

Das Tetrahydro-caryophyllen stellt ein farbloses, leicht bewegliches, fast geruchloses Öl dar, das gegen Brom und Permanganat beständig ist. Regeneriertes Caryophyllen liefert ein Produkt, das in Dichte, Drehung und Brechung vollkommen identisch war mit dem beschriebenen Reduktionsprodukt.

Breslau, Technische Hochschule, im April 1912.

178. K. A. Hofmann und E. Biesalski: Beiträge zur Kenntnis der Amido-sulfonsäure.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 22. April 1912.)

Die Amido-sulfonsäure, $H_2N.SO_3H$, läßt sich bekanntlich¹⁾ aus Nitrit und Bisulfit oder aus Hydroxylamin-Chlorhydrat und schwefliger Säure leicht in größeren Mengen und in völlig reinem Zustande darstellen. Es sind deshalb auch schon mehrfach Versuche unternommen worden, um diese Säure für die präparative Chemie nutzbar zu machen. So hat C. Paal²⁾ durch Erhitzen von Amidosulfonsäure mit primären aromatischen Aminen die Ammoniumsalze aromatischer Sulfaminsäuren erhalten, z. B. aus Anilin das phenyl-sulfaminsaure Ammonium, $C_6H_5.NH.SO_3.NH_4$ oder aus Phenylhydrazin das phenylhydrazido-sulfonsaure Ammonium, $C_6H_5.NH.NH.SO_3.NH_4$. Nach F. Krafft und E. Bourgeois³⁾ liefert die Amidosulfonsäure beim Kochen mit Alkoholen die Ammoniumsalze der zugehörigen Alkylschwefelsäuren, z. B. methylschwefelsaures Ammonium, äthylschwefelsaures Ammonium, isobutylschwefelsaures Ammonium, nach der Gleichung $R.OH + H_2N.SO_3H = RO.SO_3.NH_4$.

Wir fanden zunächst, daß die Amidosulfonsäure sich sehr gut zur Ur-titerstellung⁴⁾ in der Maßanalyse eignet. Sie krystallisiert aus nicht zu konzentrierten Lösungen von Hydroxylamin-Chlorhydrat nach dem Sättigen mit Schwefeldioxyd vollkommen rein und wasserfrei aus, ist nicht hygroskopisch und kann deshalb scharf abgewogen werden.

Als $1/10$ -n. Säure, entsprechend 9.7 g im Liter, läßt sie sich mit $1/10$ -n. Kalilauge sowohl gegen Phenolphthalein als auch gegen Methylorange glatt aus-

¹⁾ Raschig, A. **241**, 161; DIVERS und Haga, Chem. N. **74**, 277.

²⁾ B. **27**, 1241 [1894]. ³⁾ B. **25**, 472 [1892].

⁴⁾ Nach Sakurai, Chem. N. **74**, 277 ist die Amidosulfonsäure eine weit stärkere Säure als die schweflige Säure.

titrieren. Auch mit $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak gibt sie gegen Rosolsäure die richtigen Säurewerte, desgleichen mit $\frac{1}{100}$ -n. Barytwasser gegen Phenolphthalein.

Selbst bei großer Verdünnung, als $\frac{1}{100}$ -n. Lösung, neutralisiert die Amidosulfonsäure $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge scharf gegen Phenolphthalein und gegen Methylorange. Bei dem Verdünnungsgrade, wie ihn die Pettenkofer'sche Kohlensäuretitation in Luft erfordert, ist die Amidosulfonsäure statt der Oxalsäure gleichfalls noch brauchbar.

Gegen diese Verwendung der Amidosulfonsäure als direkt abwägbare Urtitersäure scheint nun ihre Hydrolysierbarkeit in wäßriger Lösung zu sprechen. Denn nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen geht die $\frac{1}{10}$ -n. Amidosulfonsäure zu 38.5 % in primäres Ammoniumsulfat über, nach 6-stündigem Kochen zu 72.5 % und nach 11-stündigem Kochen zu 88 %. Bei 40° verläuft die Hydrolyse so langsam, daß erst nach 3 Tagen mit Chlorbarium eine leichte Trübung entsteht. Bei 15° ist innerhalb einer Woche keine Veränderung zu beobachten.

Es ist demnach die Amidosulfonsäure in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur genügend haltbar; zudem hat ihre Hydrolyse auf die meisten Titrationen keinen Einfluß. Denn das nach der Gleichung: $H_2N.SO_3H + H_2O = H_4N.O.SO_3H$ entstehende primäre Ammoniumsulfat wirkt so wie die Amidosulfonsäure selbst als einbasische Säure. Nur darf man eine solche Lösung des Ammoniaks wegen nicht mehr gegen Phenolphthalein titrieren, sondern muß Methylorange, Cochenille, Rosolsäure oder Lackmus verwenden.

Tatsächlich fanden wir, daß eine $\frac{1}{10}$ -n. Amidosulfonsäure nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen und Erkalten beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge gegen Rosolsäure bei +18° ihren Wirkungswert nicht verändert hatte. Auch für die Ammoniakbestimmung aus Salpeter nach Reduktion mit Devardascher Legierung empfiehlt es sich, eine Sulfaminsäurelösung von bekanntem Gehalt vorzulegen:

Angew. KNO_3 0.2680 g, gef. NH_3 0.0442 g, ber. NH_3 0.0451 g.
 „ „ 0.1661 g, „ „ 0.0298 g, „ „ 0.0280 g.

Vielseitiger Verwertung fähig ist die Eigenschaft der Amidosulfonsäure, bei erhöhter Temperatur unter Wasseraufnahme in primäres Ammoniumsulfat überzugehen.

Wir fanden, daß sich auf diese Reaktion eine sehr einfache und saubere Darstellungsmethode von Arylschwefelsäuren und Phenolsulfosäuren gründen läßt, die vor den gebräuchlichen Verfahren mittels Pyrosulfat bzw. Schwefelsäure zu sulfonieren, den Vorteil bietet, daß man in kürzester Zeit die gut krystallisierenden Ammoniumsalze erhält, wobei das oft recht umständliche Trennen des Produktes von dem überschüssigen Sulfonierungsmittel wegfällt.

Erhitzt man 10 g Amidosulfonsäure mit 10 g Phenol (was gleichmolekularen Mengen entspricht) auf 150—160°, so erstarrt die

Schmelze alsbald zu den Krystallen von phenol-*p*-sulfonsaurem Ammonium. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man 9 g von dem völlig reinen Salz, das in farblosen, langgestreckten, vier-eckigen Prismen mit paralleler Auslöschung krystallisiert.

0.1653 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.2300 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 11 ccm N (25°, 759 mm). — 0.3725 g Sbst. (nach Soda-Salpeter-Schmelze): 0.4538 g BaSO₄.

HO.C₆H₄.SO₃.NH₄. Ber. C 37.69, H 4.71, N 7.33, S 16.75.

Gef. » 37.91, » 4.66, » 7.38, » 16.74.

Zum Unterschied von phenylschwefelsaurem Ammonium gibt unser Salz beim Kochen mit angesäuerter Chlorbariumlösung kein Bariumsulfat. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt. Beim Erhitzen mit Braunstein-Schwefelsäure wird Chinon gebildet. Nach dem Schmelzen mit Ätzkali entstand kein Resorcin. Das auf bekannte Weise dargestellte Ammoniumsalz der Phenol-*p*-sulfonsäure zeigte dieselben Formen und Reaktionen wie unser aus Amidosulfonsäure und Phenol erhaltenes Präparat.

Erhitzt man Phenol (15 g) mit Amidosulfonsäure (10 g) 24 Stunden lang auf dem Wasserbad, so entsteht das Ammoniumsalz der Phenylschwefelsäure. Zur Reinigung wird das unverbrauchte Phenol mit Äther entfernt und der Rückstand aus schwach ammoniakalischem Wasser umkrystallisiert.

0.3535 g Sbst. (vakuumtrocken) nach Soda-Salpeter-Schmelze: 0.4443 g BaSO₄ = 17.17 % S.

C₆H₅.O.SO₃.NH₄. Ber. S 16.75.

Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt, gibt mit Chlorbarium und Salzsäure zunächst keine Trübung, aber beim Erhitzen wird allmählich fast die theoretische Menge Bariumsulfat gefällt. Das Ammoniak entweicht ohne weiteres nach Zusatz von Kalilauge.

Die Bildung von phenylschwefelsaurem Ammonium bei Wasserbadtemperatur könnte zu der Ansicht verleiten, als sei dieses Salz die notwendige Zwischenstufe bei der Darstellung von phenolsulfonsaurem Ammonium aus Phenol und Amidosulfonsäure bei 150—160°.

Dem steht aber entgegen, daß auch Anisol von der Amidosulfonsäure sulfoniert wird.

11 g Anisol werden mit 10 g Amidosulfonsäure 6 Stunden lang auf 140—150° erhitzt, alsdann mit Äther das unverbrauchte Anisol gewaschen und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Die in guter Ausbeute erhaltenen, farblosen, dicken Krystallplatten entsprechen nach der Analyse und dem Verhalten dem anisol-*p*-sulfonsaurem Ammonium. Wahrscheinlich entsteht daneben auch das

Salz der *o*-Säure. Der Schwefelgehalt wurde zu 15.95 % gefunden, während die Formel $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4$ 15.66 % Schwefel erfordert. Kochen mit Chlorbarium und Salzsäure liefert keine Fällung. Das Ammoniak ist nur salzartig gebunden. Eisenchlorid bewirkt nur schwache Rötung.

Von den Homologen des Phenols werden *o*-, *m*- und *p*-Kresol sowie die Xylenole-1.2.4 und -1.3.4 sulfoniert, wenn man sie mit Amidosulfosäure auf 150° erhitzt.

Aus molekularen Mengen von β -Naphthol und Amidosulfosäure erhielten wir nach sechsständigem Erhitzen auf 160° das Ammoniumsalz der 2-Naphthol-6-sulfosäure, also der Schaefferschen Säure: dünne, farblose Platten oder lange, flache Prismen mit lebhaften Polarisationsfarben. Die vakuumtrockne Substanz besaß einen Schwefelgehalt von 13.44 %.



Zur Identifizierung mit dem Ammoniumsalz der 2-Naphthol-6-sulfosäure diene die Färbung mit Eisenchlorid, die zunächst blau erscheint und erst bei überschüssigem Eisenchlorid grün wird, ferner die Überführung in das Bariumsalz der 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure.

Bei diesen Reaktionen ist die Amidosulfosäure der Schwefelsäure insofern überlegen, als kein Wasser austritt, weil dieses im Molekül zur Hydrolyse der Amidogruppe und Bildung des Ammoniumsalzes verbraucht wird. Deswegen verläuft die Sulfonierung vollständig, ohne daß wasserentziehende Mittel bzw. ein Überschuß der Säure erforderlich wären. Dies vereinfacht natürlich den Verlauf der Reaktion, sowie die Gewinnung reiner Salze ganz wesentlich.

Sehr augenfällig läßt sich die intramolekulare Wasserverschiebung an der Amidosulfosäure beobachten, wenn man diese trocken (zu ungefähr gleichen Teilen) mit der Carbinolbase aus Malachitgrün verreibt. Es tritt sofort die tiefgrüne Farbe mit dem kupferroten Reflex auf. Schon beim Auflegen eines Krystalles der Säure auf die Base entsteht das grüne Farbsalz, während gleichstarke Säuren, wie z. B. Oxalsäure oder primäres Ammoniumsulfat, bekanntlich farblose Salze der Carbinolbase bilden, die erst beim Erwärmen unter Wasserabspaltung die Farbsalze liefern.

Im Gegensatz zu diesem Vorgang beruht die Bildung von gefärbten Säureverbindungen des Phenolphthaleins darauf, daß durch die Säure das Phenolphthalein unter Wasseraufnahme zur Carbonsäure aufgespalten wird, in der sich dann die Hydroxylgruppe des Carbinols mit der Säure zum Aquosalz verbindet. Besonders charakteristisch

ist das von K. A. Hofmann¹⁾ dargestellte tief carmoisinrote, schön kristallisierte Perchlorat, $C_{20}H_{15}O_4 \cdot ClO_4 + H_2O$. Die Amidosulfonsäure aber bildet gemäß dem vorhin Gesagten das Gegenstück zu diesen wasserzuführenden Säuren, indem sie trotz ihrer sehr starken Säurenatur das Phenolphthalein nicht färbt.

Noch an einem ganz anderen Beispiel kann man die von der Amidosulfonsäure bewirkte intramolekulare Wasserverschiebung zeigen, nämlich an dem von Sabanejeff²⁾ dargestellten Hydroxylamin-amidosulfonat, $NH_2 \cdot SO_3 \cdot NH_2 \cdot OH$. Dieses Salz kann in größeren Mengen schon bei 95°, in kleinen bei 110° zur lebhaften Verpuffung gebracht werden, während Hydroxylaminsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat bei 150° noch nicht zerfallen und auch bei hohen Temperaturen nicht verpuffen.

Die Amidosulfonsäure wirkt also schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur zersetzend auf das Hydroxylamin und zwar so, daß sie diesem Wasser entzieht und dadurch selbst zum primären Ammoniumsulfat wird. Dieses bleibt in berechneter Menge zurück, wenn die Zersetzung zum Zweck der Temperaturmäßigung unter Pseudocumol bei 120° vorgenommen wird. Dabei entweichen 4.9% Stickstoff neben geringen Mengen Stickoxyd und Stickoxydul. Hydrazin oder Wasserstoff treten nicht auf, wohl aber Ammoniak.

Das Entwässerungsprodukt des Hydroxylamins, nämlich die Gruppe NH, zerfällt also in der sauren Reaktionsmasse größtenteils in Stickstoff und Ammoniak.

Erfolgt die Verpuffung nicht unter einer temperatenausgleichenden Flüssigkeit, sondern in einer Kohlensäureatmosphäre, so entweichen 6.2% Stickstoff, 0.8% Stickoxyd und 2.4% Stickoxydul.

179. H. Rupe und W. Kerkovins:

Die Menthylester der α -Phenyl-hydrozimtsäure.

(Eingegangen am 22. April 1912.)

In der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Busolt³⁾ aufgestellten Tabelle der Menthylester der alkylierten und phenylierten Zimt- und Hydrozimtsäuren befanden sich zwei Ester, deren Drehung weit über das theoretisch zulässige Maß hinausging, nämlich der Menthylester der β -Methyl-hydrozimtsäure und der α -Phenyl-hydrozimtsäure. Beiden Säuren ist das gemeinsam,

¹⁾ B. 42, 4863 [1909].

²⁾ Z. a. Ch. 17, 480.

³⁾ A. 369, 356.