

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° 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

die Condensation der Amidosulfonsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, mit organischen Substanzen gerichtet und derart eine Benzenylimidosulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, erhalten.

Das Verfahren von Raschig gestattet die Beschaffung kleiner Mengen von Amidosulfonsäure ohne jede Schwierigkeit. Indem wir eine concentrirte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Schwefeldioxyd in der Kälte sättigten und mit demselben Gase, durch etwa zweitägiges Durchleiten eines langsamen Stromes, andauernd gesättigt hielten, bekamen wir aus je 100 g Hydroxylaminsalz, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei ca. 40° arbeitend, jedesmal reichlich 60 g Amidosulfonsäure. Dieselbe scheidet sich in glänzenden Krystallkrusten aus und lässt sich, abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, durch einmaliges Umkrystallisiren aus nur schwach erwärmtem Wasser (das man nach der Auflösung mit Alkohol versetzt und schliesslich stark abkühlt) völlig frei von Chlor und Schwefelsäure erhalten.

Bei der Verwendung der Amidosulfonsäure ist vor Allem darauf Bedacht zu nehmen, dass dieselbe in der Wärme unter Wasseraufnahme leicht in Ammoniumbisulfat übergeht; es geschieht dies beispielsweise schon, wenn man sie in feuchter Luft andauernd auf $130\text{--}140^\circ$ erhitzt. Zum Nachweis selbst kleiner Mengen Amidosulfonsäure erscheint das Baryumsalz recht geeignet: nach der vorsichtigen Digestion der sauren Lösung mit reinem Baryumcarbonat engt man das Filtrat unter nur geringer Erwärmung im Vacuum bis zur Krystallisation ein, oder man fällt den amidosulfonsauren Baryt aus seiner wässerigen Lösung (nöthigenfalls erst nach deren Concentration) durch Alkoholzusatz in Form glänzender feiner, die ganze Flüssigkeit erfüllender Nadeln aus. Der aus der wässerigen Lösung beim Verdunsten abgetrennte, lufttrockene amidosulfonsaure Baryt erlitt weder im Vacuum-exsiccator noch bei 110° einen Gewichtsverlust; ebenso verhielt sich auch das aus Wasser durch Alkohol ausgefällte Salz.

- I. 0.3115 g des aus Wasser auskrystallisirten Baryumsalzes gaben 0.2207 Baryumsulfat = 41.63 pCt. Ba. Berechnet für $(\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba}$ = 41.64 pCt. Baryum.
- II. 0.4267 g des aus Wasser durch Alkoholzusatz langsam ausgefällten und lufttrockenen Salzes gaben 0.3013 g Baryumsulfat = 41.54 pCt. Baryum. — 0.2043 g eines rasch ausgefällten Präparats gaben 0.1445 g Baryumsulfat = 41.55 pCt. Baryum.

Wie wir schon bei unseren ersten Versuchen mit Amidosulfonsäure (die in fein pulverisirtem Zustande erst mit trockenem Benzaldehyd, dann mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung ohne die gewünschte Condensation — vergl. unten — erhitzt wurde) beobachten konnten, vereinigt sich dieselbe in der Wärme nicht nur mit Wasser,

sondern auch mit Alkoholen; man erhält dann auf Zusatz von Aether zu den eingeengten alkoholischen Lösungen alkylsulfonsaure Ammoniak-salze in grosser Reinheit.

Fein gepulverte Amidosulfonsäure löst sich in absolutem Aethylalkohol auf, wenn man letzteren drei bis vier Stunden in gelindem Sieden erhält; ein Wassergehalt des Alkohols hat die Abscheidung von Ammoniumbisulfat zur Folge. Die absolut-alkoholische Lösung setzt beim Eindampfen im Vacuum farblose durchsichtige Krystalle von äthylschwefelsaurem Ammoniak ab, deren Ausscheidung durch Zusatz von trockenem Aether befördert wird. Das Salz ist sehr zerfliesslich und wird von Wasser äusserst leicht aufgenommen; in Alkohol löst es sich weniger und in trockenem Aether gar nicht; wasserhaltigem Aether dagegen entzieht es das Wasser und zergeht zu öligen Tropfen. Ueber Schwefelsäure gibt es das angezogene Wasser wieder ab. Vollkommen trockenes äthylschwefelsaures Ammoniak schmilzt bei 99° .

- I. 0.2475 g gaben 0.1555 g Kohlendioxyd und 0.1500 g Wasser.
 II. 0.182 g gaben 0.1133 g Kohlendioxyd und 0.1083 g Wasser.

	Gefunden:		Ber. für $C_2H_5NSO_4$:
C	17.13	16.97	16.78 pCt.
H	6.70	6.59	6.29 »

Das Salz wurde zum Vergleich aus äthylschwefelsaurem Baryt dargestellt; es hatte dieselben Eigenschaften und schmolz dann, etwas weniger rein, bei $97-98^{\circ}$; wonach also der von Marchand angegebene Schmelzpunkt 66° zu berichtigen ist. Das trockene Salz zersetzt sich schon wenig oberhalb seines Schmelzpunktes in Ammoniumbisulfat und Aethylen: gegen $210-220^{\circ}$ entweicht dieses letztere in regelmässigem Strome. Wir sind noch mit Versuchen zur Nutzbar-machung dieser Beobachtung beschäftigt, da sich vielleicht so oder doch auf ähnlichem Wege ein reineres Aethylen gewinnen lässt, als beim Erhitzen der freien Aethylschwefelsäure.

Wie der Aethylalkohol wirken auch dessen Homologe auf die Amidosulfonsäure ein und wir haben zum Zwecke weiterer Versuche noch das methylschwefelsaure und isobutylschwefelsaure Ammoniak-salz dargestellt. — Das methylschwefelsaure Ammoniak bildet gleichfalls hygroskopische Blättchen, die aus ihrer methylalkoholischen Lösung durch Aether ausgefällt werden; es schmilzt bei 135° .

- 0.3967 g gaben 0.1335 g Kohlendioxyd und 0.2015 g Wasser.

	Gefunden:		Ber. für CH_7NSO_4 :
C	9.17		9.30 pCt.
H	5.62		5.42 »

Das isobutylschwefelsaure Ammoniak, erhalten durch Auflösen der Amidosulfonsäure in einem nicht zu geringen Ueberschuss

von auf ca. 100° erwärmtem Isobutylalkohol und aus der im Vacuum eingeeengten Lösung durch Aether ausgefällt, bildet farblose, aber nur wenig zerfliessliche Blättchen, die erst bei 215° schmelzen, wobei die Entwicklung eines freilich nicht sehr reinen Isobutylens erfolgte.

0.2327 g Substanz gaben 0.2395 g Kohlendioxyd und 0.1635 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₁₃ NSO ₄
C	28.06	28.07 pCt.
H	7.77	7.60 »

Nachdem das Verhalten der Amidosulfonsäure gegen Wasser sowie gegen Alkohole hinreichende Schwierigkeiten bei einer etwaigen directen Condensation dieser Säure mit Aldehyden oder Ketonen zu Tage gefördert, nahmen wir zunächst von solchen Versuchen Abstand und stellten durch Erhitzen von Amidosulfonsäure mit Benzalchlorid, C₆H₅.CHCl₂, die gesuchte Benzenylimidosulfonsäure dar. Hierzu wurden 5 Theile fein gepulverte Säure mit 8.5 Theilen reinem Benzalchlorid im Oelbade unter Ausschluss feuchter Luft erhitzt. Bei etwa 110° beginnt eine reichliche Chlorwasserstoffentwicklung, die einige Stunden andauert, ohne dass die Temperatur 120° übersteigen darf. Dabei verflüssigt sich die Mischung langsam und wird schliesslich ganz zähe. Lässt man erkalten, so erhält man (offenbar nach Gleichung 1) ein zähflüssiges, gelbliches Product, dem nur sehr wenig Ammoniumbisulfat beigemischt ist. An der feuchten Luft entwickelt diese Substanz mit der grössten Energie Chlorwasserstoff, indem sie fest wird (Gleichung 2). Die Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit auf das festgewordene Product geht indessen noch weiter, und zerlegt dasselbe zuletzt (Gleichung 3) in Benzaldehyd und Amidosulfonsäure:

- 1) C₆H₅.CHCl₂ + H₂N.SO₃H = C₆H₅.CHCl.HN.SO₃H + HCl;
- 2) C₆H₅.CHCl.HN.SO₃H + H₂O = C₆H₅.CH(OH).HN.SO₃H + HCl;
- 3) C₆H₅.CH(OH).HN.SO₃H + H₂O = C₆H₅.CHO + H₂O + H₂N.SO₃H.

Um dem in einer ersten Phase, höchst wahrscheinlich nach Gleichung 1, aus Benzalchlorid und Amidosulfonsäure gebildeten Condensationsproduct den Chlorwasserstoff gänzlich zu entziehen, wird dasselbe im Kolben direct weiter auf 125—130° erhitzt, indem man den Druck mit Hilfe der Wasserluftpumpe zunächst auf etwa 100 mm und dann auf 15 mm verringert; zuletzt steigert man die Temperatur des Oelbades auf 140—150°, um Spuren Benzalchlorid zu verjagen.

Die gelbliche Reactionsmasse wird dabei schon in der Wärme fest und ist nach dem Erkalten pulverisierbar; sie zieht gleichfalls, obwohl nur langsam, Feuchtigkeit aus der Luft an, indem sie sich zersetzt. Sie wird daher rasch zerrieben und in einer Flasche im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk aufbewahrt. Bei der Unmöglichkeit einer Reinigung dieses Rohproducts wurde festge-

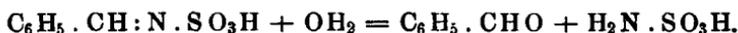
stellt, dass es noch bis zu 2.5 pCt. Chlor und einige Procente Ammoniumsulfat enthalten konnte; ferner waren ihm Spuren einer harzigen Substanz beigemischt. Analysirt wurden zwei aus verschiedenen Darstellungen herrührende Proben:

0.2963 g gaben 0.4682 g Kohlendioxyd und 0.119 g Wasser.

0.3478 g gaben 0.5528 g Kohlendioxyd und 0.1355 g Wasser.

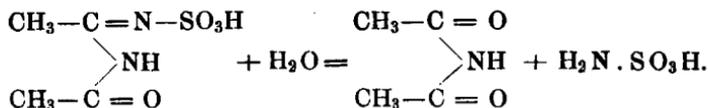
	Gefunden		Ber. für $C_7H_7NSO_3$
C	43.06	43.32	45.40 pCt.
H	4.45	4.31	3.78 »

Die Benzenylimidosulfonsäure wird schon durch Wasser von 0° rasch zersetzt: man erhält Benzaldehyd (neben wenig harzigen Flocken — höchstens 3 pCt.) und Amidosulfonsäure (von der, neben höchstens 8 pCt. Ammoniumsulfat, reichlich 70 pCt. der erwarteten Menge in Form des Barytsalzes nachgewiesen werden konnten). Die Spaltung erfolgt also nach der Gleichung:



Vergleicht man dieses Resultat mit demjenigen, was über die in verschiedenartiger Weise dargestellten Amidosulfonsäuren $R_1R_2N \cdot SO_3H$ bekannt ist, so fällt sofort die ungleich grössere Beständigkeit dieser letzteren ins Auge.

Als interessantes Beispiel für den Zerfall der Imidosulfonsäuren in Carbonylverbindung (Aldehyd, Keton etc.) einerseits und Amidosulfonsäure andererseits führen wir hier noch eine von P. Eitner auf Veranlassung des Einen von uns gemachte Beobachtung an. Acetonitril giebt mit rauchender Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen ein krystallinisches Product von der empirischen Formel $(CH_3 \cdot CN)_2 \cdot SO_3 \cdot H_2O$: dieses nun zerfällt schon an feuchter Luft allmählich unter Wasseraufnahme, indem Diacetamid und Amidosulfonsäure entstehen:



Die Amidosulfonsäure zeigt sich so als Spaltungsproduct einer voraussichtlich grossen Zahl von ähnlich zusammengesetzten Körpern, und tritt damit an die Seite anderer, freilich ungleich wichtigerer Substanzen, wie Hydroxylamin, Phenylhydrazin etc.

Den Gedanken, dass auch organische Verbindungen des Hydroxylamins sich mit schwefliger Säure verbinden werden, hat bereits Raschig ¹⁾ durch seine Untersuchungen nahegelegt. Für uns kam diese Möglichkeit nur soweit in Betracht, als es sich hierbei um

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 209.

Bildung von Substanzen mit dem Atomcomplex $= C = N - SO_3H$ (oder $= C = N - SO_3R$) handelt. Nachdem wir durch die vorstehenden Untersuchungen mit der leichten Spaltbarkeit der Imidosulfonsäuren — die bei der grösseren Beständigkeit der bisher bekannten substituirten Amidosulfonsäuren von vornherein nicht zu erwarten war — vertraut geworden sind, schien der Weg auch zur Darstellung von Imidosulfonsäuren durch directe Anlagerung von Schwefeldioxyd an Oxime, insbesondere die Aldoxime und Ketoxime von V. Meyer, ein verhältnissmässig bequemer. In der That erhielt Herr J. Dambmann, als er einen Strom von Schwefeldioxyd durch die alkoholische Lösung von Acetoxim hindurchleitete, eine reichliche krystallinische Ausscheidung. Die Analyse des Rohproducts zeigte sofort, dass der gewünschte Körper, nämlich eine Dimethylmethylenimidosulfonsäure, $(CH_3)_2C:N \cdot SO_3H$, entstanden war, welcher freilich bei dem ohne grosse Vorsicht ausgeführten Versuch noch einige Beimengungen anhafteten. Beim Erwärmen mit Wasser schien dieselbe gleichfalls sehr leicht in Aceton und Amidosulfonsäure zu zerfallen.

0.3338 g Substanz gaben 0.2826 g Kohlendioxyd und 0.2028 g Wasser.

0.296 g Substanz gaben 0.5164 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7NSO_3$
C	23.06	25.06 pCt.
H	6.74	5.10 »
S	23.95	23.35 »

Wir theilen den Versuch so mit, wie er ausgeführt wurde, noch bevor uns die vor wenigen Wochen erschienene Arbeit des Hrn. M. Schmidt ¹⁾ zu Gesichte kam: dieser letztere erhielt bei der Einwirkung schwefliger Säure auf Acetoxim, und bei der Art seines Versuchs war das wohl kaum anders möglich, nur Amidosulfonsäure, und nimmt an, letztere habe sich »aus dem durch wässerige schweflige Säure in Aceton und Hydroxylamin zerlegten Acetoxim gebildet«. Er verliess daher das Acetoxim und ähnliche Substanzen, um seine Versuche »auf andere, vorzüglich auf beständigere Isonitrosoverbindungen« zu richten. — Angesichts unseres gegentheiligen positiven Ergebnisses werden wir jedoch unsere Versuche an den Aldoximen und Ketoximen weiter fortsetzen, um die derart anscheinend sehr leicht zugänglichen Imidosulfonsäuren dann weiter zu verwerthen.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [II], 44, 518.