

70. P. Eitner: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Obwohl die Wechselwirkung zwischen Nitrilen und rauchender Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen war, fehlt es doch bis jetzt noch an klarer Einsicht in den Mechanismus der Reaction und wohl in Folge dessen auch an Zusammenhang zwischen den verschiedenen Resultaten. Mit Benzonnitril und rauchender Schwefelsäure erhielten bereits 1856 A. W. v. Hofmann und Buckton <sup>1)</sup> Sulfobenzoesäure und Benzodisulfosäure. Zwei Jahre darauf liess Engelhardt <sup>2)</sup> Schwefeltrioxyd in der Kälte auf Benzonnitril einwirken und gelangte so zu einem stickstoffhaltigen Product, das er als eine Sulfobenzaminsäure glaubte ansprechen zu sollen, und das daher auch jetzt noch in der Literatur als eine »Benzamid-sulfonsäure« figurirt. Schwefelfreie Producte, besonders Dibenzamid, wurden mit Hülfe der genannten Ausgangsmaterialien später von Barth und Senhofer <sup>3)</sup>, von Pinner und Klein <sup>4)</sup> und namentlich von Gumpert <sup>5)</sup> dargestellt. Das häufig beschriebene Dibenzamid wurde jedoch erst von F. Krafft <sup>6)</sup> genauer untersucht, der nachdrücklicher wie Gumpert auf das Auftreten eines eigenthümlichen colophonartigen Anlagerungsproductes von Schwefelsäure an das Nitril aufmerksam machte (vergl. auch die voranstehende Mittheilung). Diese Beobachtung gab Veranlassung zu nachstehenden Versuchen.

Es schien vor Allem nothwendig, das primäre Reactionsproduct vor seiner Behandlung mit Wasser oder sonstigen Mitteln, die auf dasselbe einwirken konnten, zu analysiren. Da aber rauchende Schwefelsäure mit dem Nitril glasige Massen ergibt, die stets einen Ueberschuss der Säure oder des Nitrils einschliessen, ohne dass es möglich ist, das Product durch Krystallisation zu reinigen, so liess ich in einem besonders zu diesem Zwecke construirten Apparat Dämpfe von Schwefeltrioxyd auf mehrfach rectificirtes Benzonnitril einwirken. Das Schwefeltrioxyd wurde durch Erhitzen von starker rauchender Schwefelsäure erhalten und zunächst in einer kleinen tubulirten Retorte condensirt, aus welcher es dann je nach Bedarf durch einen mit Glaswolle locker gefüllten Vorstoss in das sorgfältig gekühlte Nitril überdestillirt werden konnte. Während der ganzen Dauer des Ver-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 100, 129.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chemie 75, 363.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 975.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XI, 764.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chemie [II] 30, 87.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XXIII, 2390.

suchs wurde ein gleichmässiger Strom von trockenem Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet, wodurch es möglich wurde, bei einiger Vorsicht selbst grössere Mengen von Schwefeltrioxyd dampfförmig in das Nitril einzutragen. Durch fortwährendes Schwenken der Vorlage wurde für eine möglichst gleichförmige Mischung und Kühlung gesorgt. Nach kurzer Zeit entstand in der Anfangs klaren Flüssigkeit eine Ausscheidung citronengelber Krystalle, die schliesslich mit dem überschüssigen Nitril einen dicken Brei bildeten. Die Operation wurde unterbrochen, sobald der Inhalt der Vorlage so zähe geworden war, dass er sich nicht mehr umschütteln liess.

Das in der beschriebenen Weise dargestellte Product verblieb noch einige Stunden im Eis, um einer etwaigen spontanen Erhitzung vorzubeugen, wurde dann mit wasserfreiem Aether mehrmals durchgearbeitet, schliesslich auf ein Filter gebracht, mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus der ätherischen Lösung konnte durch Destillation das überschüssige Nitril fast vollständig wiedergewonnen werden. Das Reactionsproduct, ein hellgelbes luftbeständiges Krystallpulver, wurde nun mit warmem Benzol (bei 50—60°) geschüttelt. Dabei löste es sich bis auf eine geringe Menge einer klebrigen schmutziggelben Masse, von der die Lösung durch Filtriren getrennt wurde. Letztere ergab beim Erkalten prachtvoll glänzende farblose Prismen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Benzol constant bei 157—158° schmolzen.

Eine Analyse dieses Körpers ergab folgende Daten:

0.3211 g gaben 0.1090 g Wasser und 0.6891 g Kohlendioxyd.  
 0.3842 g gaben 32.0 cc Stickstoff bei 20.1° unter 750 mm Druck.  
 0.2783 g gaben 0.2298 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5.CN)_2.SO_3$
C	58.54	58.70 pCt.
H	3.78	3.50 »
N	9.67	9.82 »
S	11.35	11.20 „
O	16.66	16.78 »
	100.00	100.00 pCt.

Es wurde nun zunächst durch Versuche festgestellt, dass dieses Additionsproduct sich direct bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Benzonitril in der Kälte bildet, und dass die nachfolgende Behandlung mit warmem Benzol in keinerlei Weise zu seiner Entstehung beiträgt. Zu dem Ende wurde das gelbe krystallinische Rohproduct in kaltem Benzol gelöst. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung entstanden, wie bei dem vorher beschriebenen Versuch, farblose glänzende Prismen, die durch ihren Schmelzpunkt (158—159°) und eine Schwefelbestimmung identificirt wurden.

0.2708 g gaben 0.2226 g Baryumsulfat, entsprechend 11.30 pCt. Schwefel, während die Formel  $(C_8H_5.CN)_2.SO_3$  11.20 pCt Schwefel verlangt.

Das Additionsproduct ist, wie schon erwähnt, ein in farblosen, anscheinend monoklinen Prismen krystallisirender Körper, der sich weder in Wasser noch in Alkalien löst, und, wenn er rein ist, keine Spur von saurer Reaction zeigt. Er schmilzt bei  $157-158^\circ$  unter Zersetzung — eine Probe schmolz nach dem Wiedererstarren bei  $135-136^\circ$  — doch ist der Schmelzpunkt, da der Körper sich schon bei  $120^\circ$  spurenweise zu zersetzen beginnt, nicht völlig scharf bestimmbar. Wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, spaltet sich bei der Zersetzung durch die Wärme Benzonitril ab, das durch seinen Geruch und seinen Siedepunkt ( $190-191^\circ$ ) identifizirt wurde. Im Rückstand verbleibt eine spröde braune glasige Masse, die in Benzol und Alkohol fast ganz unlöslich ist.

Trotz dieser Unbeständigkeit in der Hitze ist der Körper im Vacuum doch grösstentheils unzersetzt flüchtig. Das Sublimat schmolz bei einem in dieser Richtung angestellten Versuch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei  $156-157^\circ$ .

Der Körper löst sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol etc. Aus den heiss gesättigten Lösungen scheidet er sich beim Erkalten in grossen Krystallen wieder aus. Ferner ist er leicht löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. In Wasser sowie in Aether ist er unlöslich. Zu erwähnen ist noch, dass warmes Benzonitril ihn ebenfalls reichlich, kaltes dagegen nur in geringer Menge löst, so dass er aus Benzonitril umkrystallisirt werden kann. Aus der Benzonitrillösung fällt Aether den Körper fast vollständig wieder aus, ein Verhalten, das für die Darstellung des Productes und die Grösse der Ausbeute nicht unwichtig ist. Dieselbe beträgt, wie hier beiläufig bemerkt sein mag, unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Benzonitrils etwa 80 pCt. der theoretisch berechneten. Das geeignetste Krystallisationsmittel ist Benzol. Ich habe daher die Löslichkeit des Körpers in kaltem, sowie in warmem Benzol nach der von V. Meyer angegebenen Methode bestimmt und folgende Resultate erhalten:

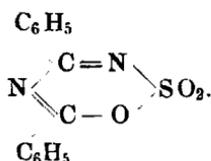
26.635 g bei  $60^\circ$  gesättigter Lösung enthielten 4.186 g gelöster Substanz.  
18.828 g bei  $18.5^\circ$  gesättigter Lösung enthielten 0.639 g gelöster Substanz.

Daraus ergibt sich:

100	Theile Benzol lösen bei $60^\circ$	18.6	Theile des Additionsproductes
100	»	»	» $18.5^\circ$
		3.5	»

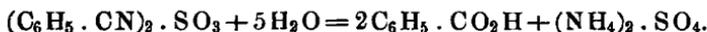
Was die Constitution des Körpers anbelangt, so zeigt das Reactionsproduct einen vollständig anhydridartigen Charakter und muss das Schwefeltrioxyd daher auf den Stickstoff der Cyangruppe im Nitril eingewirkt haben, und zwar in der Weise, dass es wenigstens

eine der drei Bindungen löste und so für den Aufbau des zusammengesetzten Moleküls disponibel machte. Als wahrscheinliche Formel ergibt sich nach dieser Ueberlegung die folgende, die im Nachstehenden durch den Abbau des Moleküls bewiesen werden soll:



Betrachtet man den Körper als das Anhydrid eines einerseits benzoylirten, andererseits sulfonirten Benzenylamidins, so ergibt sich daraus die Benennung: Benzoylsulfobenzamidinsäureanhydrid.

Wie schon erwähnt ist der Körper gegen Wasser ziemlich beständig; er kann selbst lange Zeit mit demselben gekocht werden, ohne vollständig zu zerfallen. Erst über 100° wirkt Wasser energisch ein. Zur Prüfung dieser Reaction wurden 2 g des Anhydrids mit Wasser im geschlossenen Rohr ca. 6 Stunden auf etwa 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen fand sich in dem Rohr eine grossblättrige Krystallmasse umgeben von einer wasserhellen Flüssigkeit. Die Krystalle wurden abfiltrirt, gewaschen und nach dem Trocknen durch ihren Schmelzpunkt 120—121° und ihren Siedepunkt 247—248° als Benzoesäure erkannt. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockene eingedampft und ergab einen festen weissen Rückstand, der sich nach dem Abwaschen mit Aether als Ammoniumsulfat erwies. Die Reaction zwischen dem Anhydrid und dem Wasser war demnach entsprechend folgender Gleichung verlaufen:



Aus dieser Spaltung ergibt sich, dass die  $\text{SO}_3 =$  Gruppe nicht in den Kern des Nitrils eingetreten ist, da in diesem Falle eine Sulfobenzoësäure sich hätte bilden müssen.

Weniger weit als in der Hitze verläuft die Spaltung, wenn man das Wasser in der Kälte auf das Anhydrid wirken lässt. Man ist dann aber genöthigt, die Wasseraufnahme in irgend einer Weise zu vermitteln. Sehr einfach und vollständig gelingt dies durch concentrirte Schwefelsäure. Man löst 1 Theil des Anhydrids in 3 Theilen Schwefelsäure, wobei man eine spontane Wärmeentwicklung beobachten kann, die auf eine Reaction bei der Lösung hindeutet. Die hellgelbe klare Flüssigkeit wird nun in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen, in dem sie sich ungemein leicht löst. Die nöthigenfalls filtrirte wässrige Lösung wird mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wobei eine voluminöse weisse Fällung entsteht, die manchmal zuerst ölig ist, bald aber zu einer festen Masse

erstarrt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, worauf er aus Weingeist umkrystallisirt werden kann. Der Körper bildet dann feine farblose Blättchen, die sich durch ihre Eigenschaften als Benzimidobenzamid oder Imidodibenzamid:  $C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  erweisen. Eine Probe, die in der angegebenen Weise dargestellt war, schmolz bei  $105-106^\circ$  und gab bei der Analyse folgende Daten:

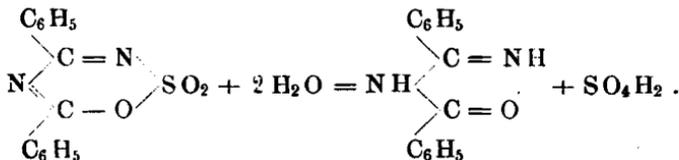
0.2959 g gaben 0.1498 g Wasser und 0.8095 g Kohlendioxyd.

0.2537 g gaben 27.1 ccm Stickstoff bei  $17.3^\circ$  unter 752.6 mm Druck.

	Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
C	74.62	74.51 pCt.
H	5.64	5.37 »
N	12.25	12.53 »
O	7.49	7.59 »
	100.00	100.00 pCt.

Um jeden Zweifel an der Identität der untersuchten Base und des Imidodibenzamids auszuschliessen, wurde dieselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und einige Zeit auf  $60-70^\circ$  erwärmt. Es schieden sich dabei feine seidenglänzende Nadeln von Dibenzamid aus, die nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen den Schmelzpunkt  $148-149^\circ$  zeigten.

Es entsteht demnach bei der Einwirkung des Wassers auf das Anhydrid in der Kälte und durch Vermittlung von Schwefelsäure das Imidodibenzamid und zwar nach der Gleichung:



Fällt man also, wie oben angegeben, gleich nach dem Eingiessen der Schwefelsäurelösung in das Wasser die Base durch Ammoniak oder Natronlauge aus, so erhält man kein Dibenzamid, da dasselbe ja ein in saurer Lösung entstehendes Zersetzungsproduct des Imidodibenzamids ist. Dagegen erhielt ich, als ich die saure Flüssigkeit, ohne die Base zu fällen, einige Zeit auf ca.  $60^\circ$  erwärmte, eine reichliche Ausscheidung feiner Nadeln von Dibenzamid, das durch seine Eigenschaften, Löslichkeit in verdünnter Kalilauge, Fällbarkeit durch Säuren, sowie durch seinen Schmelzpunkt  $148^\circ$  identificirt wurde.

Ueber die Constitution des Dibenzamids kann nach der Synthese desselben von Baumert und Landolt<sup>1)</sup> aus Benzoylchlorid und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 111, 5.

Kaliumamid kaum ein Zweifel sein (vergl. hierüber auch die vorstehende Mittheilung). Sie wird dargestellt durch die Formel:  $(C_6H_5.CO)_2NH$ . Nun entsteht das Dibenzamid aus dem Imidodibenzamid durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak. Demnach muss dem Imidodibenzamid die folgende Constitutionsformel zukommen:  $C_6H_5.C(NH).NH.CO.C_6H_5$ , was Gumpert bereits richtig erkannt hat. Trotzdem hielt ich es nicht für überflüssig, auch noch durch eine Synthese die Constitution des Imidodibenzamids sicher zu stellen. Zu dem Zweck wurde salzsaures Benzenylamidin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid im Oelbade etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde bis auf ca.  $200^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids 12—24 Stunden mit Ammoniak behandelt, worauf nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser die Masse mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wurde. Dieser Auszug wurde filtrirt und mit Ammoniak gefällt. Die Fällung wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte neben den sonstigen Eigenschaften des Imidodibenzamids auch scharf den Schmelzpunkt desselben:  $105-105.5^\circ$ .

Bei einer zweiten Operation wurde zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids, statt des Ammoniaks, Natriumcarbonat angewandt und so der Nachweis geführt, dass das zugesetzte Ammoniak zur Bildung des untersuchten Körpers in keiner Weise beiträgt. Endlich wurde durch einen dritten Versuch constatirt, dass die Ausbeute eine bedeutend bessere ist, wenn man die Temperatur des Reactionsgemisches nur bis etwa  $110^\circ$  steigert. Eine Analyse des Productes ergab folgende Daten:

0.1296 g gaben 0.0700 g Wasser und 0.3555 g Kohlendioxyd.  
0.1725 g gaben 18.9 ccm Stickstoff bei  $17.8^\circ$  unter 763 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
C	74.80	74.51 pCt.
H	6.01	5.37 »
N	12.68	12.53 »
O	6.51	7.59 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00 pCt.

Schliesslich wurde noch eine Probe der untersuchten Base in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Erwärmen der Lösung die charakteristische Spaltung in Ammoniak und Dibenzamid hervorgerufen. Letzteres wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch seinen Schmelzpunkt  $148^\circ$  und sein Verhalten gegen verdünnte Kalilauge u. s. w. identificirt.

Aus der oben angegebenen Synthese geht die Constitution des Benzimidobenzamids oder Imidodibenzamids klar hervor. Die Eigenschaften der Base sind zum Theil schon von Pinner und Klein (l. c.) angegeben worden. Dieselbe ist einsäurig und giebt Salze, die



Die Spaltung ergibt neben Benzoësäureäthylester eine Sulfosäure, die als sulfonirtes Amidin gedacht und daher »Sulfobenzamidinsäure« genannt werden kann. Zu ihrer Darstellung verfährt man, wie durch eine Anzahl von Versuchen festgestellt wurde, am besten folgendermaassen:

Zu einer heiss (bei 60°) gesättigten benzolischen Lösung des Anhydrids fügt man etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Vol. Alkohol und einige Tropfen Wasser hinzu und digerirt dann noch 5—10 Minuten auf dem Wasserbade. Dabei erfüllt sich meistens schon die Flüssigkeit mit feinen glänzenden Krystallblättchen. Nach dem Abkühlen setzt man etwa das gleiche Volumen wasserfreien Aether zu und lässt 12—24 Stunden stehen. Die Reaction ist dann beendet. Sie liefert etwa 70 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute. Die Krystalle der Sulfobenzamidinsäure werden durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. In der Mutterlauge findet sich der gleichzeitig entstehende Benzoësäureäthylester, der leicht an seinem charakteristischen Geruch erkannt werden kann. Es gelang ohne Mühe, ihn zu isoliren und durch seinen Siedepunkt (209—210° uncorr.) zu identificiren.

Um die Säure zu reinigen, krystallisirt man sie aus Wasser um. Dabei schießt sie, wenn ihre Lösung heiss gesättigt war, meist in verwachsenen Prismen an; dagegen erhält man beim langsamen Verdunsten der Lösung stark glänzende, rhomboëderähnliche <sup>1)</sup> Krystalle, die vollkommen luftbeständig sind.

Die Säure schmilzt, wenn sie ganz rein ist, scharf bei 247° (uncorr.), reagirt stark sauer und bildet Salze, die in Wasser leicht löslich sind.

0.3142 g Substanz gaben 0.1251 g Wasser und 0.4830 g Kohlendioxyd.

0.2137 g Substanz gaben 26.7 ccm Stickstoff bei 21.9° unter 749.8 mm Druck.

0.2237 g Substanz gaben 0.2639 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5N_2SO_3$
C	41.93	41.96 pCt.
H	4.43	4.01 »
N	14.03	13.96 »
S	16.22	16.02 »
O	23.39	24.05 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00 pCt.

Die Analyse lässt über die Zusammensetzung der Säure keinen Zweifel. Trotzdem hielt ich es für gerathen, noch einige Salze der-

<sup>1)</sup> Schon aus dem optischen Verhalten der Krystalle geht hervor, dass dieselben nicht hexagonal sind, vielmehr sind sie nach genauen Messungen monoklin.

selben herzustellen und zu analysiren. Zu dem Zweck löste ich die Säure in heissem Wasser und neutralisirte sie mit reinem Baryumcarbonat. Aus der heissfiltrirten Lösung schied sich das Baryumsalz in grossen, durchsichtigen, farblosen Krystallen <sup>1)</sup> aus. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, auf Filtrirpapier getrocknet und zur Analyse nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei wurde die Krystallisation durch Umrühren gestört und so ein feines weisses Krystallpulver erhalten, welches durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und nach mehrmaligem schnellem Abwaschen mit Wasser an der Luft getrocknet wurde. Die Krystallwasserbestimmung ergab hierauf folgende Werthe:

1.0167 g Substanz gaben bei 140—150° getrocknet 0.1204 g Wasser.

1.5809 g Substanz verloren bei 140° getrocknet 0.1875 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $(C_7H_7N_2SO_3)_2Ba + 4H_2O$
	I.	II.	
H <sub>2</sub> O	11.84	11.86	11.85 pCt.

Zur weiteren Analyse wurde das bei 140° getrocknete Salz verwendet:

0.5194 g Substanz gaben 0.1347 g Wasser und 0.6005 g Kohlendioxyd.

0.3498 g Substanz gaben 31.4 ccm Stickstoff bei 15.4° unter 749 mm Druck.

0.3826 g Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung 0.3365 g Baryumsulfat.

0.8963 g Substanz gaben bei der Baryumbestimmung 0.3910 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_7N_2SO_3)_2 \cdot Ba$
C	31.53	31.37 pCt.
H	2.89	2.62 »
N	10.34	10.49 »
S	12.09	11.97 »
Ba	25.66	25.62 »
O	17.49	17.93 »
	100.00	100.00 pCt.

Das analysirte Baryumsalz ist an der Luft beständig, verwittert aber im Vacuum über Schwefelsäure etwas, wie vor der Analyse durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde.

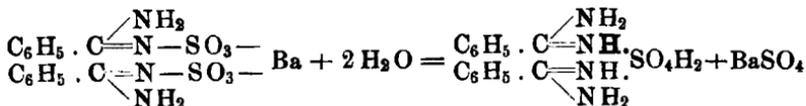
In derselben Weise wie das Baryumsalz wurde mit reinem Calciumcarbonat das sulfobenzamidinsäure Calcium erhalten. Dasselbe ist in Wasser viel leichter löslich, als das Baryumsalz, und wird beim

<sup>1)</sup> Die Krystalle sind nach gütiger Mittheilung des Hrn. Professor Osann monoklin, gewöhnlich etwas tafelförmig nach einer Fläche aus der Orthodomenzone ausgebildet; reich entwickelte Orthodomenzone, an den Enden der b=Axen Pyramide und Klinodomen.

Verdunsten der Lösung im Vacuum in weissen krystallinischen Krusten erhalten. Das Salz krystallisirt, wie drei verschiedene Versuche ergeben haben, wasserfrei. Aus einer Calciumbestimmung berechneten sich 8.87 pCt. Ca, während die Formel  $(C_7H_7N_2SO_3)_2 Ca$  9.13 pCt. Ca verlangt.

Die Säure, die sich übrigens schon durch ihre Krystallform leicht von anderen Producten unterscheiden lässt, dürfte durch das hier Angegebene genügend charakterisirt sein. Es bleibt nur noch nachzuweisen, dass die  $SO_3$ -Gruppe, wie oben angenommen wurde, wirklich an den Stickstoff gebunden ist. Schon die Resultate der früher angegebenen Spaltungen des Anhydrids könnten als Beweis dafür angeführt werden, da aber hier ein ganz anderer Körper vorliegt, der zum Benzimidobenzamid in gar keiner näheren Beziehung steht, so hielt ich es für angemessen, durch einen directen Versuch die obige Annahme zu begründen, was in folgender Weise gelang.

Das Baryumsalz der Sulfobenzamidinsäure ist beim Kochen seiner neutralen Lösung ganz beständig. Fügt man aber zu der heissen Flüssigkeit einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu, dann findet unter Wasseraufnahme eine Zersetzung statt. Die Flüssigkeit trübt sich nach wenigen Augenblicken von ausgeschiedenem Baryumsulfat und nach kurzer Zeit befindet sich in der Lösung nur noch schwefelsaures Benzenylamidin, das beim Verdunsten derselben im Vacuum leicht in schönen durchsichtigen Prismen erhalten werden kann. Die Reaction wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

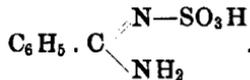


Da das Chlorhydrat des Benzenylamidins bekannter ist, so stellte ich dieses aus dem schwefelsauren Salz dar, indem ich die Lösung mit Chlorbaryum versetzte, filtrirte und im Vacuum über Schwefelsäure einengte. Dabei krystallisirte aus der stark salzsauren Lösung das Chlorhydrat in glänzenden weissen Krusten aus, die von der Mutterlauge getrennt, mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen mehrmals aus Alkohol durch Zusatz von Aether umkrystallisirt wurden. Endlich mit Aether gewaschen und im Vacuum längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet schmolz das Product bei 167 bis 168°, während der Schmelzpunkt eines nach den Pinner'schen Angaben hergestellten Präparates von salzsaurem Benzenylamidin bei 166 bis 167° lag.

Die Analyse des Spaltungsproductes lieferte folgende Werthe:  
 0.2320 g gaben 0.1263 g Wasser und 0.4566 g Kohlendioxyd.  
 0.2047 g gaben 30.45 cc Stickstoff bei 15°. 1 unter 760 mm Druck.  
 0.2295 g gaben 0.2118 g Chlorsilber.

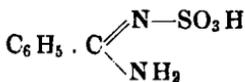
	Gefunden	Ber. für $C_7H_5N_2 \cdot HCl$
C	53.68	53.65 pCt.
H	6.06	5.76 »
N	17.41	17.94 »
Cl	22.82	22.65 »
	<hr/> 99.97	<hr/> 100.00 pCt.

Diese Analyse sowie auch das sonstige Verhalten lässt über die Identität des untersuchten Körpers mit dem Benzenylamidinchlorhydrat keinen Zweifel. Damit ist aber auch die Stellung der  $SO_3$ -Gruppe nachgewiesen; denn bei der angegebenen Behandlung konnte nur dann Schwefelsäure abgespalten werden, wenn die  $SO_3H$ -Gruppe nicht im Kern des Benzenylamidins stand. Die Constitution der Sulfobenzamidinsäure ist also unter gleichzeitiger Berücksichtigung ihrer Entstehungsweise die folgende:



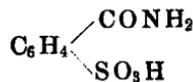
Wie eingangs erwähnt wurde, hat schon Engelhardt Schwefeltrioxyd auf Benzotrinitril einwirken lassen und so nach dem UmkrySTALLISIREN aus Weingeist seine »Sulfobenzaminsäure« erhalten, deren Baryumsalz er analysirte. Merkwürdigerweise findet sich unter den 10 verschiedenen, sehr genauen Bestimmungen der Bestandtheile dieses Salzes keine Stickstoffbestimmung. Nun aber sind die Eigenschaften seiner Sulfobenzaminsäure, sowie auch die der Salze und endlich die Art der Darstellung so genau diejenigen der vorstehend beschriebenen Sulfobenzamidinsäure, dass an der Identität dieser beiden Körper wohl nicht gezweifelt werden kann. Engelhardt hat demnach Sulfobenzamidinsäure und nicht, wie er annahm, Sulfobenzaminsäure in den Händen gehabt. Die Moleculargewichte beider Säuren sind nur um eine Einheit verschieden:

Sulfobenzamidinsäure



Mol.-Gew.: 199.67

Sulfobenzaminsäure



Mol.-Gew.: 200.62.

Daher rührt es, dass alle übrigen Bestimmungen keine wesentlichen Abweichungen von den theoretisch berechneten Mengen zeigen, wodurch Engelhardt in der einmal gefassten Meinung, Sulfobenzaminsäure vor sich zu haben, bestärkt werden musste.

Soviel über die Reactionen, welche zwischen Schwefeltrioxyd, Benzotrinitril und Wasser in der Kälte stattfinden.

Viel weitergehender Art, als die vorherbeschriebenen Umwandlungen des Additionsproductes  $(C_6H_5.CN)_2.SO_3$  sind diejenigen, welche es durch rauchende Schwefelsäure in hoher Temperatur erleidet. Es resultiren dabei, was ich durch besondere Versuche festgestellt habe, unter Abspaltung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak, besonders Sulfonsäuren, wie sie von A. W. v. Hofmann und Buckton in ihrer bekannten Untersuchung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrile und Amide beschrieben werden. Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese Forscher den Additionskörper, der freilich für sie ohne besonderen Belang war, als intermediäres Product in den Händen gehabt haben.

Schliesslich brauche ich wohl nur noch kurz zu betonen, dass der Reactionsverlauf bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzonnitril in der Kälte dem für das Schwefeltrioxyd beobachteten ganz analog ist. Von der Existenz des bei  $158^\circ$  schmelzenden Additionsproductes in dem grösstentheils colophonartigen Reactionsgemisch konnte ich mich, einmal mit den Eigenthümlichkeiten des Körpers vertraut, leicht überzeugen.

Die Untersuchung wurde bereits auf andere Nitrile ausgedehnt und ergaben sich dabei ähnliche Resultate, aus denen hervorgeht, dass die unter Ringschliessung erfolgende Anlagerung des Schwefeltrioxyds an Nitrile eine ganz allgemeine Reaction ist.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

## 71. F. Krafft und E. Bourgeois: Ueber Imidosulfonsäuren.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Nachdem das Studium der Einwirkung von rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure auf Nitrile (vergl. die beiden vorstehenden Mittheilungen) die Bildung complicirt zusammengesetzter Sulfonsäuren mit dem Atomcomplex  $=C=N-SO_3H$ , also von »Imidosulfonsäuren«, oder doch von diesen nahestehenden Substanzen (Amidinsulfonsäuren) kennen gelehrt hatte, schien es uns von Interesse, Imidosulfonsäuren von möglichst einfacher Zusammensetzung darzustellen und zu untersuchen.

Es giebt mehrere naheliegende Wege, die zu derartigen Verbindungen führen können. Wir haben unser Augenmerk zunächst auf