

**221. K. A. Hofmann, Ernst Biesalski und Ella Söderlund:  
Sulfonierte Metallamide von Quecksilber, Silber und Gold aus  
Amido-sulfonsäure.**

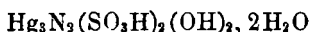
[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 31. Mai 1912.)

In unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> über die Amido-sulfonsäure,  $H_2N.SO_3H$ , behandelten wir Reaktionen, die auf dem Übergang dieser Säure in Ammoniumbisulfat beruhen, also wesentlich von der Sulfo-Gruppe bewirkt werden. Die Amidogruppe dagegen ist direkten Eingriffen schwer zugänglich, wie dies unter anderem auch aus der von Fritz Ephraim<sup>2)</sup> gemachten Beobachtung hervorgeht, daß konzentrierte Salpetersäure nicht nitrierend wirkt.

Gegen Salze von Edelmetallen betätigt jedoch die Amidogruppe sehr starke Nebervalenzen, die unter Wasser- oder Säureaustritt zur Substitution von Wasserstoff gegen Metall führen können. So erhielt H. Kirmreuther<sup>3)</sup> aus Kaliumchloroplatat und Amidosulfonsäure zwei stereoisomere Salze,  $[Cl_2Pt(SO_3.NH_2)_2]K_2$ , die durch Kalilauge in die gleichfalls stereoisomeren Platossimine,  $[Cl_2Pt(NH.SO_3)_2]K_4$ , übergehen.

Schon vorher fanden E. Divers und T. Haga<sup>4)</sup>, daß die weiße, amorphe Fällung aus Amidosulfonsäure und Mercurinitrat sich in überschüssiger Lauge auflöst, und hielten deshalb die Formel



für wahrscheinlich, wonach diese Substanz als ein sulfoniertes Mercurammoniumhydroxyd erscheint. Auch beobachteten sie, daß Amidosulfonsäure die Fällung von Silbernitrat durch Alkali verhindert. Als sie Amidosulfonat nicht im Überschuß anwandten, fiel eine hellockergelbe, kolloide Substanz aus, die einem Kaliumsilberamidosulfonat zu entsprechen schien.

Wir haben nun die Alkalisalze der in der Amidogruppe durch Quecksilber, Silber oder Gold substituierten Amidosulfonsäure schön kristallisiert erhalten, indem wir das Metalloxyd oder Metallsalz zu den stark alkalischen Lösungen der Amidosulfonate fügten. Folgt man den weiter unten gegebenen Vorschriften, so kann man die sehr charakteristischen, bisher unbekanntenen Salze leicht darstellen, nämlich: 1. Monomercuri-amidosulfonsaures Kalium bezw. Natrium,  $Hg:N.SO_3Me$ ; 2. Monoargent-amidosulfonsaures Kalium,

<sup>1)</sup> B. 45, 1394 [1912].    <sup>2)</sup> B. 44, 398 [1911].    <sup>3)</sup> B. 44, 3115 [1911].

<sup>4)</sup> Chem. N. 74, 277 [1896].

$\text{AgHN} \cdot \text{SO}_3\text{K}, 1\text{H}_2\text{O}$ ; 3. Disauri-trisamidossulfonsaures Kalium,  $\text{Au}_2(\text{NSO}_3\text{K})_3$ .

Da diese Salze sich in Wasser oder in alkalischen Flüssigkeiten, auch Seifen, leicht auflösen, dürften sie, zumal die Quecksilberverbindung<sup>1)</sup>, medizinisches Interesse bieten. Außerdem sind 2. und 3. zur Herstellung schöner Silber- bzw. Goldspiegel geeignet. Auch ist die durch Metall substituierte Amidogruppe gegen Halogenide, insbesondere Alkyljodide, reaktionsfähig.

Die Hauptschwierigkeit der Darstellung liegt in dem Umstande, daß die Salze trotz Impfung mit fertigen Krystallen nur langsam auskrystallisieren, wahrscheinlich deshalb, weil die krystallisierten Stoffe Polymere der in Lösung befindlichen Moleküle sind.

Zur Darstellung von monomercuri-amidosulfonsaurem Kalium,  $\text{HgNSO}_3\text{K}$ , neutralisiert man 40 g Amidosulfonsäure mit 10-proz. Kalilauge, fügt noch 40 ccm derselben Lauge hinzu und erwärmt mit der aus 100 g Quecksilberchlorid erhaltenen Menge von frisch gefälltem Quecksilberoxyd 1 Stunde lang im Wasserbad. Das auf ein Drittel eingeeengte Filtrat läßt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, etwas rascher nach Impfung mit fertigen Krystallen sehr voluminöse, atlasglänzende Ausblühungen weit über das Flüssigkeitsniveau emporwachsen. Diese bestehen aus dünnen, stark doppeltbrechenden, kugelig gehäuftten, lancettartigen Flittern. Nach dem Absaugen wird die Krystallmasse aus 0.5-proz. Kalilauge umkrystallisiert. Ausbeute an der mit 0.5-proz. Kalilauge, Sprit, Äther gewaschenen, lufttrocknen Substanz = 105 g.

Der Wassergehalt entweicht im Vakuum über Phosphorpentoxyd nur sehr langsam. In der Hitze zerfällt das Salz ohne Verpuffung.

0.8561 g Sbst.: 0.5962 g HgS. — 0.2937 g Sbst.: 0.0776 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . —  
0.3878 g Sbst.: 0.1023 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.3150 g Sbst.: 0.2301 g  $\text{BaSO}_4$ . —  
0.2658 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 756 mm).

$\text{HgNSO}_3\text{K}$ . Ber. Hg 60.06, K 11.71, S 9.61, N 4.20.  
Gef. » 60.04, » 11.86, 11.84, » 10.04, » 4.65.

3-proz. Salzsäure löst das Salz bzw. die daraus entstandene Säure sofort auf, während die mit 3-proz. Salpetersäure im Überschuß bewirkte weiße Fällung auch in der Hitze bestehen bleibt.

In kaltem Wasser und in kalter, verdünnter Kalilauge ist das Salz sehr schwer löslich; beim Kochen mit reinem Wasser (10 g auf 100 Wasser) entsteht eine weiße, steife Gallerte, die sich erst nach Zugabe von 40 ccm 10-proz. Kalilauge auflöst. Gibt man aber von Anfang an auf 10 g Substanz und 100 ccm Wasser nur 3 ccm 10-proz.

<sup>1)</sup> Das Verfahren ist zum Patent angemeldet worden unter dem 17. Mai 1912

Kalilauge zu, so löst sich beim Erhitzen das Salz auf ohne Gallertbildung. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Salz trotz Impfung mit fertigen Krystallen zunächst nicht aus, sondern erst nach 1—2 Tagen beginnt die Fällung. Man kann hieraus auf Polymerie der Moleküle des krystallisierten Salzes zu den gelösten Teilen schließen.

Aus der schwach alkalischen Lösung fällen Kohlensäure und Essigsäure die Säure als weißen Niederschlag, der sich in Lauge und in Salzsäure leicht auflöst. Jodkalium gibt erst nach dem Ansäuern rotes Quecksilberjodid. Chlorbarium fällt aus der salzsäuren Lösung erst nach sehr lange dauerndem Sieden Bariumsulfat, woraus folgt, daß ein echtes Derivat der Amidosulfonsäure vorliegt. Auf Zusatz von verdünntem Ammoniak entsteht eine blaßgelbe Gallerte, die in der Hitze zu schön rötlich-gelben Flocken gerinnt. Formalin gibt in der Wärme eine weiße Trübung, die später in ein lebhaft chromgelbes Pulver übergeht, das schließlich dunkelgraues Quecksilber ausscheidet. Wasserstoffsperoxyd wird von der alkalischen Lösung bei 50—60° energisch katalysiert, während die Reduktion zum Metall nur langsam erfolgt. Kupfer fällt aus der alkalischen Lösung kein Quecksilber, Eisen erst nach langer Zeit. Ein kleiner Zusatz von Natriumthiosulfat bewirkt beim Erhitzen oder beim Einleiten von Kohlendioxyd allmähliche Fällung von leuchtend mennigrotem Zinnober. Schwefelammonium fällt sofort schwarzes Schwefelquecksilber. Schüttelt man das trockne Salz mit Alkyljodiden, so tritt schon bei Zimmertemperatur Quecksilberjodid aus, während am Stickstoff substituierte Amidosulfonsalze entstehen. Die vielseitige Reaktionsfähigkeit dieses und der folgenden Salze soll Gegenstand einer eingehenden Untersuchung werden.

Leitet man in die von der Darstellung des monomericuriamidosulfonsauren Salzes herstammenden Mutterlaugen längere Zeit Kohlendioxyd ein, so fällt langsam ein amorpher, weißer Niederschlag des sauren Kaliumsalzes der Trimercuri-disamidosulfonsäure nieder, der nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd der Formel entspricht:  $\text{KH}(\text{SO}_3\text{N})_2\text{Hg}(\text{HgOH})_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ .

Bei vollkommener Sättigung mit Kohlendioxyd unter Druck entsteht schließlich die freie Säure als gleichfalls weißes, amorphes Pulver.

0.2796 g Sbst.: 0.2350 g HgS. — 0.5148 g Sbst.: 0.3151 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2135 g Sbst.: 6.9 ccm N (21°, 753 mm).

$(\text{HO}_3\text{SN})_2\text{Hg}(\text{HgOH})_2$ . Ber. Hg 72.81, S 7.79, N 3.40.

Gef. • 72.42, » 8.39, » 3.71.

Diese Säure ist in 3.5-proz. Salpetersäure nicht löslich, aber in 3-proz. Salzsäure leicht löslich. Fügt man zu der in Wasser suspen-

dierten Säure die für 2 Äquivalente pro 1 Mol. berechnete Menge Kalilauge, so tritt auch in der Hitze keine Lösung ein, sondern man muß von vornherein viermal so viel Lauge anwenden, als theoretisch erforderlich ist, um unzersetzt Auflösung zu bewirken. Von der Monomercuriamidosulfonsäure unterscheidet sich also diese Trimercuridiamidosulfonsäure sehr wesentlich dadurch, daß sie nur bei starkem Alkaliüberschuß löslich ist. Bei ungenügendem Alkalizusatz zerfällt sie in der Hitze unter Ausscheidung von Quecksilberoxyd.

Besonders leicht in reinem Zustand erhältlich und wegen seiner Löslichkeit in fast neutralem Wasser für medizinische Zwecke gut geeignet ist das Natriumsalz,  $\text{HgNSO}_3\text{Na}$ .

Man sättigt 20 g Amidosulfonsäure mit 10-proz. Natronlauge, gibt das anderthalbfache derselben Lauge zu und läßt dann eine heiße Lösung von 40 g Quecksilberchlorid in 400 ccm Wasser einfließen. Das Filtrat scheidet innerhalb von 3—4 Tagen eine atlasglänzende, blumenartig gewachsene Krystallisation ab; zentrisch gruppierte, oft asbestartig verfilzte, haardünne, farblose Nadeln. Ausbeute an lufttrockener Substanz 72 g. Nach dem Absaugen wurde mit schwach natronalkalischem Wasser, Spirit und Äther gewaschen, dann im Vakuum getrocknet.

0.2058 g Sbst.: 0.1506 g HgS. — 0.2539 g Sbst.: 0.0570 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.2702 g Sbst.: 0.2049 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2022 g Sbst.: 7.6 ccm N ( $21^\circ$ , 759 mm).

Hg:N. $\text{SO}_3$ Na. Ber. Hg 63.08, Na 7.25, S 10.10, N 4.41.

Gef. » 63.08, » 7.27, » 10.42, » 4.35.

Von dem weiter oben beschriebenen Kaliumsalz unterscheidet sich dieses Salz sehr wesentlich dadurch, daß es schon mit reinem Wasser in der Hitze fast vollständig in Lösung geht. Eine Spur Natronlauge genügt, um diese völlig klar zu machen. Dies dürfte für die praktische Verwendung als Desinfiziens wichtig sein, weil freies Alkali im allgemeinen die Giftwirkung von organischen Quecksilbercarbonsäuren herabsetzt.

Das silber-amidosulfonsaure Kalium,  $\text{AgHN.SO}_3\text{K} + 1 \text{H}_2\text{O}$ , erfordert wegen seiner Empfindlichkeit gegen Wasser die genaue Einhaltung der folgenden Darstellungsvorschrift.

20 g Amidosulfonsäure werden mit 20-proz. reiner Kalilauge neutralisiert, dann mit 120 ccm 10-proz. Kalilauge verdünnt. Hierzu läßt man bei  $50^\circ$  15 g Silbernitrat in 85 Wasser fließen und filtriert die Mischung sogleich. Das erkaltete Filtrat scheidet allmählich eine ergiebige weiße Krystallmasse ab, 14 g: seideglänzende, farblose, flache Nadeln mit starker Doppelbrechung und paralleler Auslöschung, die öfters besenartig gruppiert sind. Nach scharfem Absaugen trocknet man die Substanz auf porösem Ton, dann im Vakuum über Phosphorperoxyd. Allenfalls darf man mit 12-proz. Kalilauge nachdecken, nicht aber mit Wasser.

0.3206 g Sbst.: 0.1787 g AgCl. — 0.4010 g Sbst.: 0.2224 g AgCl,  
0.1404 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.3029 g Sbst.: 0.2802 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1938 g Sbst.:  
10.1 ccm N (21°, 759 mm).

AgNHSO<sub>3</sub>K + 1H<sub>2</sub>O. Ber. Ag 41.50, K 15.00, S 12.31, N 5.40.  
Gef. » 41.85, 41.74, » 15.50, » 12.62, » 6.00.

Beim Erhitzen erfolgt ziemlich ruhiger Zerfall. Trocken läßt sich das Salz lange Zeit unverändert aufbewahren. Methylalkohol oder Spirit wirken bei kurzer Berührung nicht ein. Aber Wasser bildet sofort eine intensiv leuchtend gelbrote, alkalisch reagierende Lösung, dann folgen sogleich rostbraune Flocken<sup>1)</sup>, die beim Auswaschen eine braune, leicht kolloidal durchlaufende Substanz hinterlassen, die beim Erhitzen schwach verpufft und noch Amidosulfonsäure gebunden enthält. Schüttelt man statt mit reinem Wasser mit 3-proz. Kalilauge, so bleibt über einer orangegelben Fällung eine rötlichgelbe Lösung bestehen. 10-proz. Kalilauge bildet über dem unverändert reinen Salz eine hellgelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser intensiv rotgelb wird. Offenbar tritt hier zunächst unter Hydrolyse Alkali aus, und der saure Rest lagert sich um.

Läßt man die Fällungen oder das ursprüngliche Salz unter 5—10-proz. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang verweilen, so bilden sich weiße, wie Stechäpfel aussehende, aus doppelbrechenden, farblosen Spitzen bestehende Gebilde.

Verdünntes Ammoniak löst das Salz sofort völlig farblos auf. Nach Zusatz von etwas Kalilauge gibt diese Lösung mit Formalin Silberfällung, mit Tetraformal-trisazin beim Erwärmen einen prächtigen Silberspiegel, mit Wasserstoffsperoxyd unter schäumender Sauerstoffentwicklung hellgraues Silber. Jodkalium fällt gelbes Jodsilber, Blausäure und Essigsäure schlagen weißes Cyansilber nieder. Die Bindungsfestigkeit des Silbers an den Amidstickstoff ist also ähnlich wie bei den Ammoniak-silberkomplexen.

Das dis-auri-tris-amidosulfonsäure Kalium, Au<sub>2</sub>(NSO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub>, wird erhalten, indem man Amidosulfonsäure mit dem doppelten Volumen der zur Neutralisation erforderlichen 10-proz. Kalilauge löst und dann etwa die Hälfte der berechneten Menge Goldchlorid als konzentrierte Lösung einträgt. Das tief gelbrote Filtrat färbt sich bald rein gelb und scheidet im Vakuum über Schwefelsäure nach einigen Stunden ein gelbes Pulver ab, das aus kleinen, durchsichtigen, körnigen Kryställchen besteht.

0.3478 g Sbst.: 0.1729 g Gold, 0.1156 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Au<sub>2</sub>(NSO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub>. Ber. Au 49.67, K 14.77.  
Gef. » 49.68, » 14.91.

<sup>1)</sup> Dies ist wahrscheinlich die von Divers und Haga, Chem. N. 74, 277 [1896] beschriebene hellockergelbe, kolloidale Substanz.

Beim Erhitzen verpufft dieses Salz ziemlich kräftig und erinnert somit an das Knallgold,  $\text{AuN}_2\text{H}_9\text{O}_2$ , wobei unsere Analyse einwandfrei zeigt, daß die Goldstickstoffbindungen den explosiven Charakter tragen, ohne daß bei der Detonation eine Verbrennung stattfindet.

Verdünnte Salzsäure löst mit blaßgelber Färbung und läßt erst nach längerem Erhitzen mit Chlorbarium Bariumsulfat ausfallen, woraus folgt, daß ein echtes Amidosulfonat vorliegt.

In Wasser ist dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, in der Hitze leichter löslich. Die gelbe Lösung ändert ihre Farbe durch Zusatz von Kalilauge oder Ammoniak nicht und liefert mit Formalin oder noch besser mit Tetraformal-trisazin einen festhaftenden Goldspiegel. Wasserstoffsperoxyd wird lebhaft katalysiert unter gleichzeitiger Reduktion zu kolloidalem Gold, das lebhaft Farbenwechsel von gelbrot, braunrot und schließlich grünen Nuancen zeigt.

**222. Adolf Kaufmann und Louis G. Vallette:**  
**Über eine neue Darstellung von Cyclamin-Aldehyden und**  
**-Alkoholen.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 21. Mai 1912.)

Die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen in 2- und 4-Stellung zum Stickstoffatom im Pyridinringe ist durch ihre Kondensationsfähigkeit mit Carbonylsauerstoff seit langem experimentell begründet und die Entstehung der Phthalone<sup>1)</sup> und der Cyanine auf diese zurückgeführt worden<sup>1)</sup>. Weitere Beweise für die Beweglichkeit der Methylwasserstoffatome sind die Synthesen der Chinaldin- und Lepidin-oxalester durch Wilhelm Wislicenus und E. Kleisinger<sup>2)</sup>, ebenso wie die Untersuchungen von E. Vongerichten und Rotta<sup>3)</sup> über die Benzoylierungsprodukte der Chinaldin-isobase<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Jacobson und Reimer, B. **16**, 513, 1082, 2602 [1883]; M. C. Traube, B. **16**, 297, 878 [1883]; O. Wallach und M. Wüsten, B. **16**, 2057 [1883]; Einhorn, B. **18**, 3465 [1885]; Einhorn und Liebrecht, B. **20**, 1592 [1887]; v. Miller und Spady, B. **18**, 3402 [1885]; W. Königs, B. **32**, 223 [1899]; Eibner und Lange, A. **315**, 308.

<sup>2)</sup> B. **42**, 1140 [1909]; siehe auch B. **30**, 1479 [1897].

<sup>3)</sup> B. **44**, 1419 [1911].

<sup>4)</sup> und neuerdings M. Scholtz, Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf  $\alpha$ -Picolin, B. **45**, 734 [1912].