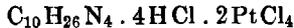
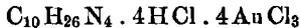


Die Formel des Platindoppelsalzes würde demnach



sein.

Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab in zwei Proben verschiedener Darstellung einen Goldgehalt von 50.51 pCt., während die Formel



50.37 pCt. Gold verlangt. Nach Schreiner soll das Golddoppelsalz 51.33 pCt. Gold enthalten.

Nach diesen Ergebnissen würde das Spermin durchaus nicht isomer mit dem Aethylenimin und dem Diäthylendiamin (Piperazin) sein (wie ich es anfangs selbst nach den Literaturangaben vermuthete), sondern eine complicirtere Base darstellen. Die beabsichtigte Bestimmung der Moleculargrösse nach Raoult könnte vielleicht Aufklärung in dieser Hinsicht geben und werde ich darüber in einer späteren ausführlichen Mittheilung berichten.

St. Petersburg, den 17./29. Januar 1891.

66. Wilhelm Traube: Ueber die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. II.

(Eingegangen am 9. Februar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hatte ich gezeigt, dass bei gemässiger Einwirkung von Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure auf Anilin und dessen Homologe nicht Sulfanilsäure resp. deren Homologe, sondern Sulfaminsäurederivate entstehen. Ich habe inzwischen nach dieser Methode einige weitere Sulfaminsäuren dargestellt und das Verhalten einiger Reagentien gegenüber den Phenylsulfaminsäuresalzen untersucht.

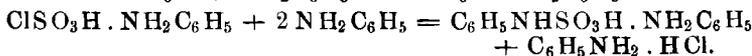
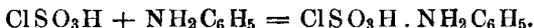
Bezüglich der Darstellungsweise der Sulfaminsäuresalze hat sich in den meisten Fällen folgende Methode als die beste erwiesen. Man lässt, wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt, die Chlorsulfonsäure (1 Molekül) zu dem mit dem mehrfachen Volumen Chloroform verdünnten Amin (2 Moleküle) unter guter Abkühlung hinzutropfen. Dann schüttelt man das Reactionsgemisch mit ungefähr der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks aus, bis der in dem Chloroform entstandene Niederschlag sich völlig in der wässrigen Schicht gelöst

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1653.

hat. Die bei der Entstehung der Sulfaminsäure nicht direct beteiligten zwei Moleküle der Base bleiben auf diese Weise im Chloroform gelöst zurück und können zu einem zweiten ähnlichen Versuche benutzt werden.

In der wässrigen Lösung sind ausser sulfaminsaurem Ammoniak noch Chlorammonium und mehr oder weniger schwefelsaures Ammonium vorhanden. Nachdem man zunächst die Schwefelsäure durch Baryt und etwa überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt hat, kocht man die Lösung mit Bleioxyd, bis alles Chlorammonium daraus verschwunden ist. In Lösung gegangenes Blei wird durch Schwefelammonium ausgefällt. Dampft man nun die Lösungen vorsichtig ein, so erhält man die meist gut krystallisirenden Ammoniumsalse der Sulfaminsäuren, von denen aus man leicht zu den Alkali- und übrigen Salzen gelangen kann.

Lässt man nicht Chlorsulfonsäure in eine Chloroformlösung einer aromatischen Base z. B. Anilin eintropfen, sondern giebt man umgekehrt in eine Lösung von Chlorsulfonsäure in Chloroform Anilin, so entsteht auf Zusatz von nur einem Molekül Anilin zu einem Molekül Chlorsulfonsäure kein Sulfaminsäurederivat. Erst bei weiterem Zusatz von Anilin tritt die Bildung der Phenylsulfaminsäure ein. Es bildet sich zuerst wahrscheinlich chlorsulfonsaures Anilin, welches dann weiter mit Anilin unter Bildung von salzsaurem und phenylsulfaminsaurem Anilin reagirt.



Lässt man krystallisirte rauchende Schwefelsäure unter Abkühlung auf eine Lösung von Anilin in Chloroform einwirken, so entsteht neben viel schwefelsaurem Anilin ausschliesslich phenylsulfaminsaures Anilin. Das Auftreten von Sulfanilsäure konnte nicht beobachtet werden.

Die Entstehung von Phenylsulfaminsäure kann man auch beim Zusammenbringen von unverdünntem Anilin mit Chlorsulfonsäure constatiren, woraus man vielleicht schliessen kann, dass die Bildung von Phenylsulfaminsäure immer derjenigen der Sulfanilsäure bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure auf Anilin vorausgeht. Infolge der gesteigerten Temperatur, wie sie bei der Bereitung der Sulfanilsäure angewandt wird, lagert sich dann die erstere in letztere um.

Dibromphenylsulfaminsaures Baryum.

Lässt man Bromwasser auf eine Lösung von phenylsulfaminsaurem Baryum einwirken, bis die Lösung dauernd gelb gefärbt bleibt, so scheiden sich allmählich schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, die

schnell abfiltrirt werden müssen, um der zersetzenden Einwirkung des entstandenen Bromwasserstoffs entzogen zu werden. Aus schwach ammoniakalischem Wasser umkrystallisirt erhält man sie im Zustande der Reinheit. Die Analyse liess die Verbindung als das Baryumsalz der Dibromphenylsulfaminsäure erkennen.

Ber. für $(C_6H_3Br_2NHSO_3)_2Ba$		Gefunden
S	8.03	7.70 pCt.
Br	40.25	39.92 »

Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser. Mit Säuren gekocht, zerfällt sie in Dibromanilin und Schwefelsäure.

Sulfanilid.

Um zu dem Chlorid der Phenylsulfaminsäure zu gelangen, liess ich Phosphorpentachlorid auf das Kalisalz der Säure einwirken. Die Substanzen reagirten heftig auf einander, doch liess sich aus dem Reactionsproduct weder das gesuchte Chlorid noch sonst eine einheitliche Verbindung gewinnen. Ebensowenig gelang es, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Kalisalz der Säure das Chlorid zu erhalten. Einige Male wurde jedoch aus dem Reactionsproduct der genannten Verbindungen nach dem Zusatz von Anilin ein Körper erhalten, der sich bei der Analyse als das neutrale Anilid der Schwefelsäure erwies.

Die Analyse liefert folgende Zahlen;

Ber. für $SO_3(NHC_6H_5)_2$		Gefunden
C	58.06	57.82 pCt.
H	4.83	5.15 »
N	11.29	11.23 »
S	12.90	13.05 »

Das Sulfanilid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in heissem Wasser, sowie in Alkohol. Durch Kochen mit Säuren wird es nicht wie die Sulfaminsäuren in Schwefelsäure und die Base gespalten, sondern bleibt vollständig unverändert. Auch gegen Alkalien ist es beständig. Es verhält sich wie eine Säure; es ist löslich in Ammoniak und Alkalien und wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Methylphenylsulfaminsaures Ammonium.

Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Monomethylanilin in Chloroformlösung und Behandeln des Reactionsproductes in der oben angegebenen Weise erhält man das schön krystallisirende Ammoniumsalz der Methylphenylsulfaminsäure. Dasselbe ist frisch dargestellt fast farblos, färbt sich aber an der Luft bald violett.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_6H_5NCH_2SO_3NH_4$		Gefunden
C	41.17	40.85 pCt.
H	5.88	6.20 »
N	13.72	13.92 »
S	15.69	15.32 »

Die Lösung des reinen Salzes kann, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden; auf Zusatz von Säuren erfolgt die Spaltung in Schwefelsäure und Methylanilin. Alkalien verändern die Lösung des Salzes auch in der Wärme nicht.

Das Kaliumsalz der Methylphenylsulfaminsäure wurde aus dem Ammoniumsalz durch Eindampfen mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat gewonnen. Es stellt ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliches Krystallpulver dar.

Die Analyse ergab einen Schwefelgehalt von 13.89 pCt., während die Theorie einen solchen von 14.22 pCt. verlangt.

Lässt man Chlorsulfonsäure auf eine Chloroformlösung von Diphenylamin einwirken und schüttelt das Product mit Ammoniakwasser aus, so erhält man eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes, der Diphenylsulfaminsäure. Aus dieser Lösung liess sich das Salz jedoch nicht in fester Form gewinnen, da sich die Lösung selbst bei alkalischer Reaction unter Abscheidung von Diphenylamin zersetzte.

β -Naphtylsulfaminsaures Ammonium.

Das β -naphtylsulfaminsaure Ammonium durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β -Naphtylamin und Behandeln des dabei entstehenden Productes mit Ammoniak bereitet, stellt aus Wasser umkrystallisirt eine weisse, sich allmählich roth färbende Krystallmasse dar. Es ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol löslich. Die wässrige Lösung erleidet beim Kochen Zersetzung.

Eine Schwefelbestimmung des Salzes ergab einen Gehalt von 12.96 pCt. Schwefel, die Theorie fordert 13.33 pCt.

Diamylsulfaminsäure.

Die Sulfaminsäuren der Fettreihe wurden bisher nach den Untersuchungen von Behrend ¹⁾, sowie Beilstein und Wiegand ²⁾ durch Einwirkung von Sulfurylchlorid oder Schwefelsäureanhydrid auf Aminbasen gewonnen; sie können aber auch in gleicher Weise wie die aromatischen Sulfaminsäuren aus den Basen und Chlorsulfonsäure dargestellt werden.

Diamylamin wurde in Chloroformlösung mit Chlorsulfonsäure behandelt und das Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge angezogen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1610; XVII, 9.

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

Versetzte man diesen Auszug mit Säuren, so fiel die Diamylsulfaminsäure krystallinisch aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde sie gereinigt und sodann der Analyse unterworfen. Diese lieferte folgende Zahlen:

Ber. für $(C_8H_{11})_2NSO_3H$		Gefunden
C	50.63	50.85 pCt.
H	9.70	10.02 »
N	5.90	6.13 »
S	13.50	13.78 »

Die Diamylsulfaminsäure schmilzt bei 98° . In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, etwas löslicher in heissem Wasser. Von Alkohol wird sie in grösserer Menge aufgenommen.

Sie kann mit Wasser und verdünnten Säuren gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden; erst beim anhaltenden Kochen mit concentrirten Säuren wird sie allmählich gespalten; sie verhält sich also in Bezug auf ihre Beständigkeit wesentlich anders, wie die aromatischen Sulfaminsäuren.

Sind in diesen beide Wasserstoffatome der Amidgruppe durch aromatische Gruppen vertreten, wie in der Diphenylsulfaminsäure, so zerfallen die Säuren selbst in alkalischer Lösung in Schwefelsäure und die Base. Krystallisirte Salze konnten deshalb nicht erhalten werden.

Wird eine dieser negativen aromatischen Gruppen durch eine Alkylgruppe ersetzt, wie in der Methylphenylsulfaminsäure, so wächst die Beständigkeit der Verbindung. In neutraler oder alkalischer Lösung wird dieselbe auch in der Wärme nicht verändert. Die Salze dieser Sulfaminsäuren sind leicht krystallisirt zu erhalten; nicht jedoch die freien Säuren, die beim Eindampfen ihrer Lösungen zerfallen.

Ein wesentlich gleiches Verhalten zeigen diejenigen Sulfaminsäuren, bei welchen wie in der Phenylsulfaminsäure nur ein Amidwasserstoffatom durch eine aromatische Gruppe vertreten ist. Auch hier kann man die Salze krystallisirt, die freie Säure jedoch nur in wässriger Lösung erhalten.

Die Sulfaminsäuren der Fettreihe, dagegen, sowohl diejenigen, welche sich von einem primären als auch die, welche sich von einem secundären Amin ableiten, sind in saurer wie in alkalischer Lösung sehr beständig und können ebenso, wie die allen diesen Verbindungen zu Grunde liegende Amidosulfonsäure im krystallisirten Zustande erhalten werden.

Berlin. Chemisches Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.