

255. C. Fahberg: Ueber das flüssige Toluolsulfochlorid und die sogenannte Beckurts'sche Toluolmetasulfosäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 19. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem Aufsätze wird von H. Beckurts ¹⁾ auf die Existenz einer dritten Toluolsulfosäure hingewiesen, die angeblich in dem Gemisch nach der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluol sich befinden soll. Obwohl seine Säure Unterschiede zeigt, die nicht durch die bekannte Toluolparasulfosäure oder die Toluolorthosulfosäure zu erklären sind, so versäumt er doch aus ihr die Oxybenzoesäure darzustellen und ihre Constitution klar zu legen. Es durfte dieses um so mehr befremden, da er keine Gründe angiebt, die ihn daran verhinderten. Wohl giebt er seiner Säure den Namen Toluolmetasulfosäure und hält sie für identisch mit der von Müller ²⁾, Pagel ³⁾ und v. Pechmann ⁴⁾ erhaltenen.

Es lag in meiner Absicht, nachdem ich in den Besitz von grosseren Mengen flüssigen Toluolsulfochlorids gekommen war, eine Wiederholung dieser Arbeit vorzunehmen; zunächst, um mich selbst von der Existenz der Toluolmetasulfosäure zu überzeugen und dann das Amid von Beckurts Schmp. 104—105⁰ auf sein Verhalten zu übermangansauerm Kalium zu studiren.

Das Verfahren, das ich einschlug, war genau dasselbe, das Beckurts befolgt hat, d. h. ich bereitete mir das flüssige Toluolsulfochlorid und hieraus die Amide in der von ihm angegebenen Weise, nur verfuhr ich bei der Trennung der Amide etwas anders. Nach ihm löst sich Toluolorthosulfamid schwerer in Wasser als das Amid vom Schmelzpunkt 104—105⁰; danach durfte Wasser dieselben Dienste leisten wie Alkohol, den Beckurts mit Vortheil bei seiner Trennung verwandte.

Das Verfahren, die Amide zu trennen, war folgendes. Behandelt man das sorgfältig mit Wasser gewaschene, flüssige Toluolsulfochlorid ⁵⁾ mit einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak und lässt das Reactionsgemisch erkalten, so resultirt:

¹⁾ Diese Berichte X, 943.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 47.

³⁾ Ebendasselbst 176, 291.

⁴⁾ Ebendasselbst 173, 202.

⁵⁾ Das flüssige Toluolsulfochlorid wurde, wie es Beckurts angiebt, durch wiederholte Abkühlung und Filtration vom festen Toluolparasulfochlorid getrennt.

I.

Eine Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen, festen Amid, bestehend aus Ammoniak, Chlorammonium und einer noch nicht untersuchten organischen, Verbindung, die eingeengt ein braun ausscheidendes Oel aus- scheidet. Dieses Oel wurde un- ter Anwendung von Knochen- kohle gereinigt und gab end- lich, nachdem die Operation zwei- bis dreimal wiederholt wurde, ein schneeweiss aus- scheidendes, festes Produkt, das aus langen, feinen, seidglän- zenden Nadeln bestand und einen Schmelzpunkt von 186 bis 187° zeigte. Mehrmals umkrystallisirt, blieb der Schmelzpunkt constant. Ich bezeichne diese Verbindung als Amid 186—187° und da es mit Blomstrand's Toluoldi- sulfamid identisch ist, auch als Toluoldisulfamid.

II.

Ein festes, gelblich ausscheidendes, allem Aussehen nach gemischtes Amid. Dieses Amid wurde einer fractionirten Lösung unterworfen, wobei nur ein Theil der angewandten Substanz in Lösung ging, und zwar der leichter lösliche Theil *a*, während der ungelöst gebliebene Theil, hauptsächlich Toluorthosulf- amid in der Fraction *b* zurückblieb. Die beiden Fractionen wurden für sich verarbeitet.

b.

Wurde aus Wasser unter Anwendung von Knochenkohle zweimal umkrystallisirt, wor- auf sogleich ein reines, aus harten, langen Nadeln beste- hendes Amid, Schmelzpunkt 153—154° auskrystallisirte. Mit Aetzkali geschmolzen, wurde reine Salicylsäure, Schmelzpunkt 156° erhalten; dieses bestätigte auch Eisen- chlorid vollkommen. Mehrmals umkrystallisirt, blieb der Schmelzpunkt constant. Es war reines Toluorthosulfamid.

a.

Aus der abfiltrirten, heissen Lösung schied sich ein Amid vom Schmelzpunkt 125° aus. Dieses wurde abermals wie unter II in Fractionen getheilt: *α* die Lösung und *β* den ungelösten Theil.

β.

Wurde aus Wasser (mit Kno- chenkohle entfärbt) umkrystallisirt, Schmelzpunkt 136°. Zum zweiten mal mit Knochenkohle gekocht, Schmelzpunkt 150—152°. Aus Wasser umkrystallisirt, Schmelz- punkt 153—154°. Dieses war noch reines Toluol- orthosulfamid.

α.

Aus der abfiltrirten, heissen Lö- sung schied sich ein Amid vom Schmelzpunkt 120° aus. Mit Knochen- kohle entfärbt, Schmelzpunkt 115°; noch zweimal mit Knochenkohle: er- stes Mal Schmelzpunkt 110°, letztes Mal 108°. Aus Wasser umkrystal- lisirt, blieb der Schmelzpunkt con- stant. Es war also das Beckurts' sche Toluolmetaulfamid.

Da das Toluolorthosulfamid in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so dürften die Mutterlaugen von den verschiedenen Krystallisationen noch Amid 104—105° resp. 108° resp. 109° enthalten. Die eingedampften Lösungen gaben auch noch reichlich ein Amid vom Schmelzpunkt 105°.

Es wurden bei dieser Trennung drei Amide von verschiedenen, für sich constant bleibenden Schmelzpunkten erhalten.

150 g flüssiges Toluolsulfochlorid lieferten:

circa 15 g Toluoldisulfamid Schmp. 186—187°.

- 15 - Beckurts'sches Amid Schmp. 104—105° resp. 108°.

- 100 - Toluolorthosulfamid Schmp. 153—154°.

Bei der Analyse lieferte das Amid 186—187°:

	Gefunden	Toluoldisulfamid verlangt
N	11.00 pCt.	11.20 pCt.
S	25.50 -	25.60 - .

Amid 104—105 resp. 108°:

	Gefunden	Toluolmonosulfamid verlangt
N	8.40 pCt.	8.18 pCt.
S	18.85 -	18.71 - .

Amid 153—154°:

	Gefunden	Toluolmonosulfamid verlangt
N	8.21 pCt.	8.18 pCt.
S	18.72 -	18.71 - .

Da es in meiner Absicht lag, die drei verschiedenen Amide auf ihr Verhalten zu übermangansaurem Kalium zu prüfen, und Amid 153—154° in Gemeinschaft mit Hrn. Remsen¹⁾ zunächst einem genaueren Studium unterworfen wurde, so musste die Oxydation der beiden anderen Amide einstweilen aufgegeben werden. Inzwischen habe ich nun auch die Oxydation des Beckurts'schen Amids zu Ende geführt, wovon aber die Resultate ganz unerwarteter Art sind, sobald man an der Richtigkeit der Angaben von Beckurts festhält.

Es wurde Amid 104—105° resp. 108° in einem geräumigen Kolben, in derselben Weise, wie bei der Oxydation des Orthosulfamids angegeben, mit dem vierfachen Gewichte übermangansauren Kaliums oxydirt. Die oxydirte Lösung wurde bis auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volums eingedampft. Bevor ich Salzsäure zusetzte, schmeckte die Lösung angenehm süß, und ich erkannte, wenn mich nicht auch andere Reactionen desselben belehrt hätten, dass Anhydroorthosulfaminbenzoësäure mit ein Produkt der Oxydation gewesen sein musste. Dieses unerwartete Resultat hatte eine Trennung von drei verschiedenen Produkten zur Folge, die sich von Toluolparasulfamid und Toluolorthosulfamid sehr leicht ableiten lassen.

Auf Zusatz von Salzsäure wurde zunächst die Parasulfaminbenzoësäure gefällt, die ich an ihren charakteristischen Eigenschaften und der ausschliesslichen Bildung von Paraoxybenzoësäure daraus leicht erkannte. Hierauf wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne

¹⁾ Diese Berichte XII, 469.

verdampft und der Rückstand mittelst Alkohol ausgezogen; nachdem der Alkohol verdampft war, hinterblieb ein angenehm süß schmeckender Körper, der alle Eigenschaften der Anhydroorthosulfaminbenzoësäure zeigte. Durch die Darstellung von Salicylsäure beseitigte ich jeden Zweifel. Nach dem alkoholischen Auszuge konnte ich auch im Rückstande das saure Kaliumsalz durch sein Verhalten, in Wasser schwerer löslich zu sein als Chlorkalium, verhältnissmässig leicht von letzterem Salze trennen. Dieses saure Kaliumsalz gab ebenfalls Salicylsäure (Schmp. 156°).

Es hatten sich also drei Produkte gebildet: Die Parasulfaminbenzoësäure, die Anhydroorthosulfaminbenzoësäure und das saure Kaliumsalz der Orthosulfobenzoësäure. Das Beckurts'sche Amid konnte schon jetzt als ein Gemenge von Parasulfamid und Orthosulfamid angesehen werden, wenn ich mich nicht noch hätte überzeugen wollen, ob auch ganz reines Orthoamid und Paraamid bei der fractionirten Krystallisation ein Amid 104—105° resp. 108° liefern würden.

In der That gelang es mir nicht, aus einer Lösung, die Toluolparasulfamid (Schmp. 136°) und Toluolorthosulfamid (Schmp. 153°) zu gleichen Theilen enthielt, wieder Parasulfamid und Orthosulfamid zu trennen. Es bilden sich Gemenge mit nahezu constanten Schmelzpunkten, die ungefähr bei 120° und 108° liegen und aus denen sich durch wiederholte Krystallisation weder Toluolparasulfamid noch Toluolorthosulfamid rein isoliren lassen.

Ich bemerke hierzu, dass das gemischte Amid 120° in feinen Nadeln und Amid 108° in Nadeln und Blättchen krystallisirt, was auch für letzteres mit der Beobachtung übereinstimmt, die Beckurts am Amid 104—105° gemacht hat. Hiernach darf es keinem Zweifel unterliegen, dass das sogenannte Beckurts'sche Toluolmeta-sulfamid aus einem Gemenge von Toluolparasulfamid und Toluolorthosulfamid besteht.

Das Amid Schmp. 186—187° habe ich mit dem Toluoldisulfamid von C. W. Blomstrand¹⁾ verglichen und es damit identisch gefunden. Es hat das Vorkommen von Toluoldisulfamid im rohen Gemisch nach der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluol insofern Interesse, als Forscher vor mir grosse Schwierigkeiten hatten, eine zweite Sulfogruppe in das Toluol einzuführen. So stellte z. B. C. Senhofer²⁾ durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure und Schwefelsäure auf Toluol eine Toluoldisulfosäure dar, die hernach nicht mit der Toluoldisulfosäure von Blomstrand³⁾, aus Toluol und Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte V, 1084.

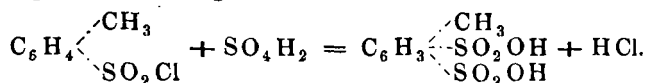
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 126.

³⁾ Diese Berichte V, 1084.

säure bei 160° erhalten, identisch war. Dass bisher aus dem flüssigen Toluolsulfochlorid kein Toluoldisulfoamid erhalten worden ist, muss wohl seinen Grund darin gehabt haben, dass die Eigenschaften des Toluoldisulfamids Schmp. 186—187° noch nicht bekannt waren. Nach meinen Beobachtungen ist es sehr leicht in Ammoniak löslich; es findet sich daher nur in der Lösung und nicht unter den festen Toluolmonosulfamiden, wenn das flüssige Toluolsulfochlorid mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht wird. Es ist mit beachtenswerth, dass das Toluoldisulfochlorid, welches nach Blomstrand erst bei 51—52° schmelzen soll, nicht im festen, sondern im flüssigen Toluolsulfochlorid anzutreffen ist.

Ich bin im Augenblick damit beschäftigt, die Oxydationsprodukte des Toluoldisulfamids genau zu studiren, um möglichenfalls hier eine Analogie mit der Oxydation des Toluolorthosulfamids zu finden; dergleichen habe ich die Absicht, vom Toluoldicyan, aus toluoldisulfosaurem Kalium und Cyankalium dargestellt, mit dessen Untersuchung ich eben beschäftigt bin, zu einer Dicarbonsäure und schliesslich Tricarbonsäure, die vielleicht mit der Trimellithsäure identisch sein wird, zu kommen.

Ich erwähne noch eine Reaction, mittelst der es mir gelungen ist, mit Leichtigkeit die zweite Sulfogruppe in das Toluol einzuführen, und die sich vielleicht auch auf andere Kohlenwasserstoffe anwenden lassen wird. Dieselbe beruht darauf, dass Toluolmonosulfochlorid sich in der Hitze mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure nach folgender Gleichung umsetzt:



Auf diese Weise ist es mir gelungen, fast quantitativ das feste Toluolparasulfochlorid in nur eine Toluoldisulfosäure überzuführen. Diese Disulfosäure liefert ebenfalls ein Amid Schmp. 186—187° (uncorr.).

Noch erübrigt es, das flüssige Toluolsulfochlorid getrennt auf Disulfosäure zu verarbeiten und für die Bildung der von Blomstrand beobachteten zweiten Disulfosäure eine Erklärung zu finden. Es ist vielleicht möglich, dass sich die zweite Toluoldisulfosäure direct aus dem Toluolorthosulfochlorid bilden wird, wenn dieselben Bedingungen wie beim Toluolparasulfochlorid auch hier befolgt werden.

Sobald ich wieder im Besitze von flüssigem Toluolsulfochlorid bin, werde ich auch mit Hilfe der oben angeführten Reaction diese Arbeit aufnehmen.

Baltimore, Ver. St. Amerika, den 5. Mai 1879.