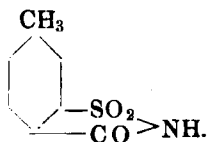


258. Oscar Weber: Ueber Sulfotoluylsäureimid (Methylsaccharin).

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vor drei Jahren wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ein Patent¹⁾ auf Darstellung eines Homologen des Sulfobenzoësäureimids (Saccharin von Fahlberg) genommen, welches wie letzteres sich durch einen intensiv süssen Geschmack auszeichnet. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Graebe habe ich die Untersuchung desselben unternommen. Ich hatte verschiedene Proben dieses Körpers zu meiner Verfügung, von denen die erste ein Gemenge des Imids und der entsprechenden Sulfamintoluylsäure enthielt, die anderen, wie aus der Analyse und den Eigenschaften hervorging, nur aus reinem Sulfotoluylsäureimid bestanden. Die patentirte Darstellung beruht auf der Umwandlung der Paratoluidinmetasulfonsäure in Cyantoluolsulfonsäure $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CN \cdot SO_3H$, welches zuerst in das Chlorid, dann in das Amid, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CN \cdot SO_2NH_2$, und schliesslich in Sulfamintoluylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot SO_2NH_2$ übergeführt wird. Letztere liefert beim Erhitzen das Imid, welchem also folgende aufgelöste Formel zukommt:



Das Methylsaccharin ist in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher in heissem Wasser löslich; in Alkalien, Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig löst es sich leicht. Sein Schmelzpunkt liegt, wie im Patent angegeben, bei 246° . Es sublimirt gut. Folgende Analyse bestätigt die Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden
C	48.73	48.94 pCt.
H	3.55	3.93 „

¹⁾ Verfahren zur Darstellung des Methylbenzoësäuresulfonimids (Methylsaccharin) D. R.-P. No. 48583; diese Berichte XXII, 3, 719. Nach einer freundlichen Mittheilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist das Methylsaccharin von Hrn. Prof. H. Kreis entdeckt worden und zwar in seiner damaligen Stellung als Chemiker der genannten Fabrik.

In obiger Arbeit wurde der Name Sulfotoluylsäureimid gewählt und unterlasse ich es, einen officiellen Namen, entsprechend den Beschlüssen des Chemikercongresses hinzuzufügen, da über die Nomenclatur der ungesättigten Ringe noch nicht bestimmt entschieden wurde. Die Stellung der drei Gruppen im Methylsaccharin sowie in der Sulfamintoluylsäure wäre den Beschlüssen nach als 1, 4, 3 zu bezeichnen.

C. Graebe.

Wie das Benzoëssäuresulfid liefert sein Homologes durch Ersatz des Imidwasserstoffes Salze und Aether.

Silbersalz. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{NAg}$ wurde durch Auflösen des Methylsaccharins in Ammoniak, Verdampfen des überschüssigen Alkalis und Fällern mit Silbernitrat erhalten. Das Silbersalz fällt weiss aus.

	Berechnet	Gefunden
Ag	35.52	35.22 pCt.

Aethyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{NC}_2\text{H}_5$, wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt, und zwar am besten bei 120 bis 130°. Von dem unveränderten Imid kann man ihn durch Behandeln mit einer Natriumbicarbonatlösung trennen, welche den Aether nicht löst. Ans Alkohol lässt er sich gut krystallisiren. Er ist in Alkohol, Benzol und Chloroform gut, kaum in Wasser und Aether löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 106°.

	Berechnet	Gefunden
C	53.43	53.45 pCt.
H	4.88	5.14 »

Methyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{NCH}_3$, gleicht vollkommen dem Aethyläther, schmilzt aber bei 153°.

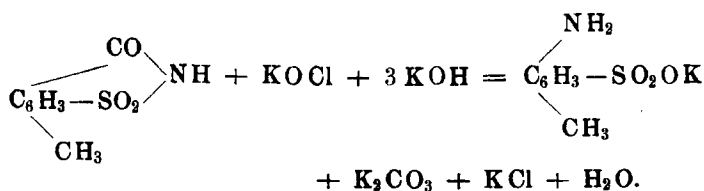
	Berechnet	Gefunden
C	51.18	51.03 pCt.
H	4.26	4.47 »

Rückbildung von *p*-Toluidinmetasulfonsäure aus Methylsaccharin.

Nach Hoogewerff und van Dorp¹⁾ liefert Phtalimid mit sehr guter Ausbeute Anthranilsäure. Es war nun zu erwarten, dass durch eine ähnliche Behandlung des Methylsaccharins ebenfalls die Carboxylgruppe durch Amid ersetzt würde.

Ein Gewichtstheil fein vertheiltes Methylsaccharin wird in drei Gewichtstheilen Wasser gelöst. Zur vollständigen Lösung musste einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt werden. Man lässt erkalten und giebt dann unter beständigem Rühren 10 Gewichtstheile einer auf 7 pCt. KOCl-Gehalt eingestellten Kaliumhypochloridlösung zu, und erwärmt zum Schlusse die Mischung noch einige Minuten auf dem Wasserbad auf 80°, bei welcher Temperatur die Umsetzung rasch erfolgt. Während der Reaction wird die Lösung, die zuerst rothgelb ist, farblos und zuletzt schwach grünlich, gleichzeitig ist eine Gasentwicklung bemerkbar.

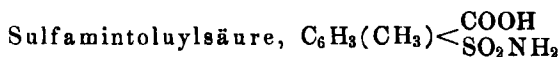
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 966.



Man kühlt nun von neuem ab und versetzt mit Eisessig. Es schied sich ein weisser flockiger Niederschlag aus, löslich in Alkalien, Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem, besser löslich in heissem Wasser. Die erhaltene Säure wurde aus siedendem Wasser krystallisirt. Es wurden lange, gelblich gefärbte Nadeln erhalten, welche ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten und sich als *p*-Toluidinmetasulfonsäure erwiesen.

	Berechnet	Gefunden
S	17.11	17.70

Ich habe das gewöhnliche Saccharin der gleichen Behandlung unterworfen, doch sind hier die Reactionen nicht so einfach, da das käufliche Saccharin kein einheitliches Product ist. Es wurden 4 Körper isolirt: *o*-Anilinsulfonsäure, *p*-Sulfaminbenzoësäure, *p*-Chlorbenzoësäure und die *p*-Sulfobenzoësäure.



Die Säure wird durch Behandeln des Methylsaccharins mit siedendem Wasser erhalten. Beim Erkalten scheidet sie sich in langen, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Eisessig, schwer löslich in Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°.

	Berechnet	Gefunden	
C	44.65	44.88	44.48 pCt.
H	4.18	4.19	4.13 »
N	6.51	6.88	6.86 »

Die Säure geht durch längeres Erhitzen auf 200—220° in das Anhydrid über, ebenso durch Sublimation unter theilweiser Zersetzung. 10 g der Säure während 3—4 Stunden auf 210—220° erhitzt, lieferten 9.17 g Anhydrid. Die Theorie verlangt 9.16 g.

Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \begin{array}{l} \text{COO Ag} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$, krystallisirt in Rosetten aus Alkohol und heissem Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Ag	33.5	33.8 pCt.

Bariumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Farblose Rosetten aus Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5.98	5.87 pCt.
Ba	24.25	24.58 »

Aethyläther, $C_5H_3(CH_3) < \begin{smallmatrix} COOC_2H_5 \\ SO_2NH_2 \end{smallmatrix}$, wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl durch Erhitzen auf 120°, oder durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Säure erhalten. Der Aether krystallisirt in hübschen Nadeln aus Alkohol. Löslich in Benzol, Chloroform, sehr schwer löslich in Aether und Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 95°.

	Berechnet	Gefunden
C	49.95	49.37 pCt.
H	5.10	5.37 »

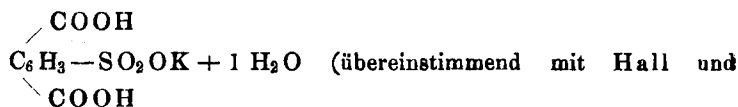
Methyläther, $C_6H_3(CH_3) \cdot \begin{smallmatrix} COOCH_3 \\ SO_2NH_2 \end{smallmatrix}$ gleicht vollkommen dem Aethyläther, schmilzt aber bei 145°.

	Berechnet	Gefunden
C	47.16	46.98 pCt.
H	4.80	4.91 »

Oxydation der Säure.

Die Oxydation der Sulfamintoluylsäure liefert Sulfoterephtalsäure oder Terephtalsäuresulfinid.

Die erste Säure habe ich in Form ihres Monokaliumsalzes mit 1 Mol. H₂O erhalten.



Remsen.¹⁾

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5.81	5.80 pCt.
K	13.73	13.82 »

Das Terephtalsäuresulfinid $C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \\ COOH \end{smallmatrix} > NH$ wurde erhalten durch

Oxydation in alkalischer Lösung. Den Schmelzpunkt habe ich bei 284° gefunden, während Noyes und Walker²⁾ denselben bei 297 bis 299° angeben.

	Berechnet	Gefunden
C	42.29	42.11 pCt.
H	2.20	2.63 »

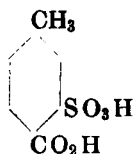
¹⁾ Diese Berichte XII, 1434.

²⁾ Diese Berichte XX, 3, 504.

Die Zusammensetzung wurde noch durch die Analyse des Silber-
salzes $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \text{—SO}_2 \\ \diagdown \text{COO Ag} \end{array} \text{N Ag}$ bestätigt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	48.78	48.94 pCt.

1, 4, 3 - Sulfotoluylsäure.

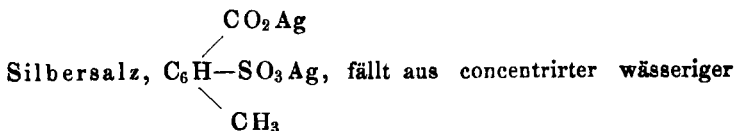


Diese Säure ist zuerst von Fittica¹⁾ aus Thiothymol durch Behandeln mit Salpetersäure dargestellt worden. Ich erhielt sie aus seinem Ammoniumsalze, dessen Gewinnung weiter unten beschrieben ist, durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure in schönen Krystallen aus, die durch Glaswolle abgesaugt und mit conc. Salzsäure gewaschen werden. Der Schmelzpunkt wurde bei 181—182° gefunden anstatt bei 190°. Die Säure enthält 3 Mol. Krystallwasser, dessen Bestimmung ziemlich schwierig ist, da sich die Säure dabei leicht zersetzt. Beim Erwärmen löst sich die Säure in ihrem eigenen Krystallwasser; sie ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aether. Die reine Säure giebt keine Schwarzfärbung mit Alkalien.

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.12 pCt.
H	3.70	3.94 „

Das Ammoniumsalz, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \text{—SO}_3\text{NH}_4 \end{array}$, wird erhalten, indem man das Methylsaccharin zweimal mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Der Rückstand hat dann seinen süßen Geschmack verloren, er ist reines Ammonsalz. Löslich in heissem Wasser, concentrirter Schwefelsäure, Ammoniak, schwer löslich in Alkohol, Benzol und kaltem Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	41.20	41.05 pCt.
H	4.72	4.94 „



Lösung weiss aus, röthet sich aber nach kurzer Zeit.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 329.

	Berechnet	Gefunden
Ag	50.23	50.55 pCt.

Sulfotoluylsäureanhydrid, $C_6H_3(CH_3)<\overset{O}{\underset{O}{S}}>O$.

Das Anhydrid wird erhalten, indem man Acetylchlorid auf die Säure wirken lässt. Man erhält es in grossen Krystalltafeln, die in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind, sich aber nach und nach durch Aufnahme von Wasser trüben und dann löslich werden. Mit heissem Wasser erfolgt die Lösung sofort. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Aether. An der Luft verändern sich die Tafeln des Anhydrids in einiger Zeit in die Nadeln der Säure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 97°.

	Berechnet	Gefunden
C	48.48	48.61 pCt.
H	3.03	3.23 »

1, 4, 3 - Toluylamidsulfonsäure, $C_6H_3\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{—CO—NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$.

Die Säure habe ich erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung des Silbersalzes. Die Säure krystallisiert aus dem Filtrat des Schwefelsilbers in grossen prismatischen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser. Diese Säure ist isomer mit der Sulfamintoluylsäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186°. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	7.72	7.68 pCt.
C	44.65	44.42 »
H	4.18	4.30 »

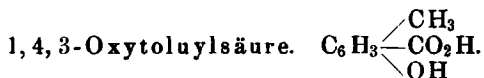
Ammoniumsalz, $C_6H_3(CH_3)\overset{CONH_2}{\underset{SO_3NH_4}{\text{—}}}$. Das Sulfotoluylsäureanhydrid wird in wasserfreiem Benzol aufgelöst, und in die heisse Lösung gut getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Das Ammonsalz scheidet sich bald als weisser Niederschlag aus. Löslich in heissem Alkohol und Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

	Berechnet	Gefunden
C	41.38	41.33 pCt.
H	5.17	5.25 »

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° wird das Salz in das Ammonsalz der Sulfotoluylsäure und Ammonchlorid verwandelt.

Silbersalz, $C_6H_3(CH_3)SO_3Ag$ krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in glänzenden Schuppen mit 1 Mol. Krystallwasser. Löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether.

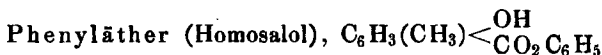
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5.27	5.30 pCt.
Ag	33.54	33.31 „



Diese Säure, auch β -Cresotinsäure oder Homosalicylsäure genannt, wurde schon von Engelhardt und Latschinoff beim Behandeln von *m*-Cresol mit Kohlensäure und Natrium erhalten.

Es war nun zu erwarten, dass sie durch eine Kalischmelze der Sulfotoluylsäure glatt und in guter Ausbeute erhalten werde. Es war dies auch der Fall. Die Sulfotoluylsäure wurde mit der dreifachen Menge Kali bei 200—300° geschmolzen. Die Schmelze in Wasser gelöst und die Säure aus der Lösung mit Salzsäure gefällt. Sie fiel sofort in dichten, weissen Flocken aus, die ohne weiteres Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt gaben. Die Säure beginnt schon auf dem Wasserbad zu sublimiren.

	Berechnet	Gefunden
C	63.15	63.13 pCt.
H	5.26	5.32 „



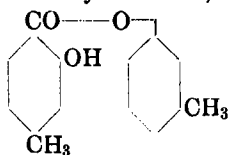
Ein Molekül obiger Oxytoluylsäure wurde mit 1 Molekül Phenol bei 135° zusammengeschmolzen, und dann in kleinen Portionen etwas über $\frac{1}{3}$ Molekül Phosphoroxychlorid dazugegeben. Sobald die Salzsäureentwicklung im Gange war, liess man das Gemisch auf 125 bis 120° erkalten. Durch mehrere Versuche fand ich, dass es vorthellhafter sei, die Temperatur nie über 120° zu steigern, weil die Ausbeute besser und der erhaltene Aether reiner war. Gegen Ende des Processes setzt sich am Boden des Gefässes eine zähe Schicht von Phosphorsäure fest, von welcher das Methylsalol in viel Wasser abgegossen wird. Es schied sich zuerst als schwach braun gefärbtes Oel aus, welches beim Reiben mit dem Glasstab rasch zu einer festen Masse erstarrte. Dieselbe wurde mit verdünnter Sodalösung zusammengerieben, um die unveränderte Oxytoluylsäure zu lösen. Hierauf wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten färbt sich die alkoholische Lösung milchig. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das Methylsalol in hübschen, weissen Nadeln aus. Löslich in Aether, Chloroform, Ben-

zol, Eisessig, heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Das Homosalol zeigt auch die Erscheinung des Ueberschmelzens. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid schwach violett gefärbt, doch verschwindet die Farbe bald. Der Schmelzpunkt liegt bei 49°.

	Berechnet	Gefunden
C	73.68	73.42 pCt.
H	5.26	5.28 „

Kochende Natronlauge verseift den Aether, während beim Zusammenreiben mit kalter, concentr. Natronlauge ein dicker Brei von Natriumoxytoluylsäurephenylester entsteht, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3 < \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{CO}_2 \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5$. Löslich in Alkohol und Wasser. Die kalte unveränderte Lösung scheidet auf Säurezusatz unveränderten Aether ab.

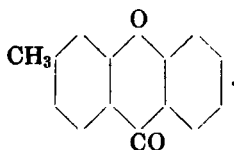
Toluyläther,



Gräbe und Eichengrün¹⁾ haben im hiesigen Laboratorium gefunden, dass Salicylsäure, auf etwa 210° erhitzt, sich in Salol verwandelt. Ich wiederholte den gleichen Versuch mit der Homosalicylsäure. 2 g der Säure wurden 3 Stunden in einem Probirgläschen im Schwefelsäurebade auf 200—205° erhitzt. Bei 176° schmilzt die Masse und fängt an zu sublimiren. Bald jedoch hört die Sublimation auf und aus der Masse entweichen Gasbläschen. Beim Abkühlen bleibt die Masse flüssig; sie wird nun mit Ammoncarbonat versetzt, um etwa unveränderte Säure wegzunehmen. Als die mit Ammoncarbonat ausgesogene Lösung mit Salzsäure versetzt wurde, schieden sich weissliche Flocken aus, die aber nicht aus Oxytoluylsäure bestanden. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht. Die mit Ammoncarbonat behandelte Masse wurde dann mit Chloroform versetzt, um den gebildeten Toluylester auszuziehen. Die Chloroformlösung wurde zum Verdunsten gebracht, es blieb dann eine dunkelbraune, schwerflüssige Masse zurück mit phenolähnlichem Geruch. Durch Abkühlung auf —20° nahm sie eine krystallinische Form an, die sich aber bei Temperaturerhöhung sofort wieder verlor. Durch Behandlung mit kochender Kalilauge wurde der Körper verseift, und zwar in Cresol, nachgewiesen durch den Geruch, und in Oxytoluylsäure, die aus der Lösung mit Salzsäure gefällt und durch den Schmelzpunkt fixirt wurde. Löslichkeitsverhältnisse und sonstige Eigenschaften sind analog dem Phenyläther.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 269, 323.

Methylxanthon-3,

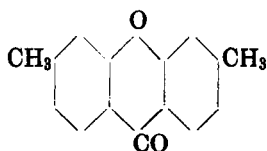


Das Methylxanthon habe ich aus dem Phenyläther durch Erhitzen entsprechend dem Xanthon nach der Methode Seifert dargestellt, indem ich genau die Angabe von Graebe benutzte.

Man erhält das Methylxanthon als einen weissen oder schwach gelb gefärbten Körper, der zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper ist löslich in Benzol, Chloroform, Aether, unlöslich Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 176°. Das einzige bekannte Isomere, das Methylxanthon-2, ist flüssig.

	Berechnet	Gefunden
C	79.61	79.50 pCt.
H	4.76	5.24 »

Dimethylxanthon-3-6,



Das Dimethylxanthon wurde erhalten nach der Methode Perkin und Goldschmidt, d. h. durch Erhitzen der Oxytoluylsäure mit Essigsäureanhydrid. Das erhaltene Product war noch sehr unrein, zum Theil fest, zum Theil flüssig, und hatte einen widerwärtigen Geruch. Der Körper wurde durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gereinigt. Diese Operation wurde wiederholt, bis der Körper in weissen Flocken ausfiel. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 166°.

	Berechnet	Gefunden
C	80.35	80.50 pCt.
H	5.35	5.78 »

Genf, Universitäts-Laboratorium.