

setzt, als zur Überführung der Hauptmenge des basischen Magnesiumjodids in Lösung nötig war und auf diese Weise die geringe Menge zurückgebliebenen Magnesiummetalls nicht angegriffen werden konnte. Dann wurde die Flüssigkeit wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat sorgfältig destilliert und auf diese Weise in mehrere Fraktionen geteilt.

In der zwischen 70—100° übergangenen Fraktion ließ sich durch Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure, d. h. Überführung in *m*-Dinitroderivat (Schmp. gef. 89°) Benzol nachweisen. Die Verarbeitung der zwischen 220—270° übergangenen Fraktion (d. h. Krystallisieren aus Eisessig und nochmaliges Rektifizieren des löslicheren Bestandteiles) lieferte *p*-Jod-diphenyl (Schmp. 113°) und Diphenyl (Schmp. 69°).

Aus der nachgewiesenen Bildung von Benzol, Monojod-diphenyl und Diphenyl geht hervor, daß bei dijodierten aromatischen Kohlenwasserstoffen auch zwei Jodatome mit Magnesium in Reaktion eintreten können unter Bildung von Dimagnesiumderivaten. Die Reaktion gibt freilich zu großen Komplikationen Anlaß, wie aus den oben gegebenen Gleichungen ersichtlich ist.

Wir behalten uns vor, die »Grignardisierung« der aromatischen Polyhalogenderivate noch eingehender zu untersuchen.

Prag, Org. Lab. der k. k. böhm. Techn. Hochschule.

181. Fritz Sommer und Hans Georg Templin: Die Synthese der Hydroxylamin-isomonosulfosäure (Amidosulfopersäure). I.

(Eingegangen am 30. März 1914.)

Innerhalb der »Studien über das Hydrazin und seine anorganischen Derivate«¹⁾, speziell in der noch nicht abgeschlossenen und bisher unveröffentlichten Versuchsserie, die sich mit dem Aufbau höherer Stickstoffwasserstoffe der Ammoniak-Reihe beschäftigt, hatte sich zwecks Klärung eines bestimmten Reaktionsverlaufes die Notwendigkeit ergeben, die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Hydrazin und Hydroxylamin gesondert zu studieren. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß Chlorsulfonsäure zwar Hydrazinsalz bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreift, mit den Salzen des Hydroxylamins dagegen bereits in der Kälte in heftigster Weise reagiert. Wurde zum Beispiel das sorgfältig getrocknete Chlorid oder

¹⁾ Siehe F. Sommer, Z. a. Ch. 83, 119 [1913]; ibid. 86, 71 [1914].

Sulfat des Hydroxylamins mit Chlorsulfonsäure übergossen, so trat unter Aufschäumen und stürmischer Entwicklung von Salzsäure momentane Reaktion ein, die sich erst nach dem Zusatz von einem Mol Säure zu einem Mol des Chlorids bzw. einem halben Mol des Sulfates allmählich beruhigte und als Reaktionsprodukt eine zähe, breiige Masse hinterließ.

Alle Anzeichen deuteten darauf hin, daß hier eine Sulfurierung stattgefunden hatte, das Hydroxylamin also unter Berücksichtigung der angewandten Molekularverhältnisse wahrscheinlich in eine Hydroxylamin-monosulfosäure verwandelt war. Es wurde deshalb zunächst versucht, die mutmaßliche »Sulfosäure« unter Zuhilfenahme der bekannten reduzierenden Eigenschaften des Hydroxylamins als einfaches Hydroxylaminderivat zu identifizieren. Hierbei zeigte sich jedoch, daß die »Sulfosäure«, mit Fehlingscher Lösung erhitzt, erst nach längerem Kochen einen ganz geringen Niederschlag von Kupferoxydul absetzte, der seine Entstehung zweifellos Spuren von bei der Sulfurierung nicht umgesetztem Hydroxylaminsalz verdankte. Der »Sulfosäure« selbst kam unter diesen Bedingungen Reduktionsvermögen zweifellos nicht zu. Andererseits fanden wir überraschenderweise, daß die »Sulfosäure« aus Jodkalium in der Kälte große Mengen Jod abzuschcheiden imstande war. An Stelle der zunächst erwarteten reduzierenden Eigenschaften traten also solche von stark oxydierender Wirkung in Erscheinung. Reduktionsvermögen zeigte die »Sulfosäure«, wie weitere Versuche lehrten, erst, nachdem ihre angesäuerte, wäßrige Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt war. Ein derartig vorbehandeltes Präparat fällte momentan beim Anwärmen mit Fehlingscher Lösung gelbes Kupferhydroxydul und bewies damit wiederum seinen Zusammenhang mit dem Hydroxylamin.

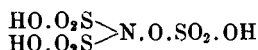
Bevor wir auf eine Erörterung der vorliegenden Verhältnisse eingehen, müssen wir kurz auf die Literatur der bekannten Hydroxylamin-sulfosäuren zu sprechen kommen.

Die drei einfachen Sulfosäuren des Hydroxylamins, die Mono-, Di- und die Trisulfosäure wurden bereits im Jahre 1845 von Fremy¹⁾ bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Sulfiten auf Nitrite in Form der Kaliumsalze erhalten und als Sulfazidinsäure, Sulfazotinsäure und Metasulfazilinsäure bezeichnet. Über die Konstitution dieser Verbindungen konnte Fremy naturgemäß in jener Zeit keine Angaben machen. Im Jahre 1887 zeigte Raschig²⁾ den engen Zusammenhang der Fremyschen Säuren mit dem Hydroxylamin, indem er in einer für die Hydroxylamin-Chemie höchst bedeutsamen Arbeit nachwies, daß die Fremysche Sulfazidin- und die Sulfazotinsäure in einfacher Weise als stickstoffs substituierte Hydroxylamin-mono- bzw. -disulfosäure aufzufassen war. Durch seine Beobachtung,

¹⁾ A. 56, 315 [1845].

²⁾ A. 241, 161 [1887].

daß die Hydroxylamin-sulfosäuren durch Hydrolyse einfache Salze des Hydroxylamins ergeben, schuf Raschig ein billiges Verfahren zur Synthese dieser so wichtigen Stickstoffbase. Die Zusammensetzung der Fremyschen Metasulfazilinsäure, deren Überführung in Hydroxylamin Raschig ebenfalls bereits gezeigt hatte, wurde erst viel später von Haga¹⁾ erkannt und festgestellt, daß in ihr auch der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch einen Sulforest ersetzt war, die Säure also als Hydroxylamin-trisulfosäure von der Formel:



aufgefaßt werden muß.

Im Jahre 1906 wurde fast gleichzeitig und unabhängig von einander die Chemie der Hydroxylamin-sulfosäuren durch Raschig²⁾ und Haga³⁾ in interessanter Weise erweitert. Von dem Gesichtspunkte ausgehend, daß die drei Sulfogruppen der Hydroxylamin-trisulfosäure nicht gleichwertig sind, mußte es möglich sein, durch Abspaltung einer stickstoffs substituierten Sulfogruppe zu einer der bisher bekannten Fremyschen Disulfosäure isomeren Säure von der Formel: $\begin{array}{c} \text{HO.O}_2\text{S} \\ \text{H} \end{array} \rangle \text{N.O.SO}_2.\text{OH}$ zu gelangen.

Die Darstellung von Salzen einer solchen Säure wurde nun in ganz ähnlicher Weise von Raschig und von Haga durchgeführt. Nach Raschig⁴⁾ scheidet sich das Kaliumsalz, $\begin{array}{c} \text{KO.O}_2\text{S} \\ \text{H} \end{array} \rangle \text{N.O.SO}_2.\text{OK}$, da es ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich ist, direkt in harten Krystallen ab, wenn man hydroxylamin-trisulfosaures Kalium in seinem doppelten Gewicht heißen Wassers löst, um die Spaltung einzuleiten, einige Tropfen Salzsäure hinzugibt und dann langsam erkalten läßt. Von dem gewöhnlichen Fremyschen disulfosauren Kalium unterscheidet es sich dadurch, daß es wasserfrei krystallisiert und in lauwarmer, wäßriger Lösung durch Bleisuperoxyd nicht gefärbt wird, während jenes bei gleicher Behandlung die schön violett gefärbte Lösung des nitrosodisulfosauren Kaliums, $\begin{array}{c} \text{KO.O}_2\text{S} \\ \text{KO.O}_2\text{S} \end{array} \rangle \text{N:O}$, liefert. Die Existenz einer Isomerie bei den Disulfonaten war also durch diese Arbeiten zweifellos festgestellt worden. Raschig bezeichnete die hier zugrunde liegende Säure als Hydroxylamin-isodisulfosäure, während Haga den Namen Hydroxylamin- α,β -disulfosäure wählte.

Der Gedanke lag nun nahe, von den Salzen der Hydroxylamin-isodisulfosäure ausgehend, durch Abspaltung der zweiten stickstoffs substituierten Sulfogruppe die Darstellung einer der Fremyschen Monosulfosäure isomeren Hydroxylamin-isomonosulfosäure zu versuchen. Während Haga hierbei zu dem Schluß kam, daß Salze einer solchen Säure, nach seiner Nomenklatur also die Hydroxylamin- α -monosulfonate, nicht existenzfähig zu sein scheinen, gingen Raschigs Beobachtungen nach dieser Richtung viel weiter. Wegen der Bedeutung seiner Versuche für die vorliegende Abhandlung wollen wir

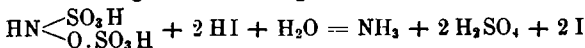
¹⁾ Soc. **85**, 78 [1904].

²⁾ B. **89**, 245 [1906].

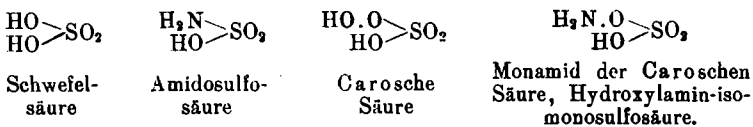
³⁾ Soc. **89**, 240 [1906].

⁴⁾ loc. cit.

seinen Bericht hierüber an dieser Stelle wiedergeben. Raschig schreibt bei seinen Betrachtungen über die Hydrolyse der Isodisulfonate¹⁾: »Es ist klar, daß bei dieser Spaltung nicht beide Sulfogruppen gleichzeitig das Molekül Isosalz verlassen, sondern eine nach der andren; es muß also als Zwischenprodukt eine Monosulfosäure des Hydroxylamins auftreten, und es entstand nun die Frage: Ist diese Monosulfosäure die bekannte Fremysche $\text{HO} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ oder die Isosäure $\text{H} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$? Direkt konnte diese Frage bisher nicht beantwortet werden, da es noch nicht gelang, der Abspaltung bei der ersten Sulfogruppe der Isodisulfosäure Halt zu gebieten und die Monosulfosäure oder ein Salz davon zu isolieren. Aber indirekt läßt sich beweisen, daß die intermediär entstehende Monosulfosäure nicht die gewöhnliche sein kann. Das Gemisch von Hydroxylamin-isodisulfosäure mit Salzsäure, in welchem sich dieser Spaltungsvorgang vollzieht, zeigt nämlich merkwürdig oxydierende Eigenschaften; es macht aus Jodkalium, namentlich wenn man erwärmt, Jod frei, wobei an Stelle von Hydroxylamin, welches man als Endprodukt der Hydrolyse erwarten sollte, Ammoniak entsteht. Wenn man es geschickt anfängt, kann man auf diese Weise 90% der Hydroxylamin-isodisulfosäure nach folgender Gleichung:



in Ammoniak, Schwefelsäure und Jod umsetzen. Ein solches Verhalten zeigt die bekannte Hydroxylamin-monosulfosäure nicht, und da es sich auch beim Hydroxylamin nicht findet, so muß man es wohl der intermediär entstehenden Hydroxylamin-isomonosulfosäure, $\text{H}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$, zur Last legen. Diese oxydierenden Eigenschaften erinnern nämlich ganz auffallend an die gewisser Superoxyde, wie des Wasserstoffsperoxyds und der Überschwefelsäure, oder der aus ihr hervorgehenden Caroschen Säure, welche alle unter gleichen Verhältnissen Jod aus Jodwasserstoff abscheiden. Und in der Tat ist ja die Hydroxylamin-isomonosulfosäure nichts andres als das Monamid der Caroschen Säure, wie aus nachstehenden Formelbildern hervorgeht:



Die Hydroxylamin-isodisulfosäure gibt also bei der Hydrolyse zunächst die an Stickstoff gebundene Sulfogruppe ab und läßt die *iso*-Monosulfosäure — identisch mit dem Amid der Caroschen Säure — entstehen. Und dieses Amid spaltet sich unter dem Einfluß von starker Salzsäure weiter in Hydroxylamin und Schwefelsäure. Ist aber Jodkalium anwesend, so spaltet es sich in Ammoniak und Carosche Säure, welche sich mit dem Jodwasserstoff in Jod und Schwefelsäure umsetzt.«

Nach diesen Auseinandersetzungen Raschigs war mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß die von ihm in Lösung ver-

¹⁾ loc. cit.

mutete *iso*-Monosulfosäure mit dem von uns durch direkte Sulfurierung des Hydroxylamins erhaltenen festen Produkt identisch war. Die charakteristischen Oxydationserscheinungen wiesen mit Nachdruck darauf hin. Es bestand deshalb zunächst die Aufgabe für uns, durch analytische Belege an einem möglichst reinen Präparat zu beweisen, daß unsere Sulfosäure in ihrer Zusammensetzung wirklich einer Hydroxylamin-monosulfosäure entsprach.

Das zur Analyse verwendete Präparat wurde auf folgende Weise gewonnen: 20 g (1 Mol) sorgfältig getrocknetes und fein pulverisiertes Hydroxylamin-hydrochlorid wurde in einer geräumigen, flachen Reibschale mit 50 g ($1\frac{1}{2}$ Mol) frisch destillierter Chlorsulfonsäure vorsichtig übergossen. Nachdem die Hauptmenge der Salzsäure entwichen war, wurde die breiige Masse, um möglichst alles Hydroxylaminsalz zur Reaktion zu bringen, mit dem Pistill kräftig durchgeknetet, hierauf mit stark gekühltem, wasserfreien Äther versetzt und nochmals unter Äther gut zerrieben. Die Reaktionsmasse wurde jetzt auf eine Nutsche gebracht und mit Äther gründlich ausgewaschen. Das in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltene, rein weiße, stark hygroskopische Produkt wurde hierauf mit kaltem Methylalkohol, in dem es leicht löslich ist, aufgenommen und durch Äther wieder ausgefällt. Diese letzte Operation wurde zweimal wiederholt und das erhaltene Produkt im Exsiccator aufbewahrt. Unter dem Mikroskop zeigte es deutlich mikrokristallinische Struktur.

Obgleich eine Lösung dieses Präparates in Wasser, mit Bariumchlorid versetzt, noch eine geringe Trübung von Bariumsulfat gab, benutzten wir es dennoch zur Analyse, weil sich durch besondere Versuche herausstellte, daß eine völlige Reinigung des Produkts mittels der Alkohol-Äther-Methode nur schwer zu erzielen ist. Die Fällung des Bariumsulfats rührte zweifellos von beigemengtem, bei der Sulfurierung gebildetem Hydroxylaminsulfat her, das zwar in reinem Alkohol sehr schwer, in sulfosäure-haltigem Alkohol dagegen erheblich löslich ist und durch den Äther gemeinsam mit der Sulfosäure wieder ausgefällt wird. Da jedoch der Gehalt an Hydroxylaminsalz in der Sulfosäure leicht zu bestimmen ist, so war die geringe Beimengung des Sulfates für die Analyse in keiner Weise störend.

Die Analyse der Sulfosäure konnte entsprechend ihrem eigenartigen Charakter in mannigfacher Weise durchgeführt werden. Es wurde zunächst der Stickstoff nach Dumas und ferner der Schwefel — nach vollständiger Hydrolyse der Sulfosäure durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure — als Bariumsulfat bestimmt. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

0.1740 g Sbst.: 19.8 ccm N (19° , 745 mm). — 0.1091 g Sbst.: 0.2220 g $BaSO_4$.

SO₂(OH).O.NH₂. Ber. N 12.33, S 28.36.

Gef. » 12.81, » 27.95.

Der etwas zu hohe Wert für Stickstoff und der zu niedrige für Schwefel ist durchaus erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Substanz in geringem Maße durch Hydroxylaminsulfat (N=17.05 und S=19.55) verunreinigt ist. Die Vermutung, daß sich wirklich eine Monosulfosäure gebildet hat, wurde also durch die sonst recht gut stimmende Analyse bestätigt.

Die Säure mußte ferner in einfacher Weise acidimetrisch bestimmt werden können: 0.2126 g Substanz verbrauchten bei Anwendung von Methylorange als Indicator 18.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, woraus folgt, daß das Produkt 96.26% freie Säure enthielt. Andererseits ergab die Titration mit Phenolphthalein als Indicator, da hier 0.3765 g Substanz 33.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge verbrauchten, einen scheinbaren Gehalt von 101.2% freier Säure. Auch diese Tatsache findet ihre Erklärung in der Verunreinigung des Präparats durch Sulfat, da sich ja bekanntlich Hydroxylaminsalze neutral gegen Methylorange und sauer gegen Phenolphthalein verhalten. Mit Phenolphthalein war also die Sulfosäure gemeinsam mit dem Hydroxylaminsalz titriert worden, und da 164 g Sulfat 80 g NaOH, 113 g Sulfosäure aber nur 40 g NaOH entsprechen, mußte man unter diesen Umständen wirklich mehr als 101% freie Säure finden.

Als Persäure konnte die *iso*-Monosulfosäure des weiteren in einfacher Weise jodometrisch bestimmt werden. Zu einer konzentrierten, angesäuerten, jodat-freien Jodkalium-Lösung wurde eine abgewogene Menge der Substanz gegeben und ca. 10 Minuten stehen gelassen. Hierauf wurde das abgeschiedene Jod mittels Thiosulfats titriert.

0.1128 g Sbst. verbrauchten dabei 37.38 ccm Thiosulfat. Da 1 l der angewandten Thiosulfat-Lösung 6.279 g Jod entsprach, berechnet sich hieraus ein Gehalt an Persäure von 93.7%, die auf acidimetrischem Wege (Methylorange-Titration) ermittelte Säuremenge bestand also zu fast 97% aus Persäure.

Schließlich konnte die Zusammensetzung der *iso*-Säure noch durch eine Hydroxylamin-Bestimmung ermittelt werden.

Zu diesem Zweck wurde eine bestimmte Menge Substanz in ca. 50 ccm Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit 10 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Sandbade nahezu zum Sieden erhitzt. Die jetzt Hydroxylaminsalz enthaltende Lösung wurde in der Weise, wie Raschig¹⁾ es vorschreibt, mit 10 ccm einer kalt gesättigten Eisenammoniakalaun-Lösung, sowie weiteren 10 ccm verdünnter 20-prozentiger Schwefelsäure versetzt und

¹⁾ A. 241, 188 [1887].

10 Minuten aufgekocht. Hierauf wurde nach dem Verdünnen mit ausgekochtem Wasser das gebildete Ferrosalz mittels Permanganats bestimmt. Die Methode liefert, in dieser Weise ausgeführt, wie Versuche mit reinem Hydroxylaminsalz zeigten, ausgezeichnete Werte.

Bei der Titration der *iso*-Säure verbrauchten 0.1172 g Substanz 21.3 ccm Permanganat-Lösung (1 l = 3.138 g KMnO_4). Daraus berechnet sich ein Gehalt an NH_2OH von 29.80 %, während die Sulfosäure einen solchen von 29.2% erfordert. Der etwas zu hohe Wert rührt auch hier wiederum von der Verunreinigung der Substanz an Hydroxylaminsulfat her, das einen höheren NH_2OH -Gehalt besitzt.

Man sieht, die Analyse der »Sulfosäure« bestätigte in eindeutiger Weise, daß das Sulfurierungsprodukt des Hydroxylamins tatsächlich eine Hydroxylamin-monosulfosäure mit den Eigenschaften einer Persäure war. Es mußte sich also zweifellos um die Verbindung der Zusammensetzung: $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O.NH}_2 \end{matrix}$ handeln, welche Raschig als Monamid der Caroschen Säure bezeichnet hat.

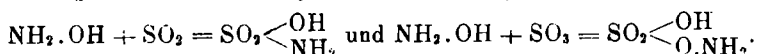
Uns scheint diese Bezeichnungsweise nicht ganz korrekt zu sein. Die Konstitution der Caroschen Säure ist in den letzten Jahren einwandfrei festgelegt worden. Es zeigte sich, daß die Baeyer-Villigersche Formel H_2SO_5 bzw. $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O.OH} \end{matrix}$ zu Recht besteht, daß die Säure einbasisch ist, und daß mit größter Wahrscheinlichkeit ihre einfachen Salze nach dem Schema $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OMe}^I \\ \diagdown \\ \text{O.OH} \end{matrix}$ aufgebaut sind, während der O.OH-Gruppe acide Eigenschaften kaum zukommen. Demnach müßte ein einfaches Amid der Caroschen Säure die Konstitution: $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O.OH} \end{matrix}$ besitzen, eine Formel, die zweifellos für die vorliegende Verbindung wegen ihres Zusammenhanges mit dem Hydroxylamin nicht in Betracht kommt. Wir glauben deshalb, die Hydroxylaminisomonosulfosäure besser als Amido-sulfopersäure bezeichnen zu können, indem wir die von Willstätter und Hauenstein¹⁾ für die Carosche Säure vorgeschlagene einfache Bezeichnung »Sulfopersäure« auch hier zugrunde legen.

Der Bildungsmechanismus der Amidosulfopersäure ist infolge ihrer einfachen Synthese durchsichtig und klar, umsomehr als die anorganische Literatur bereits analoge Beispiele kennt. Es handelt sich hier um einen ganz ähnlichen Kondensationsvorgang, wie ihn bereits Raschig²⁾ in seiner mehrfach erwähnten Hydroxylamin-Arbeit beschrieben hat. Raschig gelang es, durch einfaches Einleiten von schwefliger Säure in eine wäßrige Hydroxylaminsalz-Lösung, die

¹⁾ B. 42, 1839—1850 [1909].

²⁾ l. c.

Amidosulfosäure darzustellen. Ganz analog muß sich also bei Anwendung von Schwefeltrioxyd die Amidosulfopersäure bilden:



Tatsächlich gelingt es auch, bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Hydroxylamin-Salz die Bildung von Amidosulfopersäure nachzuweisen.

Dieser Vorgang läßt sich als hübsches Vorlesungsexperiment in wenigen Minuten zeigen. Man übergießt getrocknetes Hydroxylaminsulfat mit 20-prozentiger rauchender Schwefelsäure, erwärmt schwach, bis Lösung eingetreten ist, und gießt nun das Reaktionsprodukt auf Eis. Setzt man hierauf Jodkalium-Lösung hinzu, so findet sofort reichliche Jodabscheidung statt. Durch einfache Sulfurierung ist es also gelungen, das als starkes Reduktionsmittel bekannte Hydroxylamin, dessen oxydierende Eigenschaften nur unter bestimmten Bedingungen und bei speziellen Reaktionen in Erscheinung treten¹⁾, in ein starkes Oxydationsmittel zu verwandeln. Zur Darstellung des festen Produkts läßt sich die Sulfurierung des Hydroxylamins, wie auch anfangs auseinandergesetzt worden ist, in zweckmäßiger Weise mit der leicht zu handhabenden Chlorsulfonsäure durchführen, da sodann bei Anwendung von Hydroxylamin-hydrochlorid neben dem Reaktionsprodukt nur gasförmige Stoffe (Salzsäuregas) auftreten.

Ein andres Beispiel für eine der Amidosulfopersäure-Bildung analoge Kondensation ist die Bildung der Caroschen Säure selbst. Durch die Arbeiten von Ahrle²⁾, ferner d'Ans und Friedrich³⁾ wissen wir heute, daß man am elegantesten zu der reinen Caroschen Säure gelangt, wenn man direkt Schwefeltrioxyd bezw. Chlorsulfonsäure mit 100-prozentigem Wasserstoffsperoxyd kondensiert. Diese unserer Synthese völlig analoge Kondensation weist mit Nachdruck auf die nahe Verwandtschaft des Hydroxylamins mit dem Wasserstoffsperoxyd hin, die ja des öfteren ausgesprochen ist und ihren Ausdruck in der Auffassung des Hydroxylamins als Amid des Wasserstoffsperoxyds findet.

Die Synthese der Amidosulfopersäure schließt also eine »Aktivierung« des Hydroxylamins in sich, da ja in der Sulfosäure der im Hydroxylamin latente Superoxyd-Charakter deutlich zutage getreten ist.

Wir sind noch damit beschäftigt, in eingehender Weise die Eigenschaften der Amidosulfopersäure zu untersuchen, ihre Salzbildung,

¹⁾ Vgl. z. B. Haber, B. 29, 2444 [1896] und Biltz, B. 29, 2080 [1896].

²⁾ J. pr. [2] 79, 129; Z. Ang. 22, 1713—1715.

³⁾ B. 43, 1880—1882 [1910]. Siehe auch D. R.-P. Nr. 228665 [1910].

die Zersetzungsbedingungen, ihre möglichen Umlagerungen usw. gründlich zu studieren, und enthalten uns daher, bevor die Arbeiten zum Abschluß gelangt sind, einer bestimmten Meinung, ob sich bei den Oxydationswirkungen, wie Raschig annimmt, intermediär freie Carosche Säure bildet.

Weiterhin beabsichtigen wir zu untersuchen, ob die Amidosulfo-persäure als Hydroxylamin-Derivat mit Aldehyden und Ketonen gut definierte Kondensationsprodukte bilden kann, und ob ferner andre charakteristische Wasserstoffsperoxyd-Kondensationen unter Anwendung von Hydroxylamin auszuführen sind.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laborat., 25. März 1914.

182. A. Windaus und C. Resau: Oxydationsversuche mit Cholesten (Über Cholesterin XVIII).

[Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie in Innsbruck.]

(Eingegangen am 8. April 1914.)

Aus dem Cholesterin haben Mauthner und Suida¹⁾ den entsprechenden Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{46}$, das Cholesten, bereitet. Mit diesem Stoff haben wir einige Oxydationsversuche vorgenommen, über die wir kurz berichten wollen:

20 g Cholesten in 200 ccm Benzol wurden mit einer Lösung von 68 g Kaliumpermanganat und 30 g konzentrierter Schwefelsäure in 1700 ccm Wasser 16 Stunden geschüttelt. Nach Zersetzung des Braunsteins durch Schwefeldioxyd wurden die gebildeten Oxydationsprodukte in Äther aufgenommen und in der üblichen Weise in eine neutrale und eine saure Fraktion zerlegt.

Neutraler Anteil: Beim Eindunsten der Äther-Benzollösung schieden sich allmählich Krystalle ab, die mit gekühltem Petroläther verrieben und abgesaugt wurden; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bilden sie derbe Krystallaggregate, die nach dem Trocknen scharf bei 135° schmelzen. Ausbeute 4 g.

4.258 mg Sbst.: 12.58 mg CO_2 , 4.34 mg H_2O ²⁾.

$C_{26}H_{42}O_2$. Ber. C 80.76, H 10.95.

Gef. » 80.58, » 11.40.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.1259 g Sbst.: 10.17 g Benzol, 0.161° Erniedrigung. — 0.2039 g Sbst.: 10.17 g Benzol, 0.256° Erniedrigung.

$C_{26}H_{42}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 386. Gef. 385, 392.

¹⁾ M. 15, 87 [1894].

²⁾ Mikroanalyse nach Pregl.