

Noch sei erwähnt, dass Aethylmercaptan seinen abscheulichen Geruch beim Erhitzen mit Kupferpulver, wobei allerdings beträchtliche Zersetzung unterlief, in erheblichem Betrage einbüsste und in einem Fall (Präparat vom Siedepunkt 35—40°) schliesslich eher ätherartig roch.

Was von den Geruchsverhältnissen der Schwefeläther gesagt worden ist, trifft möglicher Weise auch zu für diejenigen der Schwefelalkohole.

Universität Zürich, I. chemisches Laboratorium, Ende Wintersemester 1893.

233. C. Paal und F. Kretschmer: Zur Kenntniss der Amidosulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Die Amidosulfonsäure ist durch die bequeme, von Raschig¹⁾ aufgefundene Darstellungsmethode, welche auf der Einwirkung von schwefliger Säure auf salzsaures Hydroxylamin beruht, eine leicht zugängliche Substanz geworden.

Ueber das Verhalten der Säure gegen organische Verbindungen liegen bis jetzt nur wenige Erfahrungen vor. F. Krafft und E. Bourgeois²⁾ studirten die Einwirkung einiger Alkohole und des Benzalchlorids auf Amidosulfonsäure. Sie fanden, dass erstere mit der Säure alkylschwefelsaure Ammonsalze bilden, während aus Benzalchlorid und Amidosulfonsäure die leicht zersetzliche Benzoylimidosulfonsäure entsteht.

Da es nicht ausgeschlossen schien, durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen zum Sulfamid³⁾, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, bezw. zu Substitutionsproducten desselben vom Typus $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ zu gelangen, so haben wir Versuche in dieser Richtung angestellt, welche jedoch ein anderes, allerdings nicht unerwartetes Resultat ergaben.

Beim Erhitzen der Amidosulfonsäure mit alkoholischem Ammoniak wurden nur amidosulfonsaures und äthylschwefelsaures Ammon erhalten. Nachdem wir auf diese Weise nicht zum gewünschten Ziele gelangten, hofften wir dasselbe bei Anwendung des noch unbekanntenen Aethylesters an Stelle der freien Amidosulfonsäure zu erreichen. Zur

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 161.

²⁾ Diese Berichte 25, 472.

³⁾ W. Traube, diese Berichte 25, 2472 und 26, 607.

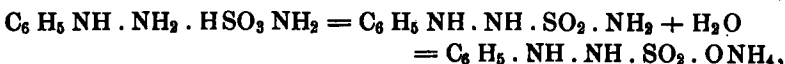
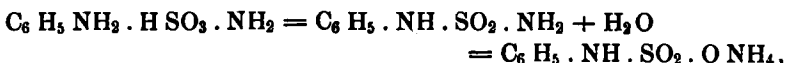
Darstellung des Esters wurde amidosulfonsaures Silber mit Jodäthyl in Reaction gebracht. Es gelang jedoch nicht, den sehr leicht zersetzlichen Ester in analysenreiner Form darzustellen, weshalb von weiteren Versuchen vor der Hand Abstand genommen wurde.

Auch die Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Amidosulfonsäure führt nicht zu Sulfamidderivaten, sondern es bilden sich die Ammonsalze aromatischer Sulfaminsäuren.

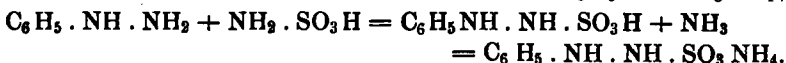
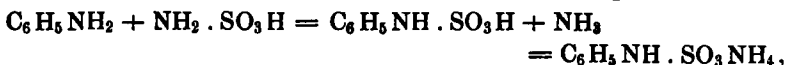
So entsteht z. B. aus Anilin und Amidosulfonsäure phenylsulfaminsaures Ammon, $C_6H_5NH \cdot SO_2 \cdot ONH_4$.

In analoger Weise wirkt, wie wir gefunden haben, auch Phenylhydrazin ein unter Bildung von phenylhydrazidosulfonsaurem Ammon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot ONH_4$, welches durch Oxydation mit Quecksilberoxyd glatt in benzolazosulfonsaures Ammon, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot ONH_4$, übergeht. Die Kaliumsalze dieser beiden Säuren wurden auf anderem Wege schon vor längerer Zeit von E. Fischer¹⁾ dargestellt.

Die Einwirkung des Anilins bzw. Phenylhydrazins kann in zweierlei Art erfolgen. Entweder spaltet sich aus den beim Zusammenbringen der Componenten entstandenen Salzen in der Wärme Wasser ab unter intermediärer Bildung der betreffenden substituirten Sulfamide, welche wieder Wasser addiren und dabei in die Ammonsalze übergehen:



oder die Basen vereinigen sich mit der Amidosulfonsäure beim Erhitzen unter Austritt von Ammoniak, welches sogleich von den in der ersten Phase entstandenen freien Sulfaminsäuren gebunden wird:



Welche der beiden Auffassungen die richtige ist, liess sich vorläufig nicht entscheiden, da es bis jetzt nicht gelungen ist, irgend welche Zwischenproducte zu isoliren.

Salze der Amidosulfonsäure.

Das Silbersalz, NH_2SO_3Ag , wurde kürzlich von P. Eitner²⁾ aus Amidosulfonsäure und Silbernitrat dargestellt. Wir erhielten dieses Salz schon vor längerer Zeit durch Sättigen einer concentrirten wässe-

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 97, 73 und Strecker und Römer, diese Berichte 4, 784.

²⁾ Diese Berichte 26, 2336.

rigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat und Fällen des in Wasser leicht löslichen Salzes mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol in nahezu quantitativer Ausbeute. Es wurde so in weissen, glänzenden, lichtbeständigen Nadeln gewonnen, welche sich beim Erhitzen unter Bildung eines gelblichen Sublimats zersetzen, wobei zugleich der Geruch nach Ammoniak und schwefliger Säure bemerkbar wird.

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Ag}$.

Procente: Ag 52.94.

Gef. » » 52.39, 52.28.

Das Kupfersalz bildet sich beim Digeriren einer wässrigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd in der Wärme. Aus der ziemlich stark eingeengten Lösung krystallisirt es in kleinen blauen Nadeln.

Das Bleisalz, aus Amidosulfonsäure und Bleicarbonat, wie das vorhergehende Salz dargestellt, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als farbloses Oel gefällt, welches nach einiger Zeit in kurzen Nadeln krystallisirt. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung tritt langsam Zersetzung unter Abscheidung von Bleisulfat ein.

Aethylester, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$.

Jodäthyl wirkt auf das mit Alkohol verriebene amidosulfonsaure Silber schon in der Kälte ein, wobei sich die Mischung erwärmt und die gelbe Farbe des Jodsilbers annimmt.

Die Reaction beendigt man durch schwaches Erwärmen. Der Ester wird durch absoluten Alkohol, in welchem er sich löst, vom Jodsilber getrennt.

Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt die Verbindung als farblose zähe Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destillirt und sich in jedem Verhältnisse in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löst. Bei längerem Stehen, besonders an feuchter Luft, setzen sich aus der Flüssigkeit Krystalle ab, welche durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether in glänzenden Blättern erhalten wurden. Diese Substanz, welche wir anfänglich für den reinen Ester hielten, erwies sich als äthylschwefelsaures Ammoniak. Diese Umwandlung des Amidoesters in das Ammonsalz geht besonders rasch in wässriger Lösung vor sich. Auch beim Erhitzen des rohen Esters mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 160° wurde äthylschwefelsaures Ammon erhalten.

Amidosulfonsäure und Anilin.

Amidosulfonsaures Anilin, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Amidosulfonsäure wird in Wasser gelöst und dazu ein wenig mehr als die berechnete Menge Anilin gegeben, welches sich rasch löst. Aus der concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt das Salz

in grossen farblosen Blättern, die sich mässig in heissem Alkohol, garnicht in Aether lösen. Aus Alkohol erhält man es ebenfalls in weissen, glänzenden Blättern vom Schmp. 148—149°.

Bei längerem Erhitzen der alkoholischen Lösungen tritt partielle Zersetzung ein, ebenso wird auch die wässrige Lösung schon in der Kälte unter Grünfärbung langsam verändert.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_2SO_3$.

Procente: S 16.84.

Gef. » » 16.94.

Phenylsulfaminsaures (anilidosulfonsaures) Ammon,



Zur Darstellung dieses Salzes erhitzt man 1 Th. feingepulverte Amidosulfonsäure mit 5—6 Th. frisch destillirtem Anilin in einem Kölbchen zum Sieden. Die Säure löst sich allmählich zum grösseren Theil in der siedenden Flüssigkeit auf, wobei sich geringe Wasserabspaltung und schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar machen. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Ammonsalzes, sodass die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei geseht. Man unterbricht nun das Erhitzen und behandelt den erkalteten Kolbeninhalt zur Entfernung des unangegriffenen Anilins mit Aether.

Der krystallinische Rückstand wird zur Reinigung aus wenig Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt. Ist das Salz gefärbt, was manchmal vorkommt, besonders wenn zu lange erhitzt wurde, so behandelt man seine wässrige Lösung in der Wärme mit Thierkohle. Man erhält dann das Salz in weissen Blättchen, welche sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr schwer in heissem Alkohol, gar nicht in Aether, Ligroin, Essigäther und Benzol lösen. Die Krystalle zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_2SO_3$.

Procente: S 16.84.

Gef. » » 16.52.

Amidosulfonsäure und Phenylhydrazin.

Amidosulfonsaures Phenylhydrazin, $NH_2SO_3H.NH_2.NH.C_6H_5$, wurde wie das entsprechende Anilinsalz (s. o.) dargestellt. Es krystallisirt in grossen, weissen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und heissem Alkohol lösen und nicht ganz scharf bei 124° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}N_3SO_3$.

Procente: C 35.17, H 5.37, S 15.61.

Gef. » » 34.82, » 5.49, » 15.85.

Phenylhydrazidosulfonsaures (benzolhydrazosulfonsaures) Ammon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3 \cdot NH_4$.

1 Th. feingepulverte Amidosulfonsäure wird in einem Kolben mit 6 Th. Phenylhydrazin gemischt, wobei unter Freiwerden von Wärme Salzbildung eintritt. Man erhitzt hierauf vorsichtig zum schwachen Sieden. Die Säure wird vom Phenylhydrazin im Gegensatz zum Anilin leicht und vollständig gelöst. Die Reaction tritt unter schwacher Wasser- und Ammoniakabspaltung ein. Erhitzt man zu stark, so geht die Einwirkung weiter, die Gasentwicklung wird heftig und schliesslich verwandelt sich die ganze Masse in amorphe, undefinirbare Producte, welche theilweise unter Schäumen aus dem Gefässe herausgedrängt werden. Um einer derartigen unerwünschten Zersetzung vorzubeugen, empfiehlt es sich, wenn die Reaction heftig zu werden droht, etwas kaltes Phenylhydrazin nachzugießen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus Blättchen bestehenden Krystallbrei des Ammonsalzes, welches durch Waschen mit Aether von überschüssigem Phenylhydrazin und geringen Mengen färbender Producte befreit wird.

Die Ausbeute ist bei gelungener Operation quantitativ. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in glänzenden, flachen, weissen Nadeln, welche bei 208° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol lösen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}N_3SO_3$.

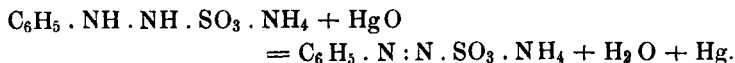
Procente: C 35.17, H 5.37, N 20.49.

Gef. » » 35.16, 35.36, » 5.68, 5.52, » 20.51, 20.89.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Quecksilberchlorid eine hellgraue Fällung und mit Silbernitrat einen Silber Spiegel.

Benzolazosulfonsaures Ammon, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3 \cdot NH_4$.

Wie schon Eingangs erwähnt, wird das vorstehend beschriebene Hydrazosalz durch Quecksilberoxyd leicht zu der in der Ueberschrift genannten Azoverbindung oxydirt:



Behufs Darstellung wird das phenylhydrazidosulfonsaure Ammon in der 6–8fachen Menge absolutem Alkohol suspendirt, ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd zugegeben und die Mischung ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde rückfliessend gekocht. Die Oxydation geht rasch und vollständig vor sich, wobei das gebildete Azosalz mit rothgelber Farbe in Lösung geht. Aus der filtrirten und passend eingeengten Lösung

krystallisirt es in schönen, gelben Blättchen oder flachen Nadeln, welche bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in Alkohol viel leichter löslich wie die Hydrazoverbindung; auch von Wasser wird es in reichlicher Menge aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_6H_9N_3SO_3$.

Procente: C 35.47, H 4.43, S 15.76.

Gef. » » 34.90, » 4.77, » 16.26.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt durch Umsetzung mit conc. Kali- und Natronlauge die entsprechenden Alkalisalze in Form gelber Blättchen.

Das Silbersalz, $C_6H_5.N:N.SO_3Ag$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur mässig concentrirten, wässrigen Lösung des Ammonsalzes in prächtigen, goldglänzenden Blättern aus, welche sich schwer in Wasser, gar nicht in Alkohol und Aether lösen.

Das Salz verpufft beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2SO_3Ag$.

Procente: Ag 36.86.

Gef. » » 36.47.

Wird das in wenig Wasser fein vertheilte Silbersalz mit der berechneten Menge Salzsäure zersetzt, so resultirt eine rothe Lösung der freien Benzolazosulfonsäure, welche aber infolge ihrer Unbeständigkeit bis jetzt nicht in fester Form erhalten werden konnte.

Aethylester, $C_6H_5.N:N.SO_3.C_2H_5$. Jodäthyl wirkt auf das mit Alkohol verriebene benzolazosulfonsaure Silber ziemlich energisch unter Erwärmung ein. Die Reaction wurde durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Der so entstandene Ester löst sich im Alkohol mit dunkelrother Farbe. Wendet man an Stelle dieses Lösungsmittels Essigäther oder Benzol an, so ist eine Einwirkung des Jodäthyls auf das Silbersalz — selbst bei längerem Erhitzen — kaum wahrzunehmen. Die alkoholische Lösung des Esters, durch Filtration vom Jodsilber getrennt, wird in vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterbleibt ein zähflüssiges, dunkelrothes, ziemlich leicht zersetzliches Oel von eigenthümlichem Geruche, welches, da es weder unzersetzt flüchtig ist, noch fest wurde, nicht weiter gereinigt werden konnte. Der Ester ist in jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Essigäther, schwer in Aether und Ligroin löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2SO_3$.

Procente: S 14.95.

Gef. » » 16.06.

Der Ester wird durch Alkalien leicht verseift; beim Kochen mit Wasser tritt ebenfalls ziemlich rasch Zersetzung ein. Selbst bei län-

gerem Stehen in der Kälte macht sich eine von geringer Gasentwicklung begleitete Veränderung bemerkbar.

Wir beabsichtigen, das Verhalten der Amidosulfonsäure gegen eine Reihe aliphatischer und aromatischer, primärer und secundärer Amine und gegen asymmetrische Hydrazine zu untersuchen.

234. H. Wichelhaus: Krystallform des β -Methylnaphtalins.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Das nach meiner Beschreibung¹⁾ rein dargestellte β -Methylnaphtalin sublimirt bei sehr geringer Wärme und zwar so gut, dass messbare Krystalle erhalten werden.

Die Messungen wurden ausgeführt, um Vergleiche der Formen mit denjenigen des Naphtalins anzustellen. Doch ist es bisher nicht möglich gewesen, die zu sicheren Schlüssen berechtigende Ausbildung an Krystallen der beiden Verbindungen zu finden.

Ich theile daher die von Hrn. Dr. A. Fock gemachten Beobachtungen als solche mit:

β -Methylnaphtalin,

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.3040 : 1 : ?$$

$$\beta = 76^{\circ} 44'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$ OP und $m = \{110\} \infty P$.

Die Krystalle bilden grosse glänzende Tafeln von einer Länge bzw. Breite bis zu 15 mm und einer Dicke bis zu 1 mm. Als Randflächen wurden einzig diejenigen des Prismas beobachtet, so dass die Bestimmung der Constanten eine unvollständige bleibt.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (\bar{1}10) = 103^{\circ} 32'$$

$$m : c = (110) : (001) = 81^{\circ} 50'$$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis. Durch die Basis treten keine optischen Axen aus.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3918.