

### 35. C. Fahlberg und R. List: Zur Bildung der *o*-Sulfamin-carbonsäuren.

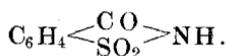
(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor einer längeren Reihe von Jahren hat Fittig<sup>1)</sup> auf das abweichende Verhalten der Orthoverbindungen gegenüber den Para- und Metaverbindungen bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch aufmerksam gemacht. Auf Grund der damals feststehenden That-sachen nahm er an, dass die Orthoverbindungen keine den Meta- und Paraverbindungen analoge Oxydationsproducte bilden, sondern geradezu verbrannt werden.

Remsen<sup>2)</sup> gelangte bei seinen Untersuchungen über die Oxy-dation der Sulfamide einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe durch chromsaures Kali und Schwefelsäure zu dem entgegengesetzten Er-gebniss. Während z. B. das *m*- und *p*-Toluolsulfamid zu den ent-sprechenden Sulfaminbenzoësäuren oxydirt würde, bliebe das *o*-Toluol-sulfamid unangegriffen; die negative Sulfamidgruppe schütze daher den Kohlenwasserstoffrest vor der Oxydation, sobald sich beide Gruppen in der Orthostellung befänden.

Beide Ansichten erwiesen sich später als unhaltbar.

Die Oxydation der isomeren Toluolsulfamide mit Permanganat ergab, dass die Oxydation eine vollständige Uebereinstimmung hin-sichtlich des Verlaufes und der entstandenen Producte zeigte. Nur lieferte das *o*-Toluolsulfamid nicht wie seine beiden Isomeren die entsprechende Sulfaminbenzoësäure, sondern das innere Anhydrid derselben, das Benzoësäuresulfimid:



Diese, von Fahlberg und Remsen<sup>3)</sup> aufgefundene Thatsache gab Veranlassung zu einer zahlreichen Reihe von Untersuchungen und wurde der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler anderer Sulfimide.

Neuerdings stellte Noyes<sup>4)</sup> durch Oxydation der Orthosulfamide mit alkalischer Ferricyankaliumlösung die *o*-Sulfamin-carbonsäuren dar, die bisher als nicht existenzfähig galten.

Wir haben uns in der letzten Zeit näher mit der Oxydation des *o*-Toluolsulfamides unter verschiedenen Bedingungen beschäftigt und beabsichtigen mit unserer Mittheilung einen weiteren Beweis zu der sich aus den citirten Untersuchungen ergebenden Schlussfolgerung zu

1) Zeitschr. für Chemie, N F., VII, 179.

2) Americ. chem. Journ. I, 36.

3) Americ. chem. Journ. I, 436; diese Berichte XII, 469.

4) Americ. chem. Journ. VIII, 176.

liefern, dass für die Oxydationsproducte der aromatischen Sulfamide mehr die Beschaffenheit des Oxydationsmittels als die Stellung der Gruppen zu einander im Benzolkern maassgebend ist.

Schon der Eine von uns hat gelegentlich seiner Untersuchung über eine der Toluoldisulfonsäuren<sup>1)</sup> bei der Oxydation des *o-p*-Toluoldisulfamids verschiedene Producte erhalten, je nachdem die Oxydation in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung geschah.

Wir sind bei der Oxydation des *o*-Toluolsulfamides zu folgenden Ergebnissen gelangt.

### I. Oxydation in alkalischer Lösung.

Wir haben zunächst die Versuche von Noyes wiederholt und dieselben bestätigt gefunden<sup>2)</sup>.

Weit einfacher gestaltet sich die Darstellung der *o*-Sulfaminbenzoësäure, wenn man *o*-Toluolsulfamid mit alkalischer Manganatlösung oxydirt<sup>3)</sup>. Man wendet zweckmässig einen Ueberschuss an Manganatlösung an. Die Oxydation vollzieht sich bei Wasserbadtemperatur schon in wenigen Stunden. Aus der dunkelgrünen Lösung scheiden sich reichliche Mengen von Braunstein aus. Nach Beendigung der Oxydation, welche sich daran erkennen lässt, dass beim Ansäuern eines Theiles der Lösung und Extraction desselben mit Aether der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand vollkommen löslich in kohlensaurem Natron d. h. frei von Amid ist, reducirt man den Ueberschuss an Manganat mit Alkohol. Die stark alkalische Flüssigkeit wird durch Säurezusatz nahezu neutralisirt, vom Braunstein abfiltrirt, stark eingedampft, angesäuert und mit Aether extrahirt. Man erhält bei erschöpfender Ausschüttelung mit Aether die *o*-Sulfaminbenzoësäure in einer, der theoretisch möglichen Menge nahezu gleichkommenden Ausbeute.

Zu gleichem Resultat gelangt man, wenn man *o*-Toluolsulfamid in stark alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt.

### II. Oxydation in neutraler Lösung.

Wie schon Fahlberg und Remsen constatirten, bildet sich bei der Oxydation des *o*-Toluolsulfamids mit Permanganat Benzoësäuresulfimid. Daneben erhielten sie in ziemlich beträchtlichen Mengen *o*-Sulfobenzoësäure, so dass sie diese für ein directes Product der

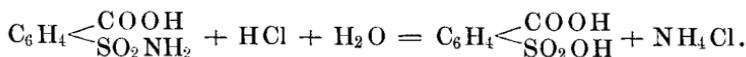
<sup>1)</sup> Americ. chem. Journ. II, 191.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1603

<sup>3)</sup> Wir hielten dieses Oxydationsmittel durch Zusammenschmelzen von 2 Theilen Kali und 1 Theil Braunstein und Auflösen der Schmelze in Wasser. Der Gehalt an Manganat lässt sich leicht durch Titration mit Oxalsäure ermitteln.

Oxydation ansahen. Sie nahmen an, dass die Amidgruppe eines Theiles des Toluolsulfamides unter Elimination von Stickstoff oxydirt werde.

Wir haben gefunden, dass sich diese Reaction in ganz anderer Weise vollzieht. *o*-Toluolsulfamid liefert bei der Oxydation mit Permanganat Benzoësauresulfinid, und, in dem Maasse, als bei der Zersetzung des Permanganats freies Alkali entsteht, bildet sich *o*-Sulfaminbenzoësaure. Beim Ausfällen des Sulfinids aus der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure und Eindampfen des salzsauren Filtrates, wie Fahlberg und Remsen es gethan, geht die *o*-Sulfaminbenzoësaure unter Entbindung von Ammoniak in die *o*-Sulfobenzoësaure über, gemäss der Gleichung:



Die Sulfobenzoësaure ist also ein secundäres Product. Die Bildung der *o*-Sulfaminbenzoësaure lässt sich sehr einschränken, wenn man einmal, wie der Eine von uns schon angedeutet<sup>1)</sup>, das während der Oxydation gebildete freie Alkali von Zeit zu Zeit durch Säure abstumpft, so dass die Oxydation in möglichst neutraler Lösung vor sich geht, ferner aber, dass man, nachdem sich die Oxydation vollzogen, die Flüssigkeit in neutralem Zustand concentrirt, ehe man das Sulfinid ausfällt, ein Umstand, auf den wir noch späterhin zu sprechen kommen werden.

### III. Oxydation in saurer Lösung.

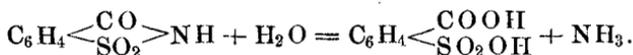
Oxydirt man *o*-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von etwas Salzsäure, oder indem man während der Oxydation Kohlensäure einleitet, so tritt sehr rasch Entfärbung ein, und es wird mehr als die doppelte Menge des zur Oxydation der Methylgruppe erforderlichen Permanganats verbraucht. Wie der Versuch ergab, enthielt die Lösung orthosulfobenzoësaures Kali und Kaliumnitrat. Mittelest der Schlösing'schen Methode liess sich erkennen, dass der Gesamtstickstoff des Toluolsulfamides zu Salpetersäure oxydirt war.

Der verschiedene Verlauf der Oxydation des *o*-Toluolsulfamides vermittelst Permanganat, je nachdem die Oxydation in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung erfolgte, lässt die Schlussfolgerung gerechtfertigt erscheinen, dass das Benzoësauresulfinid, welches bei der Oxydation in neutraler Lösung entsteht, in allen Fällen das primäre Product ist, die *o*-Sulfaminbenzoësaure und die *o*-Sulfobenzoësaure sich hingegen erst in zweiter Linie bilden, je nachdem das oxydirende Medium alkalisch oder sauer ist.

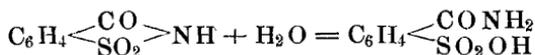
<sup>1)</sup> D. R. - P. No. 35211.

Nach dieser Vermuthung musste das Benzoësäuresulfinid bei Gegenwart von freier Säure in *o*-Sulfobenzoësäure, von freiem Alkali in *o*-Sulfaminbenzoësäure übergehen.

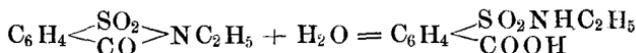
Ersteres ist bereits beobachtet worden. Beim Einschliessen des Sulfinides mit Salzsäure im Rohr und Erhitzen auf 150° C. oder beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure entsteht glatt *o*-Sulfobenzoësäure neben Ammoniak, resp. Chlorammonium nach der Gleichung:



Der Versuch hat uns belehrt, dass auch unsere zweite Annahme richtig war. In der That liefert das *o*-Benzoësäuresulfinid beim Verdampfen seiner Lösung mit Kali *o*-Sulfaminbenzoësäure unter Aufspaltung des durch die Imidgruppe geschlossenen Ringes, gemäss der Gleichung:



Dieser Process ist ganz analog der von uns kürzlich beschriebenen Ueberführung des Aethyläthers des Benzoësäuresulfinids in die *o*-Aethylamidossulfobenzoësäure<sup>1)</sup> nach der Gleichung:



Die Umwandlung des Sulfinids in die Hydrosäure geht schon beim anhaltenden Kochen seiner Lösung mit Aetzkali oder Natron vor sich. So wurde 1 g Sulfinid in dreiprocentiger Lösung von Kalihydrat nach 5 Stunden umgewandelt. Rascher vollzieht sie sich beim Eindampfen mit Kali; nur ein Schmelzen mit Aetzkalkalien ist ausgeschlossen, da sich dann Sulfobenzoësäure bildet unter Abspaltung von Ammoniak.

Diese Wasseranlagerung tritt aber nicht ein, wenn man das Sulfinid mit Ammoniak, kohlen-sauren Alkalien oder den Oxyden der alkalischen Erden erhitzt, resp. verdampft. Im letzteren Falle bilden sich nur die äusserst beständigen Salze des Sulfinides, nicht, wie neuerdings Brackett<sup>2)</sup> für Barythydrat behauptet, unter Entbindung von Ammoniak *o*-Sulfobenzoësäure.

Diese Reaction ist aber zugleich die einfachste allgemeine Darstellungsweise für die *o*-Sulfamin-carbonsäuren. Man dampft zu diesem Zweck irgend ein beliebiges Sulfinid mit Aetzkali resp. Natron ein, löst den Rückstand in wenig Wasser und säuert mit Mineralsäuren an.

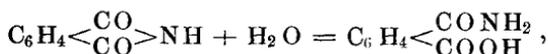
Die Ueberführung des *o*-Benzoësäuresulfinids in die *o*-Sulfaminbenzoësäure durch Alkalien lässt wieder von neuem die nahe Be-

1) Diese Berichte XX, 1599.

2) Americ. Journ. 9, 373.

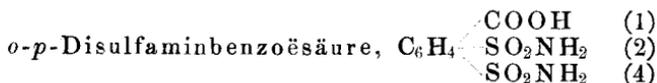
ziehung der Sulfobenzoësäure zur Phtalsäure, wie sie schon durch die Darstellung der Fluoresceïne der Sulfobenzoësäure durch Remsen und Hayes<sup>1)</sup> hervorgetreten ist, erkennen.

Dem Benzoësäuresulfid entspricht das Phtalimid. Wie dieses durch starke Basen leicht in Phtalaminsäure umgewandelt wird nach der Gleichung:



ganz entsprechend geht das Sulfid in die Sulfaminsäure über. Wir beabsichtigen diese Analogie noch nach anderer Richtung hin aufzudecken.

Die beiden oben erwähnten Methoden zur Bildung der *o*-Sulfamin-carbonsäuren haben wir verwerthet zur Darstellung von



Wir gingen einerseits von dem *o-p*-Toluoldisulfamid, andererseits von dem Sulfaminbenzoësäuresulfid aus, welche beiden Körper von dem Einen von uns vor einigen Jahren dargestellt worden sind<sup>2)</sup>. Ersteres oxydirten wir mit alkalischer Manganatlösung, letzteres dampften wir mit Kali ein. In beiden Fällen erhielten wir dieselbe Säure.

Die neue Säure krystallisirt aus Wasser in mikroskopisch feinen atlasglänzenden Nadeln.

Analysenergebniss:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_6$	Gefunden
S	22.9	22.75 pCt.
N	10.0	10.0 »

0.2052 g Substanz gaben 0.340 g Baryumsulfat (Fahlberg und Iles-Methode).

0.3160 g Substanz gaben 27.5 cem Stickstoff bei 10° C. und 760 mm Druck.

Die *o-p*-Disulfaminbenzoësäure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Sie schmeckt säuerlich. Sie schmilzt bei 182—183° C.; wird aber bald darauf unter Bräunung wieder fest, bis sie sich zwischen 250—260° C. vollständig zersetzt. Eine Ueberführung der freien Säure, sowie ihrer Salze in das Sulfaminbenzoësäuresulfid resp. in die Salze desselben durch Erhitzen, wie es Noyes bei der *o*-Sulfaminbenzoësäure ausgeführt, gelang nicht. Schon ehe eine Wasserabspaltung eintritt, werden sowohl die freie Säure als auch ihre Salze zersetzt.

<sup>1)</sup> Americ. Journ. 9, 372.

<sup>2)</sup> Americ. Journ. 2, 185.

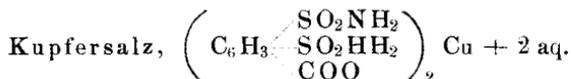
Die Salze der *o-p*-Disulfaminbenzoësäure besitzen ein vorzügliches Krystallisationsvermögen. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich, die der Schwermetalle schwer löslich.



Es bildet sich beim Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Aus der concentrirten wässrigen Lösung scheidet es sich in grossen, wasserhellen monoklinen Prismen aus:

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_6)_2\text{Ba} + 5 \text{ aq.}$		
Ba	17.4	17.4 pCt.
5 H <sub>2</sub> O	11.5	10.9 »

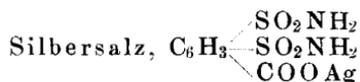
0.1895 g Barytsalz verloren bei 130° 0.0205 g Wasser und gaben 0.056 g Baryumsulfat.



Wird die Säure genau mit Ammoniak neutralisirt und Kupfersulfat zugesetzt, so krystallisirt das Kupfersalz in hellblauen, seidenglänzenden Nadeln aus. Beim Erhitzen nimmt es allmählich unter Zersetzung beständig an Gewicht ab.

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_6)_2\text{Cu} + 2 \text{ aq.}$		
Cu	9.6	9.4 pCt.

0.3023 g Kupfersalz gaben 0.0285 g Kupfer.



Es entsteht beim Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Ammonsalzes der Säure. Es krystallisirt in weissen, ziemlich lichtempfindlichen Nadeln.

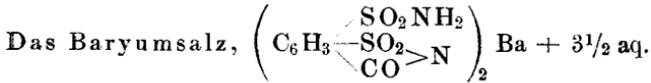
	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_7\text{H}_7\text{AgS}_2\text{N}_2\text{O}_6$		
Ag	27.7	27.7 pCt.

0.2583 g Silbersalz gaben 0.0708 g Silber.

Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure wurde der Aethyläther dargestellt. Er erwies sich als vollkommen identisch mit dem direct aus dem Disulfaminsäuresulfid erhaltenen<sup>1)</sup>. Wie dieser schmolz er bei 198—200° C.

<sup>1)</sup> Americ. Journ. 2, 187.

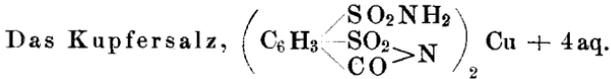
Zur Unterscheidung wurden die entsprechenden Salze des Disulfaminsäuresulfonids dargestellt. Dieselben sind alle ziemlich undeutlich krystallisirt.



Krystallisirt in warzenförmig gruppirten Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_7\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_5)_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{aq.}$		
Ba	19.0	18.3 pCt.
$3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.7	8.7 »

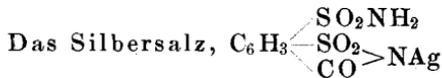
0.3095 g Baryt verloren 0.027 g Wasser und gaben 0.057 g Baryumsulfat.



Krystallisirt in mikroskopisch kleinen blauen Nadelchen.

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_7\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_5)_2\text{Cu} + 4\text{aq.}$		
Cu	9.6	9.8 pCt.

0.3505 g Kupfersalz gaben 0.0423 Kupferoxyd.



Ist ziemlich undeutlich krystallisirt. Es ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_7\text{H}_5\text{AgN}_2\text{S}_2\text{O}_5$		
Ag	29.3	29.8 pCt.

0.3057 g Salz gaben 0.0912 g Silber.

Aus obigem ergibt sich, dass bei der Oxydation der *o*-Sulfamide der aromatischen Kohlenwasserstoffe drei verschiedene Oxydationsproducte entstehen, je nachdem die Oxydation in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung stattfindet, während die *m*- und *p*-Sulfamide bekanntlich nur ein Oxydationsproduct liefern.

Das ursprüngliche Oxydationsproduct bei den *o*-Sulfamiden ist das Sulfonid, welches bei der Oxydation in alkalischer Lösung in die entsprechende Sulfamincarbonsäure, bei der Oxydation in saurer Lösung in die entsprechende Sulfo-carbonsäure übergeht.

Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe, im Januar 1888.