

208. A. Junghahn: Ueber eine neue Bildungsweise
von *a-m*-Xylylsulfaminsäure.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Aromatische Sulfaminsäuren sind in Form ihrer Salze in geringer Zahl bekannt. Zuerst hat J. Wagner¹⁾ durch Behandeln von Pyridinschwefelsäure mit Anilin das Anilinsalz der Phenylsulfaminsäure $C_6H_5.NH.SO_3H$ erhalten. Später hat Traube²⁾ Salze der Phenylsulfaminsäure und ihrer Homologen durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Anilin und seine Homologen in Chloroformlösung dargestellt. Es ist mir nun gelungen, eine neue Bildungsweise einer aromatischen Sulfaminsäure, nämlich der *a-m*-Xylylsulfaminsäure, zu beobachten und gleichzeitig diese Säure im freien Zustande zu isoliren. Bei Gelegenheit von Versuchen, welche ich über die Einwirkung von schwefliger Säure auf *a-m*-Xylidin unternahm, gelangte ich unter Einhaltung folgender Bedingungen zu dem

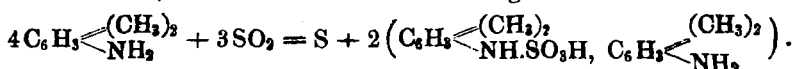
a-m-Xylidinsalz der *a-m*-Xylylsulfaminsäure.

1. Leitet man in *a-m*-Xylidin einen Strom trockner schwefliger Säure ein, so wird das Gas unter Erwärmen absorbiert, und es entsteht nach einigen Minuten ein Brei von Krystallnadeln. Die entstandene Verbindung ist ein schwefligsaures Salz des Xylidins. Ob demselben die Zusammensetzung $(C_8H_{11}N)_2SO_2$ zukommt, wie im Deutschen Reichspatent No. 56322 angegeben, habe ich nicht näher untersucht. Der Körper ist jedenfalls sehr leicht zersetzlich. Schon beim Liegenlassen an der Luft, sowie beim Erhitzen mit Wasser spaltet er sich wieder in Xylidin und schweflige Säure. Im ersteren Falle entsteht durch Oxydation zum Theil noch Xylidinsulfat. Die eben erwähnte Krystallmasse, welche ausser dem schwefligsauren Xylidinsalz wahrscheinlich auch noch freies Xylidin enthält, habe ich nun im Schiessrohr 5 Stunden lang auf $170-180^\circ$ erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war der Geruch nach schwefliger Säure fast völlig verschwunden. Der Rohrinhalt, eine gelbe Krystallmasse, wurde mit etwa der dreifachen Menge Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure kalt digerirt, bis alles freie Xylidin in Lösung gegangen war. Der ungelöste Niederschlag, ein hellgelb gefärbter Körper, wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Derselbe wurde zur Reinigung in heissem Wasser gelöst, wobei ein gelblicher Körper ungelöst blieb, der sich bei näherer Untersuchung als Schwefel erwies. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten weisse, zu Büscheln gruppirte Nadeln aus. Die Ausbeute betrug aus 30 g Xylidin ca. 10 g dieses Körpers. Die Verbindung erwies sich nun durch ihre

¹⁾ Diese Berichte 19, 1157.

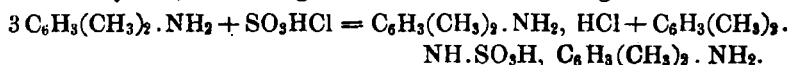
²⁾ Diese Berichte 23, 1654.

Reactionen, sowie die Analyse als *a-m*-Xylidinsalz der *a-m*-Xylylsulfaminsäure, entstanden nach der Gleichung:



2. Um diesen Nachweis mit Sicherheit zu erbringen, versuchte ich dieses bisher unbekanntes Salz auf dem von Traube angegebenen Wege darzustellen, indem ich folgendermaassen verfuhr:

Lässt man in eine eiskalte Lösung von 36.3 g *a-m*-Xylidin in etwa 150 ccm Chloroform 11.6 g Schwefelsäurechlorhydrin unter guter, äusserer Eiskühlung eintropfen, so erhält man eine gelbbraune Lösung. Nachdem dieselbe noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur gestanden, wird das Chloroform auf dem Wasserbade abdestillirt. Der gelbbraune Rückstand, ein Gemisch von salzsaurem und xylylsulfaminsaurem Xylidin, hat sich gebildet nach der Gleichung:



Die Isolirung des xylylsulfaminsauren Xylidins gelang auf folgendem Wege:

Zur Entfernung des salzsauren Xylidins wurde der Rückstand mit etwa 150 ccm Wasser fein verrieben, wobei das salzsaure Xylidin in Lösung geht. Nach dem Absaugen und Trocknen bei mässiger Wärme wurden so 19 g xylylsulfaminsaures Xylidin, als gelblich gefärbtes Pulver erhalten. Zur Reinigung wurde das Salz aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildete schöne, weisse Nadeln.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_3$. Ber. N 8.70, S 9.93.

Gef. » 8.85, » 9.89.

Die Analyse des aus Xylidin und schwefeliger Säure erhaltenen Xylidinsalzes ergab:

N 8.97, S 9.83.

Beide Salze zeigten die gleiche Krystallform und den gleichen Schmelzpunkt 169–170°. Ebenso waren die Löslichkeitsverhältnisse dieselben, nämlich: Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, wenig löslich in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroin. Ferner zeigten beide Salze eine sehr charakteristische Reaction. Wird nämlich eine Lösung des Salzes mit etwas Salzsäure erhitzt, so spaltet sich dasselbe glatt unter Wasseraufnahme in schwefelsaures und salzsaures Xylidin. Durch Zusatz von Chlorbaryum kann man dann, wie schon Traube gefunden, den Schwefelgehalt der Verbindung quantitativ bestimmen.

a-m-Xylylsulfaminsäure.

Aromatische Sulfaminsäuren sind bisher noch nicht im freien Zustande isolirt worden. Die Darstellung der *a-m*-Xylylsulfaminsäure gelingt jedoch bequem auf folgendem Wege:

Man tröpfelt in eine Lösung des xylylsulfaminsauren Xylidins in Wasser Ammoniak bis zur alkalischen Reaction ein, wobei sofort, unter Freiwerden von Xylidin, das Ammoniumsalz der Xylylsulfaminsäure entsteht. Der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes lässt sich das Xylidin leicht durch Aether völlig entziehen. Ein quantitativer Versuch ergab, dass aus 1.3 g Xylidinsalz 0.45 g Xylidin frei wurden. Die Theorie erfordert 0.48 g. Die Lösung des Ammonsalzes wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und ergab 0.85 g; die Theorie verlangt 0.88 g Ammonsalz. Um dasselbe schön krystallisirt zu erhalten, ist es besser, die Lösung nur stark einzuengen. Beim Erkalten krystallisirt dann das Ammoniumsalz in weissen, glänzenden Blättchen aus. Dieses Salz liess sich auch leicht in das von Traube bereits hergestellte Baryumsalz überführen, indem eine heisse wässrige Lösung desselben mit Chlorbaryum versetzt wurde; beim Erkalten krystallisirt dann das Baryumsalz in glänzenden Blättchen aus. Zur Darstellung der Xylylsulfaminsäure wurde nun eine concentrirte, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes bei Zimmertemperatur mit etwa $\frac{1}{2}$ Volumen rauchender Salzsäure versetzt, wobei schwache Erwärmung eintritt. Beim Abkühlen krystallisirt die *α-m*-Xylylsulfaminsäure in schönen, schwach röthlich gefärbten Nadeln aus. Dieselben wurden abgesogen, mit wenig Eiswasser und Aether nachgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

$C_8H_{11}NSO_3$. Ber. S 15.92, N 6.97.

Gef. » 15.63, » 7.06.

Die Schwefelbestimmung geschah auch hier wieder durch Erhitzen der wässrigen Lösung der Säure mit Chlorbaryum und Salzsäure. Löslichkeitsverhältnisse: In Wasser, Aethylalkohol und Methylalkohol ziemlich leicht löslich, in Benzol, Ligroin, Chloroform, Aether fast unlöslich. In verdünnter Natronlauge ist die Säure leicht löslich; beim Zusatz überschüssigen Alkalis kommt das Natriumsalz in kleinen Blättchen heraus, da dasselbe in Natronlauge unlöslich ist. Versetzt man die wässrige Lösung mit Xylidin, so erhält man wieder das Xylidinsalz vom Schmp. 169—170°.

Alle diese Reactionen wurden in gleicher Weise auch mit dem aus Xylidin und schwefliger Säure dargestellten Xylidinsalz ausgeführt und hierdurch der Identitätsbeweis beider Verbindungen vervollständigt.

Ueber das Verhalten der Xylylsulfaminsäure beim Erhitzen, wobei eine Sulfonsäure entsteht, wird baldigst berichtet werden.

Charlottenburg, Technologisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule.