

heftig. Beim Belichten färbte sich der rohe Chlorsulfonsäure-propylester (I) zu nächst gelblich, darauf rötlichbraun, zugleich wurde Chlorwasserstoff-Entwicklung weiterhin beobachtet. Auch ohne Belichtung waren die gleichen Erscheinungen zu erkennen. Nach einigen Tagen war das Gemisch schwarzbraun gefärbt und sehr dickflüssig geworden; bei Wasserzugabe fiel unter Erwärmung ein kristallines Produkt (IV) aus. Die erhaltenen Nadeln ließen sich aus Alkohol leicht umkristallisieren. In Wasser ist die Verbindung nur unter Hydrolyse löslich, in Äther ist sie unlöslich; Zersp. 192–193°.

$C_6H_{12}O_6S_2$  (244.3) Ber. C 29.40 H 4.91 S 26.25

Gef. C 29.64 H 4.47 S 26.31 Mol.-Gew. 244, 227, 228 (ebullioskop. i. Bzl.)

Die nach Abfiltrieren des Kristallisats erhaltene wäßr. Lösung wurde i. Vak. eingedampft. Es blieb eine schwarze zähflüssige Masse zurück. Bei dem Versuch der Destillation i. Vak. gingen unter starken Zersetzungserscheinungen nur wenige Tropfen eines gelblichen Öls über, das in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich war und keinerlei Alkylierungsreaktionen der Sultone gab.

Hydrolyse der Verbindung IV: 0.033 g der reinen kristallisierten Verbindung IV wurden mit 15 ccm Wasser erwärmt, bis gerade völlige Lösung erfolgt war. Darauf wurde mit  $n/_{10}$  NaOH titriert; es wurden 1.5 ccm verbraucht. Es wurden dann noch 5 ccm  $n/_{10}$  NaOH zugegeben und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Gesamtverbrauch 2.8 ccm  $n/_{10}$  NaOH; ber. für die halbe Hydrolyse 1.35 ccm, für die völlige Hydrolyse 2.7 ccm  $n/_{10}$  NaOH.

0.147 g IV wurden mit 20 ccm Wasser bis zur Lösung gekocht. Die Titration ergab den Verbrauch von 7.5 ccm  $n/_{10}$  NaOH. Wurde dann mit 25 ccm  $n/_{10}$  NaOH einige Zeit gekocht und zurücktitriert, so ergab sich ein Gesamtverbrauch von 11.95 ccm  $n/_{10}$  NaOH; ber. 12.1 ccm  $n/_{10}$  NaOH.

0.1112 g IV wurden mit 40 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Titration ergab den Verbrauch von 9.05 ccm  $n/_{10}$  NaOH; ber. 9.1 ccm  $n/_{10}$  NaOH.

1.4 g IV wurden 10 Stdn. mit 100 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Darauf wurde das Wasser abgedampft und versucht, die zurückgebliebene ölige 1-Oxy-propan-sulfonsäure-(2) (III) i. Vak. zu destillieren. Dabei wurden bei 200–210°, also unter Bedingungen, unter denen 1-Oxy-propan-sulfonsäure-(3) glatt in Wasser und Sulton zerfällt<sup>3)</sup>, unter stärkster Zersetzung nur einige Öltropfen erhalten, die in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich waren. Alkylierungsreaktionen der Sultone fielen negativ aus.

Umsetzung der Verbindung IV mit Pyridin: 0.2 g rohes Kristallisat von IV wurden mit 2 g Pyridin 1 Stde. gekocht. Zunächst trübte sich die Lösung, dann schied sich ein Öl aus, das sehr bald durchkristallisierte (VII); Ausb. 0.15 g, Zersp. 278°.

$C_8H_{11}O_3NS$  (201.2) Ber. C 47.76 H 5.47 N 6.69 Gef. C 47.60 H 5.63 N 6.80

## 27. Bodo Klarmann†: Notiz über Saccharin-imin

(Eingegangen aus Frankfurt/Main-Griesheim am 15. November 1951)

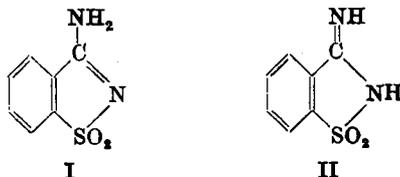
Die Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)-chlorid bei 60° unter Druck führt zu Saccharin-imin.

E. Mameli und A. Mannessier-Mameli<sup>1)</sup> haben überzeugend dargelegt, daß die von ihrem Entdecker J. A. Jesurun<sup>2)</sup> als „Pseudosaccharinamid“ bezeichnete und durch die Formel I wiedergegebene Verbindung als Saccharin-imin der tautomeren Formel II aufgefaßt werden muß.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 70, 861 [1940].

<sup>2)</sup> B. 26, 2296 [1893].

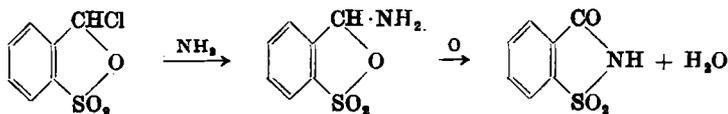
Die Formel II trägt der Tatsache Rechnung, daß die Substanz in verdünnten Säuren, in Alkalicarbonat- und Ammoniak-Lösungen unlöslich ist, während sie von 10-proz. Alkali-Lösungen rasch und bereits in der Kälte gelöst wird und durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt werden kann. Diese Löslichkeit in Alkalien verdankt die Verbindung der Gruppe  $-SO_2-NH-$ , während die Abwesenheit der  $NH_2$ -Gruppe die Unlöslichkeit in verd. Säuren bedingt. Wie bereits R. List und M. Stein<sup>3)</sup> beobachtet haben,



geht Saccharin-imin (von ihnen auch als „Pseudosaccharinamid“ bezeichnet) beim Kochen mit Natriumcarbonat quantitativ in Benzoessäuresulfonid (Saccharin) über. Saccharin-imin läßt sich auf den verschiedensten Wegen darstellen, wie aus den Arbeiten von Jesurun und Mameli zu ersehen ist.

Unsere Versuche ergaben, daß Saccharin-imin überraschenderweise auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)-chlorid unter Druck bei gelindem Erwärmen erhalten werden kann. Nach einem alten Patent der Société Chimique des Usines du Rhône<sup>4)</sup>, das ein – technisch nicht brauchbares – Verfahren zur Darstellung von Saccharin beschreibt, reagieren die gleichen Stoffe unter Druck miteinander, aber den Erfindern entging die Tatsache, daß als Zwischenprodukt der Reaktion Saccharin-imin entsteht, weil sie bei Temperaturen von 100–150° arbeiteten, während man nicht höher als etwa 60° gehen darf, da sonst Verseifung zu Saccharin eintritt.

Die Entdeckung des Saccharin-imins als Zwischenprodukt bei dem genannten Verfahren wirft ein neues Licht auf den Mechanismus der Reaktion, der von den Erfindern „unter allem Vorbehalt“ folgendermaßen dargestellt wurde:

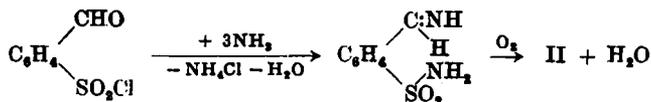


Es wird also angenommen, daß Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)-chlorid hier als Chlortolylsulton reagiert, und diese Auffassung ist auch in Beilsteins Handbuch<sup>5)</sup> übernommen worden. Die Bildung des Saccharin-imins steht aber im Widerspruch zu obiger Hypothese. Dagegen dürfte das Schema auf S. 164 den Reaktionsverlauf richtig wiedergeben: Zunächst erfolgen Sulfamidbildung und Austausch des Sauerstoffatoms gegen die Imino-Gruppe (ähnlich der Hydrobenzamid-Bildung bei dem Benzaldehyd). Die leicht oxydable Gruppe  $-CH(:NH)$  verwandelt sich dann unter Sauerstoffaufnahme in  $-C(:NH)\cdot OH$ , und es tritt unter Wasserabspaltung Ringschluß zum Saccharin-imin ein.

<sup>3)</sup> B. 31, 1650 [1898].

<sup>4)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 94948 [1897], Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 5, 874.

<sup>5)</sup> Beilsteins Handb. d. Org. Chemie, Bd. 19, 19.



Der für die Hydroxylierung notwendige Sauerstoff wird wahrscheinlich nur z. Tl. der Luft entnommen, zum anderen Teil durch Reduktion eines anderen Aldehydmoleküles geliefert. Die Ausbeuten an Saccharin-imin sind gering (etwa 20 d. Th.), entsprechen aber den Saccharinausbeuten; d. h. die Verseifung bei höherer Temperatur in ammoniakal. Lösung geht nahezu quantitativ vor sich.

Der Einwand, daß bei obiger Reaktion in gelinder Wärme möglicherweise zuerst Saccharin entsteht und sich mit überschüss. Ammoniak zu Saccharin-imin umsetzt, ist nicht stichhaltig; denn wie bereits Mameli und Mannessier-Mameli\*) festgestellt, bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Saccharin bei den verschiedensten Temperaturen nur das Ammoniumsalz des Saccharins. Wir konnten diesen Befund für unsere Reaktionsbedingungen durch den Versuch bestätigen.

#### Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)-chlorid: 10 g Benzaldehyd-sulfochlorid werden mit 80 ccm wäßr. Ammoniak-Lösung (30%) im eisernen Druckrohr 2 Stdn. bei 60° geschüttelt. Man läßt erkalten und 12 Stdn. bei 0° stehen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgenutscht und zur Entfernung von Ammoniumchlorid mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausb. 2.5 Rohprodukt. Das zweimal aus kochendem Wasser umkristallisierte Saccharin-imin schmilzt bei 300° (unkorr.) und gibt mit einem nach Jesurun<sup>2)</sup> aus Pseudosaccharinchlorid und starkem wäßr. Ammoniak-Lösung dargestellten „Pseudosaccharinamid“ keine Schmp.-Erniedrigung. Führt man die Reaktion unter Druck bei 100° aus, so erhält man nach der in dem genannten Patent<sup>4)</sup> angegebenen Aufarbeitung 2 g reines Saccharin (Schmp. 220°). Saccharin-imin schmeckt nicht süß.

20 g reines Saccharin werden mit 100 ccm wäßr. Ammoniak-Lösung (30-proz.) 7 Stdn. auf 60° erwärmt. Man läßt 12 Stdn. in der Kälte stehen. Es tritt keine Abscheidung von Saccharin-imin-Kristallen ein. Aus der klaren Lösung wird beim Ansäuern mit verd. Salzsäure wieder Saccharin abgeschieden.

### 28. Bernd Eistert, Friedrich Weygand und Ernst Csendes: Zur „Polymorphie“ der Chalkone (Nachtrag zur Arbeit: Die „Modifikationen“ des Dibenzoylmethans und seiner Enoläther\*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 26. November 1951)

In Ergänzung und Berichtigung einer vorhergehenden Arbeit wird eine Möglichkeit diskutiert, die „Polymorphie“ der *cis*-Chalkone und der ihnen entsprechenden *trans*-Enoläther des Dibenzoylmethans auf die sterische Behinderung der Koplanarität zurückzuführen.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung\*) haben wir u. a. versucht, die viel diskutierte „Polymorphie“ der Chalkone  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(X)=CH-CO-C}_6\text{H}_5$

\*) E. Mameli u. A. Mannessier-Mameli, Gazz. chim. Ital. 71, 9 [1941].

\*) B. Eistert, F. Weygand u. E. Csendes, B. 84, 745 [1951].