uns gelang es auch nicht, erstere Dreiringsäure aus dem Brom-cumalin-derivat durch Spaltung mittels tertiärer Basen (Chinolin, *N*-Dimethyl-anilin) zu gewinnen.

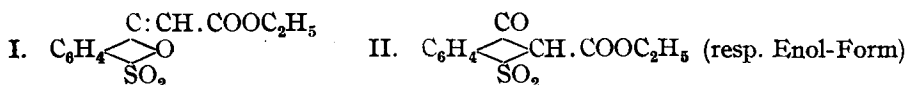
⁶⁾ A. 231, 70 [1885].

⁷⁾ B. 23, 3726 [1890].

phenyl-pyron (Schmp. 139–140°) sondern das isomere 4.6-Diphenyl-cumalin (Schmp. 138.5°) vorliegt. Die Kondensation zweier Moleküle Benzoyl-essigester hat also stattgefunden, nur nicht nach Schema A, sondern nach Schema B.

Der primär zu erwartende Diphenyl-cumalinsäure-ester ist demnach nicht faßbar, sondern wird verseift und decarboxyliert.

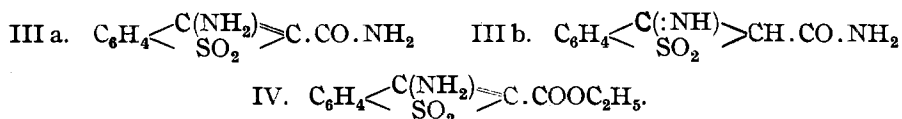
Ganz anders verläuft die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf den Benzoyl-essigester. Hierbei entsteht als Hauptprodukt eine schön kristallisierte Verbindung, deren Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_5S$ zeigt, daß der Benzoyl-essigester sulfuriert wurde und aus der Sulfonsäure $HO_3S.C_6H_4.CO.CH_2.COOC_2H_5$ sogleich ein Mol. Wasser ausgetreten ist. Die Annahme lag demnach nahe, daß der Sulfo-Rest in die *ortho*-Stellung eingetreten ist, und daher standen die beiden Konstitutionsformeln I und II zur Wahl. Diese „Anhydro-benzoyl-essigester-*o*-sulfonsäure“ ist als ein-



basische Säure titrierbar und gibt dementsprechend zusammengesetzte Salze. Kochendes Alkali spaltet in Benzoyl-essigsäure-*o*-sulfonsäure $HO_3S.C_6H_4.CO.CH_2.COOH$ (neben Benzoe-*o*-sulfonsäure), deren Methyl-äthyl-ester, $CH_3.O_3S.C_6H_4.CO.CH_2.COOC_2H_5$, direkt aus der Anhydroverbindung in alkalischer Lösung mit Dimethyl-sulfat darstellbar ist. Oxydation mit Ozon spaltet die Anhydroverbindung in Benzoe-*o*-sulfonsäure und Oxalsäure; Glyoxylsäure ist nicht nachweisbar.

Alle diese Reaktionen schienen für Formel I zu sprechen, ohne II auszuschließen. Von einem Anhydrid gemäß Formel I wäre jedoch zu erwarten gewesen, daß es durch Ammoniak-Wirkung in das entsprechende Imid, ein Derivat des Saccharins, verwandelt werden würde, aus welchem durch Ozon-Spaltung Saccharin selbst hätte entstehen müssen. Das war indessen nicht der Fall. Erhitzen mit Ammoniak im Rohr führte lediglich zum Ammoniumsalz, das beim Ansäuern die Ausgangssubstanz wiedergab. Ebenso wenig entstand ein Saccharin-Derivat beim Behandeln mit Natriumamid.

Für Formel II (Enol-Form) sprach einmal die rote Eisenchlorid-Reaktion der Anhydroverbindung; mit Benzoylchlorid und Phenylisocyanat wurden keine Derivate erzielt, auch nicht mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin. Behandelt man die Anhydroverbindung mit Phosphorpentachlorid und setzt das gebildete Chlorid mit Ammoniak um, so entstehen je nach den Bedingungen zwei Verbindungen; die eine (Schmp. 315°), in geringer Menge entstehend, ist als das Säure-amid III anzusprechen; die andere (Schmp. 232–234°) als der entsprechende Ester IV. Demgemäß gibt diese letztere



Verbindung die Reaktionen eines primären Amins (Carbylamin- und Senföhl-Reaktion) und wird durch salpetrige Säure wieder in die stickstoff-freie Anhydroverbindung zurückverwandelt. Durch Oxydation mit Permanganat wird die Aminoverbindung in Ammoniak, Oxalsäure und Benzoe-

o-Sulfonsäure gespalten. Dadurch ist ihre Konstitution sowie die der Anhydroverbindung als *o*-Sulfonsäure-Derivat des Benzoyl-essigesters bewiesen.

Zur Materialbeschaffung für diese Versuche standen uns Mittel des Japan-Ausschusses der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu Gebote, für deren Gewährung verbindlichster Dank auch an dieser Stelle dargebracht sei. Ebenso danke ich meinem ehemaligen Privatassistenten Hrn. Dr. Rößler für seine anfängliche Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche.

A. Benzoyl-essigester und konz. Schwefelsäure.

4.6-Diphenyl-cumalin.

Eine kalt bereitete Mischung gleicher Gewichtsmengen (20 g) Benzoyl-essigester und konz. Schwefelsäure färbt sich sofort rot und wird im Verlauf von 14 Tagen smaragdgrün, zähflüssig und blasig (CO₂). Mit 5-facher Menge Eis verrührt, scheidet sie ein gelblichweißes Produkt ab, das, mit Äther gewaschen, aus Alkohol krystallisiert und bei 138,5–139° schmilzt.

Der Waschäther hinterläßt beim Verdunsten eine kleine Menge derselben Substanz und ein esterartig riechendes Öl, das nach zweimaliger Vakuum-Destillation bei 90–91° (16 mm) übergeht (unter gewöhnlichem Druck bei 200°) und durch Analyse und Verseifung zu Benzoesäure als Benzoesäure-ester erkannt wurde. Daneben wurde Acetophenon als *p*-Nitrophenyl-hydraxon (Schmp. 185–187°; ber. N 16.47, gef. N 16.76) nachgewiesen.

Das Hauptprodukt ist in kaltem Äther und Alkohol ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Soda; in Alkali erst beim Kochen allmählich; in Schwefelsäure farblos mit schwach-blauer Fluorescenz. Keine Eisenchlorid-Färbung; Permanganat wird reduziert. Die Substanz enthält keinen Schwefel.

0.0787 g Sbst.: 0.2359 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.0632 g Sbst.: 0.1896 g CO₂, 0.0264 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.26, H 4.84. Gef. C 82.08, 82.10, H 4.88, 4.68.

Die Verbindung ähnelt in vieler Beziehung dem α, α' -Diphenyl-pyron (Schmp. 139–140°), ist aber nach Arndts Untersuchung das isomere 4.6-Diphenyl-cumalin (4.6-Diphenyl-1.2-pyron).

B. Benzoyl-essigester und rauchende Schwefelsäure.

Anhydro-benzoyl-essigester-sulfonsäure.

Benzoyl-essigester wird tropfenweise unter Eiskühlung in die 2 $\frac{1}{2}$ -fache Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure (70 % SO₃) einturbiniert, dann noch $\frac{1}{2}$ –1 Stde. weitergerührt. Das dunkelgrünbraun gewordene, blasige Gemisch, auf die 3–5-fache Menge Eis gegossen, scheidet bald eine weiße, flockige Substanz (Roh-Ausbeute 10 % des Benzoyl-essigesters) ab^{*)}. Durch mehrfaches Umlösen aus heißem Alkohol erhält man die „Anhydroverbindung“ in derben, körnigen Krystallen (Schmp. 140°); eine weitere kleine Menge durch Konzentration der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher zuletzt ein zweites Produkt in feinen, glänzenden Nadeln krystallisiert, welches nur wenig tiefer (136°) schmilzt als die Anhydroverbindung, sich aber von ihr durch Zusammensetzung und fehlende Eisenchlorid-Reaktion unterscheidet. Auf diese, auch bei einigen Umwandlungen der Anhydroverbindung auftauchende Substanz ist später zurückzukommen.

^{*)} Der Äther-Auszug des Filtrats lieferte unveränderten Ester.

Die Anhydroverbindung, Schmp. 140⁰, hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_5S$.

0.1106 g Sbst.: 0.2086 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1479 g Sbst.: 0.2798 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 0.2782 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.2200 g Sbst.: 0.1993 g BaSO₄. 0.1523 g Sbst.: 0.1428 g BaSO₄. — 0.2216 g Sbst.: 0.1930 g BaSO₄. — 0.0403 g in 0.3341 g Campher: Δ = 21⁰.

$C_{11}H_{10}O_5S$. Ber. C 51.97, H 3.93, S 12.60,
Gef. „ 51.45, 51.59, 51.44, „ 4.35, 4.34, 4.34, „ 12.44, 12.88, 12.96.
Ber. Mol.-Gew. 254. Gef. Mol.-Gew. 230.

Schwerlöslich in Äther und Wasser, leicht in Chloroform. Die wäßrige Lösung reagiert sauer, die alkoholische färbt sich mit Eisenchlorid rot. Löslich in Alkali; reduziert Permanganat.

0.2200 g verbrauchen 8.7 ccm $n/_{10}$ -NaOH (heiß titriert); 0.2048 g desgl. 8.0 ccm (in der Kälte). Ber. (1-bas.): 8.6, 8.02 ccm.

Die neutrale Natriumsalz-Lösung gab Fällungen mit PbAc, SnCl₂, HgNO₃, HgCl₂ (alle löslich in der Hitze), CuAc (grünlichweiß, unlöslich in Äther und Benzol), FeCl₃ (rot, ziemlich löslich), FeSO₄ (orangerot), Co(NO₃)₂ (rosa), keine Fällung mit Ba-, Mg-, Ag- und Cr-Salzen.

Kupfersalz, mit CuAc gefällt, bei 110⁰ getrocknet.

0.1275 g Salz: 0.2182 g CO₂, 0.0370 g H₂O, 0.0184 g Cu₂S. — 0.1122 g Salz: 0.1922 g CO₂, 0.0327 g H₂O, 0.0170 g Cu₂S.

$(C_{11}H_9O_5S)_2Cu$. Ber. C 46.34, H 3.16, Cu 11.16.
Gef. „ 46.67, 46.80, „ 3.22, 3.23, „ 12.15, 12.10.

Bromderivat, $C_{11}H_9O_5BrS$.

Die Anhydroverbindung, in Chloroform-Suspension mit Brom versetzt, löst sich unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung, die nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet ist. Die Chloroform-Lösung hinterläßt ein Öl, welches beim Reiben rasch erstarrt. Mit Äther gewaschen und aus Ligroin oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Produkt bei 98.5⁰. Dies Monobrom-Derivat löst sich ziemlich schwer in Äther, leichter in Chloroform, heißem Alkohol, Petroläther, Benzol; kaum in Wasser. Löslich in Soda und Alkali, keine Eisenchlorid-Reaktion.

0.2402 g Sbst.: 0.3561 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.2111 g Sbst.: 0.3112 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 0.1428 g BaSO₄, 0.1127 g AgBr (nach Fringsheim).

$C_{11}H_9O_5BrS$. Ber. C 39.64, H 2.7, Br 24.0, S 9.8.
Gef. „ 40.44, 40.21, „ 2.78, 3.06, „ 24.03, „ 9.6.

Oxydation mit Ozon: 5 g Anhydroverbindung, in 50 ccm Chloroform gelöst, wurden 20 Stdn. mit starkem Ozon behandelt, bis Brom nicht mehr entfärbt wurde. An der Gefäßwand oberhalb des Flüssigkeitsspiegels schied sich wenige kleine Krystalle, Schmp. 199—200⁰, ab. Nachdem mit Wasser mehrere Stunden geschüttelt worden war, hinterließ die Chloroform-Lösung ein braunes Öl, durchsetzt von weißen Krystallnadeln, trennbar durch Äther, worin das Öl kaum löslich ist. Aus der Äther-Lösung blieben weiße Krystalle zurück. Auf Ton von mitgelöstem Öl befreit, erwiesen sie sich als Oxalsäure (Sublimat: Schmp. 186⁰; Kalksalz; Diphenylaminblau-Reaktion). Das in Äther schwerlösliche ölige Rohprodukt enthält keine Glyoxylsäure; zwar trübt sich die wäßrige Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin, reduziert Fehling- und Silber-Lösung und färbt sich mit Eisenchlorid schwach rot, gibt aber mit kohlensaurem Guanidin nicht die weiße Fällung jener Säure. Durch Reiben wird das Öl fest; umkrystallisiert aus Ligroin, Schmp. 70—71⁰ (Benzoe-o-sulfonsäure-Hydrat: 68—69⁰).

0.1220 g Sbst.: 0.1430 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.0985 g Sbst.: 0.1145 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.2065 g Sbst.: 0.1740 g BaSO₄ (nach Pringsheim).

C₇H₈O₅S + 3½ H₂O. Ber. C 31.70, H 4.90, S 12.07.

Gef. „ 31.97, 31.61, „ 4.74, 4.76, „ 11.57.

Durch Verseifen der Anhydroverbindung mit (10 Mol.) 20-proz. Natronlauge (5-stdg. Kochen) entsteht Benzoyl-essigsäure-sulfonsäure, HO₃S.C₆H₄.CO.CH₂.COOH, die durch die berechnete Menge Salzsäure in Freiheit gesetzt wird, wobei unverändertes Ausgangsmaterial ausfällt. Das Filtrat hiervon wird ausgeäthert, der Äther im Vakuum verdampft. Das zurückbleibende Öl erstarrt mit der Zeit zu weißer Masse, die, aus Chloroform unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert, als weißes Pulver vom Schmp. 158—160° erhalten wurde.

0.1012 g Sbst.: 0.1640 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 0.1007 g Sbst.: 0.1640 g CO₂, 0.0418 g H₂O.

C₉H₈O₆S. Ber. C 44.26, H 3.27. Gef. C 44.21, 44.43, H 3.93, 3.71.

Gelegentlich geht die Alkali-Spaltung weiter bis zur Benzoe-*o*-sulfonsäure, die nicht ganz rein erhalten wurde (Schmp. 98—99°; ber. C 41.58, H 2.97; gef. C 40.85, H 3.86).

Der Methyl-äthyl-ester, CH₃.O₃S.C₆H₄.CO.CH₂.COOC₂H₅, kann direkt aus der Anhydroverbindung (3 g) durch 5-stdg. Erwärmen der Lösung in Methylalkohol (20 ccm) mit (3 g) konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhalten werden. Man destilliert den Methylalkohol ab, gießt auf Eis, entsäuert die Äther-Lösung mit Soda und krystallisiert den Äther-Rückstand aus Methylalkohol um. Schmp. 104°.

0.1070 g Sbst.: 0.1961 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1021 g Sbst.: 0.1876 g CO₂, 0.0418 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₆S. Ber. C 50.35, H 4.90. Gef. C 50.01, 50.13, H 4.72, 4.58.

Um Stickstoff in die Anhydroverbindung einzuführen, wurde diese mit Phosphorpentachlorid chloriert und dann mit Ammoniak umgesetzt.

4.1 g Anhydroverbindung wurden, unter Feuchtigkeits-Abschluß, mit 1 Mol. (3.8 g) PCl₅ gelinde erwärmt, bis, nach Beendigung der Salzsäure-Entwicklung, eine klare Schmelze entstanden war. Je nachdem diese mit überschüssigem oder mit auf 1 Mol. berechneter Menge Ammoniak behandelt wurde, entstanden verschiedene Produkte. Gießt man in überschüssiges Ammoniak ein, kocht nach beendeter stürmischer Reaktion kurz auf, bis alles gelöst ist und kühlt dann in Eis, so scheidet sich eine gelblich-weiße Verbindung ab, die, nach sorgfältigem Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol (mit Tierkohle) weiß krystallisiert erhalten wurde. Schmp. 246—250°. Sie ist jedoch stickstoff-frei und wurde deshalb nicht weiter untersucht. Das ammoniakalische Filtrat dieser Verbindung, durch Kochen von Ammoniak befreit, schied beim Kühlen eine weiße Verbindung ab, Schmp. 315° (aus Alkohol), stickstoff- und schwefel-haltig, frei von Phosphor und Chlor. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, verd. Essigsäure, schwerer in heißem Wasser, schwer in Chloroform, Ligroin, in Soda-lösung nur bei Siedehitze (ohne CO₂-Abgabe). Sehr wahrscheinlich liegt das Säure-amid (IIIa oder IIIb) vor.

4.133 mg Sbst.: 7.445 mg CO₂, 1.490 mg H₂O. — 4.240 mg Sbst.: 7.675 mg CO₂, 1.590 mg H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 0.2751 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.0901 g Sbst.: 9.9 ccm N (19.8°, 760 mm). — 0.1492 g Sbst.: 0.1698 g BaSO₄ (nach Pringsheim).

C₆H₈O₅N₂S. Ber. C 48.21, H 3.58, N 12.50, S 14.24.

Gef. „ 49.13, 49.37, 49.11, „ 4.13, 4.19, „ 12.58, „ 15.6.

Wird andererseits die Phosphorpentachlorid-Schmelze, aus der zunächst das gebildete Phosphoroxychlorid durch Vakuum-Destillation (90° unter 20 mm) entfernt wurde, nach dem Kühlen mit wenig mehr als 1 Mol. Ammo-

niak versetzt und nach beendeter Reaktion das zähflüssige Produkt mit Wasser gut ausgewaschen und mit (1 Mol.) verd. Salzsäure angesäuert, die Flüssigkeit von der nun festen Masse abdekantiert und das feste, getrocknete Produkt in Chloroform aufgenommen, so bleibt ungelöst eine schwachrosa aussehende, stickstoff-haltige Verbindung zurück, die, mehrfach aus Alkohol krystallisiert, bei 233–234° schmilzt. Eine weitere Menge derselben Verbindung erhält man aus dem Chloroform-Filtrat, welches zunächst ein rotbraunes Öl beim Eindunsten hinterließ, das beim Verreiben mit wenig Alkohol fest wird. Es wurde mit Benzol ausgekocht, um etwa unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen. Ungelöst bleibt obige, nach Umlösen aus Alkohol wieder bei 233–234° schmelzende Verbindung. Die Benzol-Mutterlauge hinterließ farblose Krystalle einer stickstoff-freien Schwefelverbindung vom Schmp. 136–137°, identisch mit dem bei der Darstellung der Anhydroverbindung erhaltenen Nebenprodukt (siehe oben). Keine Depression des Misch-Schmelzpunktes.

Obige neue Verbindung IV (Schmp. 233–234°) ist schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, recht gut löslich in Alkohol, Methanol, Essigester, leicht in Aceton und heißem Eisessig. Sie löst sich in Natronlauge, entfärbt Brom und Permanganat und färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid rötlich.

0.1210 g Sbst.: 0.2346 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1257 g Sbst.: 0.2445 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.1395 g Sbst.: 7.44 ccm N (20.8°, 748 mm). — 0.1493 g Sbst.: 7.68 ccm N (19.5°, 765.9 mm). — 0.1100 g Sbst.: 0.1018 g BaSO₄. — 0.0143 g in 0.2787 g Campher: Δ = 7.9°.

C₁₁H₁₁O₄NS. Ber. C 52.17, H 4.38, N 5.53, S 12.64.
Gef. „ 52.87, 53.04, „ 5.08, 5.02, „ 5.96, 5.98, „ 12.71.
Ber. Mol.-Gew. 253. Gef. Mol.-Gew. 259.7.

Die Verbindung liefert in schwach alkalisch gehaltener Lösung beim Schütteln mit Benzoylchlorid keine schwerlösliche Benzoylverbindung. Beim Ausäthern gab die klare Lösung nur unveränderte Substanz ab. Beim Erwärmen der Substanz mit Kali und Chloroform trat intensiver Carbylamin-Geruch auf; ferner gab die alkoholische Lösung, mit Schwefelkohlenstoff erwärmt und nach Entfernen des CS₂ mit Sublimat erhitzt, heftigen Geruch nach Senföl.

Durch salpetrige Säure wird die Verbindung in die Anhydroverbindung zurückverwandelt.

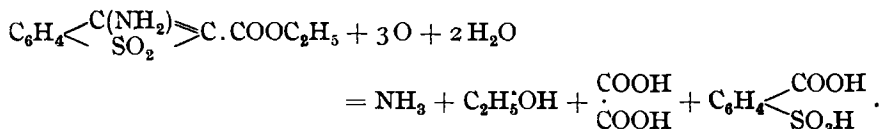
0.9 g Sbst., in 40 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 40 ccm konz. Salzsäure bis zur klaren Lösung aufgekocht, dann etwas abgekühlt und tropfenweise mit konz. Natriumnitrit-Lösung unter Umschütteln versetzt. Ein alsbald sich abscheidender, flockiger, Niederschlag wird, nach Beendigung der Reaktionen, mit kaltem Wasser gewaschen, wobei der größte Teil in Lösung geht. Im salzsauren Filtrat schied sich ein kleiner Teil wieder gut krystallisiert aus. Der beim Waschen mit Wasser unlöslich auf der Nutsche hinterbliebene Rückstand ist noch stickstoff- (und schwefel-) haltig und krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmp. 174° (unter Zersetzung).

Der in Wasser lösliche Anteil ist durch Salzsäure ausfällbar, schmilzt bei 140° (aus Alkohol) und erwies sich als völlig identisch mit der Anhydroverbindung (Misch-Schmp.; rote Eisenchlorid-Reaktion).

4.182 mg Sbst.: 7.870 mg CO₂, 1.520 mg H₂O. — 4.958 mg Sbst.: 9.360 mg CO₂, 1.720 mg H₂O. — 3.725 mg Sbst.: 3.355 mg BaSO₄. — 5.824 mg Sbst.: 5.355 mg BaSO₄.
C₁₁H₁₀O₆S. Ber. C 51.97, H 3.93, S 12.60.
Gef. „ 51.33, 51.49, „ 4.06, 3.88, „ 12.43, 12.60.

Das salzsaure Filtrat, zur Trockne gedampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, gab eine kleine Menge gleicher Substanz.

Durch Oxydation mit Permanganat wurde die Aminoverbindung der Anhydro-benzoylessigester-sulfonsäure in Benzoe-*o*-sulfonsäure und Oxalsäure, neben Ammoniak, gespalten. Verbraucht wurden 3 Atome Sauerstoff, so daß der Zerfall im Sinne der Gleichung verläuft:



1.1 g Aminoverbindung, in viel Wasser aufgeschlämmt und mit 51 ccm Sodalösung (1:3) gelöst, wurden unter Rühren mit der Turbine mit 2-proz. Kaliumpermanganat oxydiert (Verbrauch 58.7 ccm = 2.62 At. O). Das alkalische Filtrat vom Braunstein gab an Äther nichts ab. Ebenso zog Äther aus der mit 18 ccm Schwefelsäure (24.5-proz.) angesäuerten Lösung kaum etwas aus. Die saure Lösung wurde fast bis zur Trockne eingedampft und gab nun an Äther Oxalsäure (Schmp. 100—103°; Kalksalz; Diphenylamin-Probe) ab. Die ausgeätherte Lösung wurde darauf vollständig zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Aceton ausgekocht, welches ein dunkles Öl daraus aufnahm. Der anorganische Rückstand entband mit Alkali Ammoniak. Der ölige Aceton-Extrakt in Wasser aufgenommen, nochmals vorsichtshalber ausgeäthert, dann mit Bariumcarbonat geringe Mengen Schwefelsäure entfernt, das Filtrat zur Trockne gedampft und wieder mit Aceton ausgekocht. Dies hinterließ wieder ein Öl, aus dem sich Krystalle abschieden. Diese wurden, nach Kranich⁹⁾ nochmals über das Bariumsalz gereinigt und schmolzen dann bei 68—69°, wasserfrei bei 214°; sehr leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien außer Äther.

Das „Nebenprodukt“ sauren Charakters vom Schmp. 136°, welches sowohl bei der Darstellung der Anhydroverbindung als bei deren Ozonisierung und bei deren Verwandlung in die Aminoverbindung aufgefunden wurde, entsteht besonders reichlich, wenn die Sulfurierung des Benzoylessigesters zu intensiv, bei nicht genügender Kühlung, vor sich geht. Die Verbindung unterscheidet sich, wie erwähnt, von der Anhydroverbindung durch das Fehlen der Eisenchlorid-Reaktion und die Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$. Höchstwahrscheinlich ist sie ein inneres Anhydrid der noch kaum bekannten Acetophenon-*o*-sulfonsäure¹⁰⁾ von der Konstitution $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$, entstanden durch Decarboxylierung der Anhydro-benzoylessigester-sulfonsäure. Versuche zur Synthese dieser Verbindung sind im Gange.

0.1351 g Sbst.: 0.2576 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.1444 g Sbst.: 0.2771 g CO_2 , 0.0629 g H_2O . — 0.1818 g Sbst.: 0.2390 g BaSO_4 (nach Pringsheim).
 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$. Ber. C 52.74, H 3.29, S 17.58. Gef. C 52.00, 52.33, H 4.32, 4.84, S 18.06.

Kiel, Chem. Institut d. Universität.

⁹⁾ B. 33, 3486 [1900]. ¹⁰⁾ Kreckeler, B. 19, 678, 2626 [1886].