

wie derjenige des gewöhnlichen Aethers, angenehm ätherisch und erinnert nebenher noch schwach an Chloroform. Erwägt man die nunmehrige bequeme Darstellbarkeit des Methylpropyläthers, so kann nach dem soeben Mitgetheilten der Aethyläther seinen alten Ruf als eine der am leichtesten und sichersten erkennbaren Substanzen zunächst wenigstens nicht mehr aufrecht erhalten.

Mit Hilfe des »Sulfonsäureprocesses« lassen sich natürlich auch Dimethyl- und Dipropyläther bei Anwendung reiner Alkohole in einfachster Weise gewinnen.

Wenn reiner Holzgeist in eine auf etwa 140—150° erhitze Sulfosäure einfliesst, dann entweicht der Methyläther in regelmässigem Strome. Aus Normalpropylalkohol konnte ebenso, bei einer zweckmässigen Reactionstemperatur von etwa 125°, Dipropyläther,  $C_3H_7 \cdot O \cdot C_3H_7$ , in beliebiger Menge gewonnen werden; derselbe siedete bei 750 mm vollständig zwischen 89.5—90° und hatte bei 21.2° spec. Gew. 0.7448, während Zander für ein mittels Jodpropyl erhaltenes Präparat den Siedepunkt 90.7° (corr.) und die Dichte  $D_{21.2} = 0.7443$  fand. Die Dampfdichte des Propyläthers, der aus dem Alkohol durch Benzolsulfosäure dargestellt worden war, führte zum Moleculargewicht 102.9, ber. 102; die Verbrennung ergab Procente C 70.76 und H 13.63, während der Formel  $C_6H_{14}O$  70.59 C und 13.72 H entsprechen. — Aus Isobutylalkohol kann man vermittelst Sulfosäuren den Isobutyläther, bei einer Reactionstemperatur von etwa 120°, bereiten, der sich bisher nur aus Isobutyljodid, nicht aber aus dem Alkohol mit Hilfe von Schwefelsäure erhalten liess.

Die vorstehenden Thatsachen zeigen, dass die Sulfosäuren neben anderen, schon lange bekannten und vielfach verwertheten Eigenschaften auch diejenige von höchst brauchbaren Condensationsmitteln für die Aetherdarstellung besitzen. Diese Wahrnehmung giebt Veranlassung zu einer Reihe von Fragen, deren Bearbeitung, mit der Weiterverfolgung des schon Mitgetheilten, vorbehalten bleibt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

## 529. P. Eitner: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile.

### II. Mittheilung.

(Eingegangen am 26. November.)

#### 1. Acetonitril.

In der für das Benzonitril vor einiger Zeit angegebenen Weise<sup>1)</sup> liess ich auch auf vollkommen trockenes Acetonitril Schwefeltrioxyd einwirken. Während aber beim Benzonitril schon nach kurzer Zeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 461 ff.

sich Krystalle ausschieden, bildete hier das Reaktionsgemisch ein hellgelbes dickflüssiges Oel, welches zu einem citronengelben Krystallbrei erstarrte, sobald die Lösung Zimmertemperatur angenommen hatte. Zur Entfernung des überschüssigen Acetonitrils wurde die Masse mit wasserfreiem Aether durchgearbeitet, auf einem Filter mehrmals mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das gelbe, sandige, ausserordentlich hygroskopische Product löst sich leicht unter Hydratbildung in Wasser. Es gelang nicht, dasselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen: in allen indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether etc. erwies es sich als unlöslich. Da der Körper sich auch selbst im Vacuum nicht destilliren liess, so wurden zur Ermittlung seiner Zusammensetzung von 4 verschiedenen, in der angegebenen Weise dargestellten Rohproducten nachstehende Analysen gemacht, nach deren Ergebnissen die Formel  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_3 2\text{SO}_3$  als die wahrscheinlichste anzunehmen wäre:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel:	Berechnet für $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_3 2\text{SO}_3$
C	25.61 pCt.	24.42 pCt.	24.10 pCt.	24.82 pCt.	24.74 pCt.	25.42 pCt.
H	3.91 »	3.78 »	3.33 »	3.07 »	3.52 »	3.19 »
N	13.29 »	12.59 »	13.60 »	14.09 »	13.39 »	14.87 »
S	22.09 »	23.16 »	23.81 »	23.26 »	23.08 »	22.64 »
O	35.10 »	36.05 »	35.16 »	34.76 »	35.27 »	33.88 »

Aus einer möglichst concentrirten wässrigen Lösung dieses Additionsproductes lässt sich durch Zusatz von Alkohol und Aether ein flockiger, fast weisser Niederschlag ausfällen, der, mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ein äusserst hygroskopisches Pulver darstellt. Eine Analyse ergab:

Procente: C 23.46, H 4.73, N 14.36, S 21.14, O 36.31,

Zahlen, die auf die Formel  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_3 2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  führen. Dieselben zeigten jedoch, dass dieses Hydrat selbst bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure sein hygroskopisches Wasser nicht vollständig verliert. Für eine zweite Analyse wurde es daher während 6 Stunden im heizbaren Vacuumexsiccator bei  $45^\circ$  über Phosphorpentoxyd getrocknet:

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_3 2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Procente: C 23.90, H 3.66, N 13.99, S 21.28.

Gef. » » 23.67, » 4.36, » 13.72, » 21.46.

Die Lösung des Hydrats reagirt, wie zu erwarten war, stark sauer. Gleichwohl ist es bisher trotz mannigfaltiger Versuche nicht gelungen, Salze von bestimmter, constanter Zusammensetzung durch Neutralisation der Säure zu erhalten. Ebenso konnten bisher keine Spaltungsproducte nachgewiesen werden, die einen sicheren Schluss

auf die Constitution der untersuchten Substanzen gestatten, so dass von denselben vorläufig nicht viel mehr als ihre Existenz zu verzeichnen ist.

Viel interessanter als vorstehend beschriebenes Additionsproduct ist ein Körper, den man bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das Acetonitril erhält. Die Reaction verläuft dann ähnlich der beim Benzonitril beobachteten.

Zu seiner Darstellung lässt man zu 6 Theilen durch Eis und Kochsalz gut gekühlten wasserfreien Acetonitrils sehr allmählich 5 Theile rauchender Schwefelsäure von 28 pCt. Anhydridgehalt eintropfen und sorgt durch fortwährendes Schütteln für gleichmässige Mischung und Kühlung. Die vorher leicht bewegliche Flüssigkeit wird dabei zu einem schwach gelblich gefärbten Oel, das noch etwa 12—24 Stunden in der Kältemischung verbleiben muss. Während dieser Zeit erstarrt das Reactionsgemisch zu einem schön citronengelben Krystallbrei, der mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden kann.

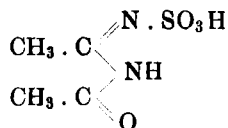
Um ein zur Analyse taugliches Präparat zu erhalten, wurde das in der eben beschriebenen Weise dargestellte Rohproduct, das sich ausserordentlich hygroskopisch erwies, in einer möglichst geringen Menge eiskalten Wassers gelöst und nach dem Filtriren der tiefgelben Lösung durch Zusatz von Alkohol und Aether wieder ausgefällt. Nach dem Waschen mit wasserfreiem Aether und Trocknen über Schwefelsäure wurde die resultirende, fast weisse, sehr hygroskopische Masse noch etwa 24 Stunden im heizbaren Vacuumexsiccator bei ca. 80° über Phosphorpentoxyd getrocknet und sofort analysirt. Es wurden Zahlen erhalten, die auf die Formel  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2 \text{SO}_3 + \text{H}_2 \text{O}$  führen:

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2 \text{SO}_3 + \text{H}_2 \text{O}$

Procente: C 26.64, H 4.45, N 15.59, S 17.79, O 35.53.

Gef. » » 26.01, » 4.72, » 14.48, » 18.27, » 36.52.

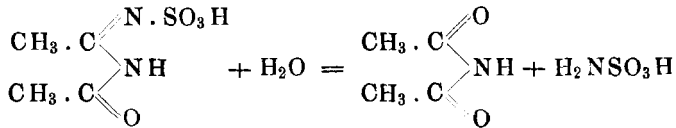
Nach Analogie mit dem früher beschriebenen Benzonitrilderivat würde diese Verbindung rationell folgendermaassen zu formuliren sein:



und ihr der Name Acetylsulfoacetamidinsäure zukommen.

Noch deutlicher, als aus den analytischen Daten, geht die Zusammensetzung und gleichzeitig die Constitution des untersuchten Körpers aus einer einfachen Spaltung desselben hervor. Löst man nämlich das gelbe Additionsproduct in Wasser, so kann man nach einiger Zeit durch Aether leicht Diacetamid ausschütteln, das beim

Verdunsten des Aethers in feinen weissen Krystallen zurückbleibt, während in der wässrigen Lösung Amidosulfonsäure (oder Sulfaminsäure) vorhanden ist, die reichlich in schönen Krystallkrusten erhalten werden kann, wenn man zur Lösung des Additionsproductes eine möglichst geringe Menge Wassers anwendet:



Das Diacetamid zerfällt dabei selbst theilweise in Essigsäure und Acetamid. Erstere wird leicht an ihrem Geruch erkannt, letzteres geht beim Ausschütteln zum Theil mit in die ätherische Lösung und bleibt beim Verdunsten des Aethers gemischt mit dem Diacetamid zurück. Zur Trennung der beiden Basen wurde das trockene Gemisch derselben in wasserfreiem Aether gelöst und das Acetamid durch Einleiten von Salzsäuregas als Chlorhydrat niedergeschlagen. Nach dem Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung und nochmaliger Reinigung des Rückstandes durch Umkrystallisiren aus Aether konnte das Diacetamid durch seinen Schmelzpunkt 78.3° und durch die scharfen Daten der Analyse ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden:

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{NH}$

Procente: C 47.50, H 6.94, N 13.90, O 31.66.

Gef. » » 47.56, » 7.11, » 13.93, » 31.40.

Auch das andere Spaltungstück, die Sulfaminsäure, liess sich leicht isoliren. Sie wurde aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt und lieferte nach dem Trocknen im Vacuum nachstehende Analysenzahlen:

Analyse: Ber. für  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$

Procente: N 14.46, H 3.01, S 33.01, O 49.56.

Gef. » » 14.49, » 3.43, » 33.41, » 48.67.

Durch Neutralisation der Säure mittels Baryumcarbonats wurde das sulfaminsaure Baryum erhalten. Dasselbe bildet, aus der wässrigen Lösung durch successiven Zusatz von Alkohol ausgefällt, weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Für eine Baryumbestimmung wurde das Material bei 105° getrocknet. Es ergaben sich 41.75 pCt. Ba, während die Formel  $(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2\text{Ba}$  41.65 pCt. Ba verlangt.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde eine concentrirte Lösung der Säure mit einem geringen Ueberschuss einer 10procentigen Silbernitratlösung versetzt, worauf das entstandene Silbersalz durch Zusatz von Alkohol ausgefällt werden konnte. Dasselbe bildet feine, weisse, luftbeständige, sich etwas verfilzende Nadeln. Es ist wasserfrei und

lieferte bei der Metallbestimmung 52.88 pCt. Silber. Für die Formel  $H_2NSO_3Ag$  berechnen sich 52.94 pCt. Silber.

Hierdurch sind die Spaltungsproducte, Diacetamid und Amidosulfonsäure mit Sicherheit nachgewiesen und damit auch die Zusammensetzung und die Constitution der Acetylsulfoacetamidinsäure gegeben.

## 2. G. Baldracco: *p*-Tolunitril.

In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Baldracco habe ich ferner die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf *p*-Tolunitril untersucht und Resultate erhalten, die den beim Benzonitril beobachteten durchaus ähnlich sind.

Zur Darstellung des *p*-Toluylsulfo-*p*-tolenylamidinsäureanhydrids musste, da das *p*-Tolunitril bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, die sonst in der früher beschriebenen Weise geleitete Operation bei etwa 45° vorgenommen werden. Wie beim Benzonitril, erstarrt auch hier das Reaktionsgemisch sehr bald zu einem gelben Krystallbrei, aus dem man nach ca. 12stündigem Stehenlassen das überschüssige Nitril durch wasserfreien Aether auswaschen kann. Nach dem Trocknen im Vacuum ist das gelbe, sandige Product beinahe gar nicht hygroskopisch. Aus warmem Benzol mehrmals umkrystallisirt liefert es schöne, glänzende, farblose Prismen, die in ihrem Gesamtverhalten, wie auch äusserlich dem niedrigeren Homologen fast vollkommen gleichen. Sie unterscheiden sich aber wesentlich von demselben durch einen Gehalt an Krystallbenzol, das sie sehr langsam und unter Zerfall abgeben.

Bei einer quantitativen Benzolbestimmung ergab sich ein Gewichtsverlust von 10.79 pCt., während die Formel  $2(C_7H_7 \cdot CN)_2SO_3 + C_6H_6$  einen solchen von 11.04 pCt. verlangt.

Zur ersten vollständigen Analyse des Anhydrids wurde benzolfreies Material verwandt:

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7 \cdot CN)_2SO_3$

Procente: C 61.26, H 4.47, N 8.94, S 10.20.

Gef. » » 61.42, » 4.96, » 9.09, » 10.24.

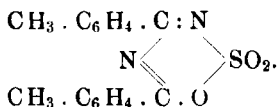
Eine Analyse des benzolhaltigen Productes ergab:

Analyse: Ber. für  $2(C_7H_7 \cdot CN)_2SO_3 + C_6H_6$

Procente: C 64.55, H 4.85, N 7.95, S 9.08.

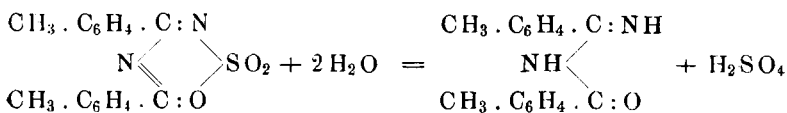
Gef. » » 64.54, » 4.99, » 8.39, » 9.28.

Zahlen, die über die Zusammensetzung keinen Zweifel lassen. Die Constitution wird, ähnlich wie beim Benzonitrilderivat, durch folgende Formel gegeben:

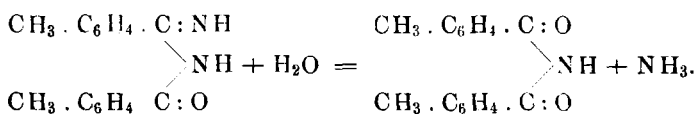


Die Verbindung färbt sich bei etwa 145<sup>0</sup> gelb und schmilzt bei 161.5→162<sup>0</sup> zu einer braunen Flüssigkeit; nach dem Wiedererstarren liegt der Schmelzpunkt erheblich tiefer.

Aus dem beschriebenen Anhydrid wurde nach dem seiner Zeit angegebenen Verfahren durch Spaltung mit concentrirter Schwefelsäure und Wasser das Imidodi-*p*-toluylamid und aus diesem das Di-*p*-toluylamid gewonnen.

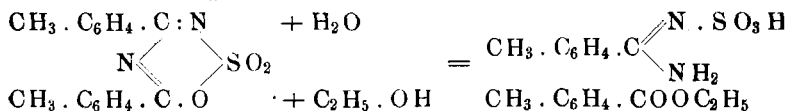


und



Die Eigenschaften dieser Basen sind vor kurzer Zeit von F. Krafft und H. Karstens<sup>1)</sup> eingehend beschrieben worden, so dass wir uns mit dem Nachweise derselben begnügen konnten.

Ferner haben wir auch die Sulfo-*p*-toluylamidinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{NSO}_3\text{H}$ , analog der Sulfo-benzamidinsäure durch Digeriren des Anhydrids in benzolischer Lösung mit Alkohol und etwas Wasser dargestellt:



Die nach etwa 24 stündigem Stehen des Reaktionsgemisches reichlich in feinen Krystallen ausgeschiedene Säure wurde durch Waschen mit heissem Benzol, kaltem Alkohol und endlich mit kaltem Wasser von den verschiedenartigen, durch Nebenreactionen entstehenden Beimengungen befreit und im Vacuum getrocknet. So stellt die Säure ein weisses, luftbeständiges Krystallpulver dar, das bei 250 bis 251<sup>0</sup> zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Sie löst sich nicht in Kohlenwasserstoffen, auch nicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform; in Wasser ist sie schwer löslich. Von der Sulfo-benzamidinsäure unterscheidet sie sich wesentlich durch ihre Löslichkeit in Alkohol. Aus Wasser oder Alkohol krystallisirt sie in Prismen oder Nadeln. Die Reinheit des untersuchten Materials wurde durch folgende Analyse bestätigt:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{NSO}_3\text{H}$

Procente: C 44.82, H 4.68, N 13.12, S 14.97.

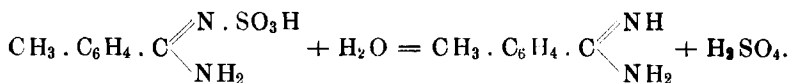
Gef. » » 44.82, » 4.86, » 13.06, » 15.36.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 454 f.

Durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat wurde ein Baryumsalz derselben erhalten, das bei langsamem Verdunsten der Lösung in prachtvollen, farblosen Prismen anschoss. Dasselbe war wasserfrei und lieferte bei einer Baryumbestimmung 24.42 pCt. Ba, während die Formel  $(C_7H_7 \cdot C(NH_2) : N \cdot SO_3)_2 Ba$  24.35 pCt. Ba verlangt.

Der bei der Darstellung der Säure gleichzeitig entstehende *p*-Toluylsäureäthylester liess sich ebenfalls leicht isoliren und an seinen charakteristischen Eigenschaften, speciell an seinem Siedepunkte  $230.7^{\circ}$  erkennen. Bei seiner Verseifung lieferte er *p*-Toluylsäure vom Schmelzpunkt  $180-181^{\circ}$ .

Endlich haben wir auch die Spaltung der Sulfo-*p*-tolenylamidinsäure in Amidin und Schwefelsäure durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführt:



Wir erhielten ein saures Sulfat, das nach gründlicher Reinigung durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Aether bei  $240-241^{\circ}$  schmolz. Es bildet feine weisse Blättchen, die stark sauer reagiren und sich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether lösen. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel



führen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2 \cdot SO_4H_2$

Procente: C 41.35, H 5.18, N 12.10, S 13.81.

Gef. » » 41.27, » 5.55, » 12.25, » 14.35.

Die Einwirkung des Schwefeltrioxyds auf *p*-Tolunitril verläuft demnach der früher für das Benzunitril mitgetheilten durchaus analog. Die Spaltungen des Productes führen ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Derivaten, deren Eigenschaften nur in wenig Punkten von denen der beschriebenen Homologen abweichen. Dass auch das *o*-Tolunitril mit rauchender Schwefelsäure in ganz ähnlicher Weise zu reagiren im Stande ist, geht schon aus der oben citirten Arbeit von F. Krafft und H. Karstens unzweideutig hervor.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.