

farblosen Prismen krystallisirenden Körpers, der sogar in kochendem Wasser unlöslich, und also keine Amalinsäure ist, wie auch aus seinem Verhalten gegen Ammoniak hervorgeht.

126. C. Fahlberg und Ira Remsen: Ueber die Oxydation des Orthotoluolsulfamids.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 14. März.)

Vor einigen Jahren ¹⁾ hat der Eine von uns (R.) Versuche an- gestellt, um aus der Orthotoluolsulfosäure die Orthosulfobenzoësäure darzustellen. Mittelst Chromsäure gelang es nicht die Umwandlung zu bewirken; es wurde aber versprochen, auf die Reaction wieder zurückzukommen. In der citirten Abhandlung heisst es: „Es ist möglich, dass andere Oxydationsmittel, wie z. B. übermangansaures Kalium, bessere Resultate liefern mögen. Ein vorläufiger Versuch mit diesem Salze in alkalischer Lösung zeigte, dass Oxydation leicht stattfindet, und ich hoffe, bald diese Reaction näher studiren zu können.“ Wir haben nun das Studium dieses Gegenstandes aufgenommen und theilen hier in Kurzem die gewonnenen Resultate mit. Die Details werden in einer ausführlichen Abhandlung später veröffentlicht.

Orthotoluolsulfochlorid wurde zuerst dargestellt und so vollständig wie möglich durch Abkühlung und Filtration von dem festen Parachlorid getrennt. Auf diese Weise haben wir eine ziemlich grosse Menge des Orthotoluolsulfamids im Zustande vollkommener Reinheit erhalten. Es schmolz bei 153—154° und lieferte durch Schmelzung mit Kalihydrat nur Salicylsäure.

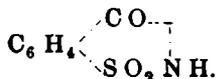
Von dem reinen Amid wurden 10 g mit 40 g übermangansaurem Kalium, in einem Liter Wasser gelöst, 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde das noch im Ueberschuss vorhandene übermangansaure Kalium durch einige Tropfen Alkohol entfärbt, und das Manganoxydhydrat abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf circa 200 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Dadurch entstand ein Niederschlag. Dieser wurde aus Wasser umkrystallisirt und dann analysirt. Drei Schwefelbestimmungen gaben 17.61, 17.40 und 17.67 pCt. Schwefel.

Eine Stickstoffbestimmung gab 7.94 pCt. Stickstoff. Eine Substanz von der Formel $C_7H_5O_2NS$ verlangt 7.65 pCt. Stickstoff und 17.48 pCt. Schwefel.

Es ist also klar, dass das ursprünglich Amid nicht wie erwartet in die entsprechende Orthosulfaminbenzoësäure umgewandelt worden,

¹⁾ Annalen der Chemie 178, 298.

denn letztere Verbindung verlangt 15.92 pCt. Schwefel und 6.97 pCt. Stickstoff. Das erhaltene Produkt hat vielmehr die Zusammensetzung der Orthosulfaminbenzoëssäure minus Wasser. Es ist ein Condensationsprodukt, wie viele solche in der Orthoreihe schon von Anderen beobachtet worden sind. Wir brauchen hier nur an die Untersuchungen von Ladenburg zu erinnern. Diese haben bekanntlich ergeben, dass die Bildung solcher Condensationsprodukte für die Verbindungen der Orthoreihe charakteristisch ist. Wir nennen den Körper Anhydroorthosulfaminbenzoëssäure und schreiben ihm folgende Formel zu

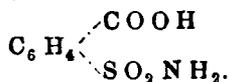


Die Verbindung ist allerdings keine Säure, aber auch eigentlich kein Anhydrid. Da aber die Salze der Orthosulfaminbenzoëssäure sich sehr leicht daraus darstellen lassen, so scheint der gewählte Name geeignet, die Natur der Verbindung zu bezeichnen.

Die Anhydroorthosulfaminbenzoëssäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich jedoch in heissem Wasser bedeutend leichter und kann daraus umkrystallisirt werden, Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht. Sie schmilzt bei 220° (uncor.) unter theilweiser Zersetzung. Sie schmeckt angenehm süß, sogar süßser als der Rohrzucker. In sehr verdünnten Lösungen ist ihre Gegenwart leicht durch den Geschmack zu erkennen. Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie vollständig in reine Salicylsäure über.

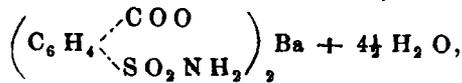
Phosphorsuperchlorid wirkt weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur auf die Verbindung ein, eine Thatsache, welche für die Abwesenheit von Hydroxyl spricht. Es wurde versucht, den Aethyläther nach der gewöhnlichen Methode, durch Auflösen in absolutem Alkohol und Einleitung von trockener Salzsäure, darzustellen, aber es gelang nicht. In allen Fällen wurde der Körper wiedergewonnen. Der Versuch lehrte aber, dass Anhydrosulfaminbenzoëssäure in salzsäurehaltigem Alkohol schwerer löslich ist als in reinem Alkohol, denn als Salzsäure einige Zeit in die alkoholische Lösung eingeleitet wurde, schied sich der ursprüngliche Körper krystallinisch aus.

In wässriger Lösung zeigte die neue Verbindung die Eigenschaften einer Säure. Durch Neutralisation der Lösung mit kohlen-sauren Salzen wurden Salze dargestellt, und diese hatten die Zusammensetzung von Salzen der Sulfaminbenzoëssäure



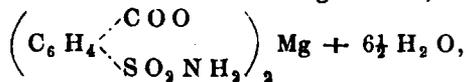
Aus diesen Salzen scheiden stärkere Säuren Anhydrosulfaminbenzoëssäure und nicht Sulfaminbenzoëssäure aus. Hiernach ist die Säure in freiem Zustande nicht existenzfähig.

Orthosulfaminbenzoësaures Barium,



wurde durch Behandlung der wässrigen Lösung der Anhydrosulfoaminbenzoëssäure mit kohlenstoffsaurem Barium dargestellt. Es ist sehr leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, krystallisirt aber aus einer concentrirten Lösung in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln. Bei längerem Stehen an der Luft verwittert es und enthält dann nur 9.02 pCt. oder 3 Mol. Wasser. Bei der Analyse wurden 22.51 pCt. Barium und 12.87 pCt. Wasser gefunden, während obige Formel mit $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser 22.17 pCt. Barium und 13.10 pCt. Wasser verlangt.

Orthosulfaminbenzoësaures Magnesium,



krystallisirt in langen, durchsichtigen, derben Nadeln, die sich erst aus sehr concentrirten Lösungen bilden. Es krystallisirt aus alkoholischer wie aus wässriger Lösung mit derselben Menge Krystallwasser.

Das aus Wasser krystallisirte Salz gab bei der Analyse 21.41 pCt. Wasser und 4.81 pCt. Magnesium.

Das aus Alkohol erhaltene Salz gab 21.68 pCt. Wasser und 4.70 pCt. Magnesium.

Die Formel mit $6\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser verlangt 21.62 pCt. und 4.44 pCt. Magnesium.

Das Bleisalz bildet eine syrupartige Masse die selbst nach längerem Stehen nicht erhärtet.

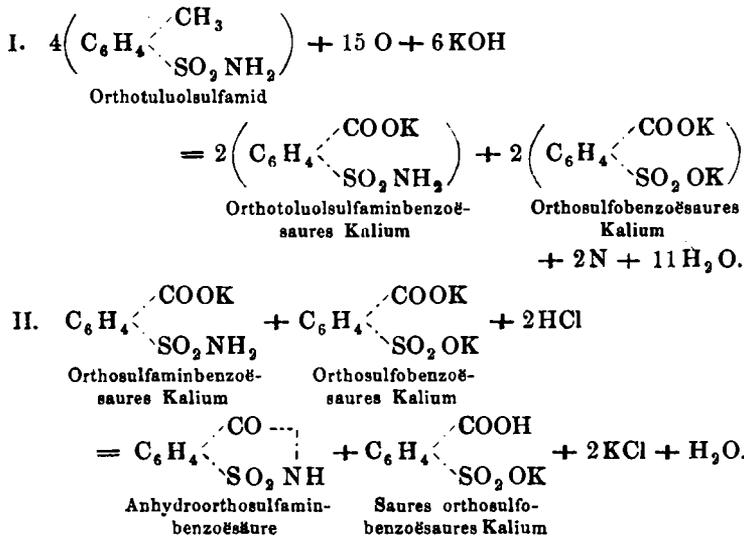
Die Kalium-, Natrium- und Ammoniums Salze sind sehr leicht löslich in kaltem und heissem Wasser und in Alkohol. Aus sehr concentrirten Lösungen krystallisiren sie in feinen Nadeln.

Alle Salze der Orthosulfaminbenzoëssäure schmecken sehr süß.

Die Anhydrorthosulfaminbenzoëssäure ist nicht das einzige Produkt der Oxydation des Orthotoluolsulfamids. Die klare Lösung, aus der die Anhydrosäure durch Salzsäure zuerst gefällt wurde, liefert beim Eindampfen ein sehr gut krystallisirtes Kaliumsalz. Dieses krystallisirt in prachtvollen, grossen, monoklinen Tafeln. Die Trennung des Salzes von der Anhydrosäure ist wegen des Unterschieds in der Löslichkeit der zwei Körper gar nicht schwierig. Dagegen muss man das zuerst erhaltene Salz wenigstens zwei oder dreimal umkrystallisiren um es von Chlorkalium vollständig zu trennen. Die Untersuchung zeigte, dass das Kaliumsalz noch andere Eigenschaften besitzt, und dass es keinen Stickstoff enthält. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden
K	16.13 pCt.
S	13.75 - .

Die Zahlen zeigen, dass das Salz das saure Kaliumsalz der Orthosulfobenzoësäure ist. Dieses Salz verlangt 16.29 pCt. Kalium und 13.33 pCt. Schwefel. Dass es der Orthoreihe angehört, wurde bewiesen durch die glatte Umwandlung in Salicylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat. Die Abwesenheit von Stickstoff, die sauren Eigenschaften, die Resultate der Analyse und die Umwandlung in Salicylsäure erlauben gar keinen Zweifel über die Natur des Salzes. Das Salz ist aber ferner kein Nebenprodukt bei der Oxydation des Orthotoluolsulfamids. Aus 10 g des Amids wurden 5 g der Anhydrosäure und 4 g des sauren Kalisalzes erhalten. Da nun das Salz viel leichter löslich als die Anhydrosäure ist und deshalb nicht so vollständig aus seinen Lösungen gewonnen werden kann, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die zwei Produkte in Mengen, welche ihren Molekulargewichten proportional sind, entstehen, oder in anderen Worten, aus zwei Molekülen Orthotoluolsulfamid entsteht ein Molekül Orthosulfaminbenzoësäure und ein Molekül Orthosulfobenzoësäure. Beide Körper sind in dem Oxydationsgemisch als Kalisalze vorhanden. Bei Zusatz von Salzsäure fällt Anhydrosulfaminbenzoësäure aus, während das neutrale Kaliumsalz der Orthosulfobenzoësäure in das saure Kaliumsalz verwandelt wird. Man kann die besprochenen Umwandlungen durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Die Bildung der Sulfobenzoësäure bei der Oxydation des Toluolsulfamids ist analog der Bildung von Sulfoisophtalsäure bei der Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure¹⁾. In beiden Fällen wird die Sulf-

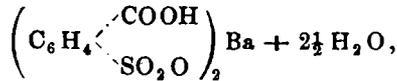
¹⁾ Diese Berichte XI, 2087.

amingruppe in die Sulfogruppe verwandelt, während gleichzeitig eine Methylgruppe der ursprünglichen Verbindung in Carboxyl verwandelt wird.

Die Orthosulfobenzoëssäure lässt sich sehr leicht aus der Anhydrosulfaminssäure erhalten, indem man letztere mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 150° erhitzt. Es gelang nicht, die Sulfogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und so die Benzoëssäure zu erhalten. Ebenso wenig konnten wir aus der Parasulfaminbenzoëssäure Benzoëssäure erhalten. Das Produkt war Parasulfobenzoëssäure.

Orthosulfobenzoëssäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown SO_2NH_2 \end{matrix}$, krystallisirt aus sehr concentrirten, wässerigen Lösungen in schönen, grossen, monoklinen Tafeln, welche dem sauren, orthosulfobenzoësauren Kalium ähnlich sehen. Die Säure ist nicht zerfliesslich. Sie schmilzt bei 240° unter Zersetzung.

Saures, orthosulfobenzoësaures Barium,



wurde aus dem leicht löslichen, neutralen Salz durch Zusatz von Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in Nadeln, die denen des entsprechenden Salzes der Parasulfobenzoëssäure ähnlich sind, nur ist es viel leichter löslich in Wasser als das Parasalz. Die Analyse gab 23.66 pCt. Barium und 8.28 pCt. Wasser. Die Formel verlangt 23.46 pCt. Barium und 7.70 pCt. Wasser.

Das saure Kaliumsalz wurde aus der Säure dargestellt und zeigte sich in jeder Hinsicht mit dem schon besprochenen sauren Kaliumsalz identisch.

Die Orthosulfobenzoëssäure lässt sich auf folgende Weise in Anhydroorthosulfaminbenzoëssäure verwandeln. Das neutrale Kaliumsalz wird mit Phosphorsuperchlorid behandelt und so in ein Chlorid verwandelt. Wird letzteres mit Ammoniak behandelt, so geht es in einen sehr leicht löslichen Körper über, welcher wahrscheinlich das Ammoniumsalz der Orthosulfaminbenzoëssäure ist, denn bei Zusatz von Salzsäure fällt Anhydrosulfaminbenzoëssäure aus.

Schliesslich haben wir versucht, mittelst der Reaction mit ameisen-saurem Natron die Orthosulfobenzoëssäure in Phtalsäure überzuführen. Das einzige Produkt, welches erhalten wurde, war eine sehr leicht lösliche, krystallinische Substanz, die noch Schwefel enthält. Diese wurde nicht weiter untersucht, da uns nur geringe Mengen zur Verfügung standen.

Baltimore, Ver. St. Amerika, den 27. Febr. 1879.