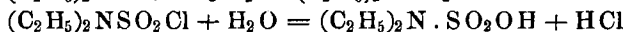
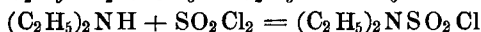
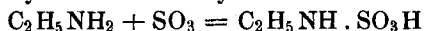


Menge eines braunen dicken Oeles, welches an Wasser, auch an verdünnte Kalilauge kaum etwas abtrat, bei der Behandlung mit concentrirter Kalilauge verhältnissmässig geringe Mengen von Methylphenylsulfon gab. Die Menge des phenylsulfonacetsauren Natriums betrug 4 g. Wenn bei dem Prozesse, über dessen Verlauf wir uns bei dieser Gelegenheit nicht auslassen wollen, aller Aether in das Salz umgewandelt wäre, so hätten 4.5 g desselben sich bilden müssen. Wir bemerken endlich noch, dass Acetessigester in Benzol durch Natrium bei Wasserbadwärme binnen Kurzem in Natracetessigester verwandelt wird. Wir glauben diese Methode der Darstellung der Natriumverbindung gegenüber der üblichen in solchen Fällen empfehlen zu können, wo es sich um die Gewinnung der trocknen Natriumverbindung handelt, da bei diesem Verfahren bekanntlich ein Hydrat sich ergibt, welches erst durch längeres Verweilen über Schwefelsäure wasserfrei wird.

**256. Wilhelm Traube: Ueber die Sulfaminsäuren
der aromatischen Reihe.**

(Eingegangen am 9. Juni.)

Während die Sulfaminsäuren der Fettreihe nach den Untersuchungen von Behrend ¹⁾, Beilstein und Wiegand ²⁾ leicht beim Behandeln aliphatischer primärer und secundärer Amine mit Schwefelsäureanhydrid oder Sulfurylchlorid nach den Gleichungen:



entstehen, ist bisher die Bildung aromatischer Sulfaminsäuren bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid oder Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Amine nicht beobachtet worden.

Einerseits wirkt Sulfurylchlorid ³⁾ auf Anilin lediglich chlorirend ein, andererseits entstehen nach den bisherigen Untersuchungen aus diesem und seinem Homologen beim Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid resp. rauchender Schwefelsäure sowie auch mit Schwefelsäurechlorhydrin ⁴⁾ ausschliesslich Anilinsulfonsäuren, d. h. die Sulfo-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1610; XVII, 9.

²⁾ Beilstein und Wiegand, diese Berichte XVI, 1264.

³⁾ Wenghöffer, diese Berichte X, 441; Behrend, diese Berichte XIV, 722.

⁴⁾ Hasse, Ann. Chem. Pharm. 230, 286.

gruppe ersetzt hier nicht ein Wasserstoffatom der Amidgruppe, sondern tritt in den Kern ein.

Dagegen entsteht nach J. Wagner das durch Wasser zersetzliche Anilinsalz einer Sulfaminsäure, der Phenylsulfaminsäure, beim Behandeln von Anilin mit Anhydropyridinschwefelsäure, einer Verbindung, die Wagner aus Pyridin und Sulfurylchlorid erhielt.

Wagner¹⁾ berichtete hierüber in einer vorläufigen Mittheilung und sprach dabei die Absicht aus, zum Zwecke der Darstellung von Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe die Einwirkung von Chlorsulfonsäure und Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Amine zu studiren; doch ist seither von seiner Seite nichts über diesen Gegenstand veröffentlicht worden.

Ich habe nun neuerdings die Einwirkung der genannten Verbindungen auf einander, welche bisher nur zur Darstellung von Anilinsulfonsäuren führte, nochmals untersucht und gefunden, dass hierbei je nach den Reactionsbedingungen die Sulfogruppe bald ein Wasserstoffatom im Kern, bald ein Amidwasserstoffatom der Base substituirt, dass also sowohl Anilinsulfonsäuren als Phenylsulfaminsäuren erhalten werden können.

Erhitzt man nach den vorhandenen Vorschriften ein Gemenge der aromatischen Base mit Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure bis zum Beginn der Entwicklung von schwefliger Säure, so entstehen Sulfonsäuren des Anilins; giebt man dagegen in kleinen Antheilen Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchende Schwefelsäure in eine kalt gehaltene Lösung von Anilin in Chloroform, Benzol oder ähnlichen Lösungsmitteln, so erhält man Sulfaminsäurederivate.

Phenylsulfaminsaures Baryum.

Zur Darstellung von Salzen der Phenylsulfaminsäure lässt man entsprechend der Gleichung



ein Molekül Chlorsulfonsäure allmählich zu einer kalt gehaltenen Lösung von drei Molekülen Anilin in dem mehrfachen Volumen Chloroform fließen. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag ist ein Gemenge von salzsaurem und phenylsulfaminsaurem Anilin, dem in Folge eines Gehaltes des Schwefelsäurechlorhydrins an Schwefelsäure noch Anilinsulfat beigemischt ist. Da sich aus diesem Gemenge phenylsulfaminsaures Anilin in keiner Weise isoliren lässt, so verfährt man zur Gewinnung von Phenylsulfaminsäureverbindungen am besten in folgender Weise.

¹⁾ J. Wagner: Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe (vorläufige Mittheilung), diese Berichte XIX, 1157.

Das Reactionsproduct wird allmählich in Wasser eingetragen, welches fein gepulverten Baryt suspendirt enthält, und mit diesem anhaltend durchgeschüttelt. Wird die Flüssigkeit hierbei sauer, so wird neuer Baryt hinzugefügt, bis schliesslich die Flüssigkeit dauernd alkalisch bleibt; dann wird die wässrige Schicht abgehoben, mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Kohlensäure neutralisirt und filtrirt. Die Flüssigkeit, welche nun nur noch Chlorbaryum und phenylsulfaminsaures Baryum enthält, wird alsdann unter Zusatz von etwas Ammoniak auf dem Wasserbade vorsichtigst eingedampft. Tritt hierbei wieder saure Reaction auf, so muss nochmals Ammoniak zugefügt werden, da sonst rasch Zersetzung des phenylsulfaminsauren Salzes eintritt. Das Abdampfen wird fortgesetzt, bis sich eine Krystallhaut auf der Flüssigkeit gebildet hat, worauf man diese unter Umrühren erkalten lässt.

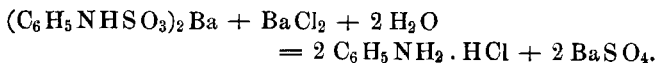
Die sich ausscheidenden Krystalle sind dann fast reines phenylsulfaminsaures Baryum, welches von geringen noch anhaftenden Mengen von Chlorbaryum durch Umkrystallisiren aus schwach ammoniakalischem Wasser vollständig befreit werden kann. Das phenylsulfaminsaure Baryum ist leicht löslich in Wasser — besonders in heissem — schwer in Alkohol. Es scheidet sich beim raschen Erkalten einer wässrigen Lösung in glänzenden Blättchen aus, während es beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in langen Nadeln auskrystallisirt.

Auf dem Platinblech erhitzt verkohlt es, ohne vorher zu schmelzen.

Das reine Salz kann, ohne Zersetzung zu erleiden, beliebig lange mit Wasser gekocht werden. Setzt man jedoch zu der kochenden Lösung einige Tropfen Salz- oder Salpetersäure, so zerfällt die dadurch frei gemachte Phenylsulfaminsäure unter Wasseraufnahme in Schwefelsäure und Anilin, und es fällt der sämmtliche vorhandene Baryt als schwefelsaurer Baryt aus. $(C_6H_5NHSO_3)_2Ba + 2H_2O = BaSO_4 + H_2SO_4 + 2NH_2C_6H_5$. Auch in der Kälte scheidet sich aus einer mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuerten Lösung des Salzes allmählich Baryumsulfat aus.

Dieses Verhalten der Phenylsulfaminsäure, bei Anwesenheit von Säuren unter Wasseraufnahme die Sulfogruppe als Schwefelsäure abzuspalten, unterscheidet sie vollständig von der Sulfanilsäure und den anderen isomeren Anilinsulfonsäuren.

Die gleiche Reaction eignet sich auch zu einer bequemen quantitativen Bestimmungsmethode des in den Sulfaminsäuresalzen enthaltenen Schwefels. Man hat dazu nur nöthig, zu der mit Säure versetzten Lösung eines solchen Salzes noch Chlorbaryum hinzuzufügen, worauf beim Erwärmen sich sämmtlicher Schwefel als Baryumsulfat ausscheidet.



Die meisten der im Folgenden angeführten Schwefelbestimmungen wurden auf diese Weise ausgeführt.

Die Analyse des Salzes ergab folgende auf die Formel $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHSO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{BaC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$	I.	II.
Ba	26.49	26.50	26.71 pCt.
S	12.37	12.49	12.24 »
C	27.87	27.63	— »
H	3.09	3.19	— »
N	5.41	5.07	— »

Kaliumsalz.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Phenylsulfaminsäure versetzt man entweder eine abgewogene Menge des Baryumsalzes mit Kaliumsulfat oder aber man verfährt so, dass man die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Anilin entstandenen Anilinsalze mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumcarbonat behandelt und die so erhaltene Lösung des Kaliumchlorids, Kaliumsulfats und Kaliumphenylsulfamats zur Trockene eindampft. Aus dem Rückstande nimmt heisser Alkohol neben wenig Chlorkalium grosse Mengen phenylsulfaminsaures Kalium auf, welches letzteres dann beim Erkalten in kleinen Blättchen wieder auskrystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{NSO}_3\text{K}$	Gefunden
K	18.05	18.03 pCt.

Natriumsalz.

Die Natriumbestimmung des auf entsprechende Weise dargestellten Natriumsalzes ergab einen Gehalt von 11.79 pCt. Natrium, während die Theorie einen solchen von 11.90 pCt. verlangt.

Eine Lösung der freien Phenylsulfaminsäure erhält man, wenn man aus einer Lösung des Baryumsalzes den Baryt mit Schwefelsäure ausfällt, oder besser, wenn man das Baryum Salz durch die berechnete Menge Kupfersulfat in das Kupfersalz überführt und aus diesem das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Eine so bereitete Lösung der Säure wird nach dem Neutralisiren mit Ammoniak durch Baryumchlorid nicht gefällt. Dampft man sie jedoch, wenn auch noch so vorsichtig ein, so zerfällt die Säure unter Wasseraufnahme in Schwefelsäure und Anilin, und es krystallisirt nur Anilinsulfat aus.

o-Tolylsulfaminsaures Baryum.

Durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf eine Lösung von *o*-Toluidin in Chloroform erhält man neben salzsaurem Toluidin das *o*-tolylsulfaminsaure Toluidin, welches in der oben angegebenen Weise in tolylsulfaminsaures Baryum übergeführt werden kann.

Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser, mit der Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Es krystallisirt aus wässrigen Lösungen in kleinen glänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlen.

Beim Kochen mit Säuren wird es quantitativ in Schwefelsäure und *o*-Toluidin gespalten.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{Ba C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$		
Ba	25.14	25.33 pCt.
S	11.74	11.76 »
C	30.82	30.63 »
H	3.67	3.80 »
N	5.13	5.32 »

Die *o*-Tolylsulfaminsäure, welche bisher in krystallisirtem Zustande noch nicht erhalten werden konnte, bildet ebensowenig wie die Phenylsulfaminsäure ein in Wasser schwer lösliches Salz.

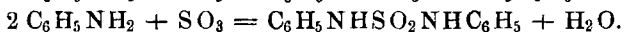
m-Xylylsulfaminsaures Baryum.

Das *m*-xylylsulfaminsaure Baryum wird in analoger Weise wie die Baryumsalze der beiden oben beschriebenen Sulfaminsäuren erhalten und gleicht in seinen Eigenschaften vollständig diesen Salzen. Es wird wie diese durch Mineralsäuren in Schwefelsäure und die Base gespalten.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{Ba C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$		
S	11.53	11.22 pCt.
Ba	24.79	24.51 »

Zu erwähnen ist noch, dass auch bei der Einwirkung krystallisirter rauchender Schwefelsäure auf eine Lösung von Anilin in Chloroform neben schwefelsaurem Anilin eine Sulfaminsäureverbindung entsteht. Ob aber nach einer der folgenden Gleichungen phenylsulfaminsaures Anilin oder das neutrale Anilid der Schwefelsäure entsteht, wurde bisher noch nicht festgestellt.



Hierüber, sowie über das Verhalten der Sulfaminsäuresalze gegen verschiedene Reagentien soll in einer folgenden Abhandlung berichtet werden.

Berlin. Chem. Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.