

löslich, mit Bicarbonat hellrote Prismen abschieden. Es handelte sich offenbar um ein durch Verseifung entstandenes Acetat. Das alkoholische Filtrat gab, mit Wasser verdünnt, deshalb nur wenig der gelben unveränderten Prismen:

$C_{25}H_{25}O_8N_3$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.76.

Rote Krystalle wurden gleich erhalten (zu 50 %), als die gelben in einer Mischung von 150 R.-Tln. Alkohol und 50 Tln. Wasser gekocht wurden. Schon in der Hitze fielen Tetra- oder Oktaeder aus. Sie waren in Wasser nicht, in sehr verdünnten Säuren gelb löslich.

Sie verloren bei 100° im Vakuum 5.02 und 4.98 %.

6.28 mg wasserfr. Sbst.: 0.533 ccm N (28°, 755 mm, 50-proz. KOH). —
0.116 g wasserfr. Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 776 mm, H₂O).

$C_{23}H_{23}O_7N_3$ (453). Ber. C 60.93, H 5.08, N 9.27.

Gef. » 61.22, » 5.60, » 9.56, 9.48.

Der Körper verfärbt sich von 230° an. Mit Laugen oder Bromwasserstoffsäure wird er violett. Sulfat und Hydrochlorid sind schwer löslich und krystallisieren in Prismen, das Hydrobromid in Blättchen.

93. Hugo Weil und E. Moser: Über die Einwirkung von Natriumbisulfid auf Nitroverbindungen der Benzol-Reihe¹⁾.

[Mitteilung aus d. Chem. Laboratorium Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 30. Januar 1922.)

Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe sind bisher nur auf Umwegen erhalten worden²⁾. Nur Smit³⁾ gibt an, daß er durch Reduktion von Nitro-benzol mit schwefligsaurem Ammonium phenylsulfanilsaures Ammonium erhielt, das nach der von ihm aufgestellten Formulierung identisch ist mit phenyl-sulfaminsaurem Ammonium. Die Ausbeute war aber so gering, daß er für eine Analyse die aus dreimal 60 g Nitro-benzol gewonnenen Produkte vereinigen mußte.

Demgegenüber hat der eine von uns gefunden⁴⁾, daß die Sulfaminsäuren in einer ganzen Anzahl von Fällen, vielleicht sogar immer, die primären Reduktionsprodukte von Nitroverbindungen der Benzol-Reihe mit Bisulfiten sind.

¹⁾ Diese Arbeit wurde schon im Jahre 1908 ausgeführt. Seitdem ist das Studium dieser Vorgänge durch weitere Arbeiten in meinem Laboratorium zu einem gewissen Abschluß gebracht worden. H. Weil.

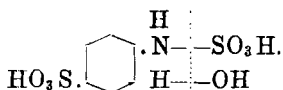
²⁾ B. 8, 1442 [1875].

³⁾ B. 23, 1636 [1890]; 28, 3162 [1895]; 30, 654 [1897]; 31, 984, 1234 [1898].

⁴⁾ D. R. P. 151 134.

So geben Nitro-benzol, seine Homologen und Halogensubstitutionsprodukte, ferner Phenol-äther und die *p*-Nitro-benzoesäure bei der genannten Reaktion Sulfaminsäuren.

Daneben lassen sich in untergeordneter Menge Sulfonsäuren gewinnen, die aber in der Reduktionsflüssigkeit nicht als solche vorgebildet sind; denn sie lassen sich weder direkt, als solche, durch Zusatz von verdünnten kalten Säuren, noch in Form ihrer Salze durch Alkali und Kochsalz fällen. Erst nach dem Verkochen der Reaktionsflüssigkeit mit Mineralsäuren lassen sie sich leicht in einer der beiden Formen abscheiden. Dabei findet nicht etwa eine Abwanderung einer Sulfogruppe aus der Aminogruppe in den Kern bei einem allenfalls noch in Lösung verbliebenen Anteil von Sulfaminsäure statt; denn man kann die isolierten Sulfaminsäuren auf die angegebene Art nicht in Sulfonsäuren überführen. Es ist vielmehr zu vermuten, daß sie aus Sulfo-sulfaminsäuren von großer Wasserlöslichkeit durch Abspaltung der *N*-ständigen Sulfogruppe entstehen¹⁾:



Das Verhältnis der Sulfonsäure-Menge zu der der Sulfaminsäure ist stets das gleiche, und zwar beim *p*-Nitro-toluol etwa 75 % sulfaminsaures Salz, beim *o*-Nitro-toluol etwa 60 % und beim Nitro-benzol etwa 45 %. Das Übrige konnte in den ersten beiden Fällen als Sulfonsäure gewonnen werden, nur beim Nitro-benzol entstehen noch andere Substanzen von großer Wasserlöslichkeit. Die hier isolierbare Sulfonsäure ist *p*-Sulfanilsäure.

In der Literatur ist bis jetzt ausschließlich die Entstehung von Sulfonsäuren bei der Einwirkung von Sulfiten auf Nitroverbindungen beschrieben²⁾. Aber in allen diesen Fällen ist das Auftreten derselben erst nach dem Verkochen der Reduktionsflüssigkeit mit Salzsäure beobachtet worden. Wir können diesen Beobachtungen zwei neue hinzufügen: *o*- und *p*-Nitro-phenol lassen nach dem Kochen mit Bisulfit keine Sulfaminsäure abscheiden, geben aber nach dem Verkochen mit Säuren eine Abscheidung der Sulfonsäuren. Daß primär Sulfaminsäuren in der Flüssigkeit vorhanden waren, kann man leicht daran erkennen, wenn man einen Teil der Reduktionsflüssigkeit mit einem Überschuß von Chlorbarium versetzt. Es scheidet sich zunächst die aus dem Sulfit entstandene, zusammen mit der schon vor-

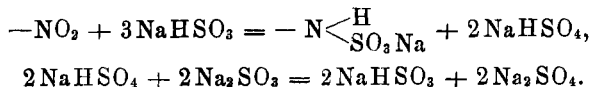
¹⁾ Die Isolierung einer solchen Sulfo-sulfaminsäure ist in einer folgenden Arbeit von H. Weil und Paul Wassermann beschrieben.

²⁾ D. R. P. 86097, 109487, 123115.

her in jedem käuflichen Sulfit enthaltenen Schwefelsäure aus. Das Filtrat dieses Chlorbarium-Niederschlags wird nun mit verd. Salzsäure angesäuert und zum Kochen erhitzt, wobei nach ganz kurzer Zeit die nun abgespaltene *N*-ständige Sulfogruppe als Bariumsulfat in Erscheinung tritt.

In dem Falle D. R. P. 109487 ist die Hauptreaktion, d. i. die Bildung der Sulfaminsäure, offenbar übersehen worden.

Zur Reduktion der Sulfogruppe würden 3 Mol. Bisulfit genügen, und in der Tat lassen sich mit dieser Menge die Reduktionen völlig zu Ende führen. Allein es entstehen unter diesen Verhältnissen stets Bisulfat bezw. Sulfat und freie Schwefelsäure, die die entstandenen Sulfaminsäuren spaltet unter Bildung schwefelsaurer Salze der zugrunde liegenden Basen. Man muß also diese Wirkung durch Zusatz von 2 weiteren Mol. Bisulfit oder eines Mol. neutralen Sulfits aufheben:



Im Gegensatz zu dieser großen Empfindlichkeit gegen Säuren steht eine auffallende Beständigkeit gegen Alkalien. Stundenlanges Kochen mit einer 50-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in einem kupfernen Kölbchen am Rückflußkühler lieferte das Ausgangsmaterial in der angewendeten Menge unverändert zurück.

Das Imid-Wasserstoffatom der Sulfaminsäuren ist durch die Methylgruppe leicht ersetzbar, hingegen gelingt es viel schwerer, die Äthylgruppe einzuführen. Ein Ersatz durch Säure-Reste ist nicht gelungen.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-sulfaminsaures Natrium.

25 g Nitro-benzol werden mit 150 ccm, d. i. 3 Mol. käufli. 40-proz. Bisulfit-Lösung übergossen, ein viertes Mol. Bisulfit (50 ccm) wird mit Natronlauge neutralisiert und gleichfalls zugegeben. Den Punkt der Neutralisation erkennt man leicht daran, daß die gelblich gefärbte Flüssigkeit völlig farblos wird. Nun wird das Ganze auf 2 l verdünnt und bis zum Verschwinden des Nitro-benzols etwa 3 Stdn. rückfließend gekocht. Wenn man die entstandene Lösung etwa zur Hälfte eindampft und dann abkühlt, so kann man den größten Teil des entstandenen Glaubersalzes abscheiden, derart, daß bei weiterem Einengen phenyl-sulfaminsaures Natrium krystallisiert, dessen Menge man durch Aussalzen noch vermehren kann. Man kann das Salz durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigen. Ver-

setzt man seine Lösung mit verd. Salzsäure und Chlorbarium in der Kälte, so bleibt sie klar. Beim Erhitzen dagegen tritt rasch die Spaltung in Anilinsalz und Schwefelsäure ein, welche letztere in Form eines Bariumsulfat-Niederschlags in Erscheinung tritt. Diese Reaktion ist typisch für alle Sulfaminsäuren.



Die Substanz gibt im Exsiccator ihr Krystallwasser äußerst langsam ab. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bemerkt man Anilingeruch, so daß die Wasserbestimmung, je nachdem man sie nach der einen oder anderen Methode ausführt, bis zu 1% nach oben oder unten von dem berechneten Wert abweichen kann.

Aus den Mutterlaugen des sulfaminsauren Salzes läßt sich nach dem Verkochen mit Säuren Anilin-*para*-sulfonsäure (nachgewiesen durch sukzessives Überführen in Diazosäure, Chlorbenzol-sulfonsäure und deren bei 143—144° schmelzendes Amid) isolieren.

p-Tolyl-sulfaminsaures Natrium: Aus 27 g *p*-Nitrotoluol wie im vorher beschriebenen Falle, nur krystallisiert hier beim Einengen das sulfaminsaure Salz vor dem Glaubersalz aus. Das Salz zeigte beim Erhitzen auf 50—60° keinen Gewichtsverlust.

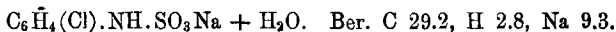


In gleicher Weise wird auch das *o*-tolyl-sulfaminsaure Natrium hergestellt.

Gef. Na 10.6.

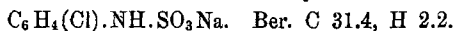
o-Chlorbenzol-sulfaminsaures Natrium: Aus 36 g *o*-Nitrochlorbenzol, wie bisher beschrieben. Beim Einengen krystallisiert zuerst Glaubersalz, dann das Sulfaminat. Umkrystallisieren aus Alkohol. Farblose Nadelchen.

Nach 5-tägigem Stehen im Exsiccator bis zur Gewichts-Konstanz wurden gefunden:



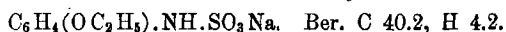
Gef. » 28.9, » 3.0, » 9.5.

p-Chlorbenzol-sulfaminsaures Natrium: Wie die *ortho*-Verbindung. Auch hier krystallisiert zuerst Glaubersalz aus, dann farblose Nadeln, die man aus Alkohol umkrystallisieren kann.



Gef. » 31.3, » 2.1.

p-Phenetol-sulfaminsaures Natrium: Wie die vorigen aus 33 g *p*-Nitrophenetol. Beim Einengen krystallisiert zuerst Glaubersalz, dann fast reines sulfaminsaures Salz in schmalen Prismen. Umkrystallisiert aus Alkohol. Ausbeute 60% d. Th.



Gef. » 40.2, » 4.4.

(Nach 6-tägigem Stehen im Exsiccator bis zur Gew.-Konstanz.)

o-Anisol-sulfaminsaures Natrium: Wie bisher aus 30 g *o*-Nitro-anisol. Ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiert daher erst aus, wenn der allergrößte Teil des Glaubersalzes vorher abgeschieden ist. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, krystallisiert aber aus der konz. Lösung beim starken Abkühlen.

$C_6H_4(OCH_3).NH.SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 33.3, H 4.4, Na 9.1.
Gef. » 33.6, » 4.7, » 9.1.

(Nach 6-tägigem Stehen im Exsiccator bis zur Gew.-Konstanz.)

Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei 60°. Zwischen 90° und 100° beträgt der Gewichtsverlust bei nicht zu langem Erhitzen 10.2%. Ber. für $1\frac{1}{2} H_2O$ 10.7%.

Bei längerem Erhitzen tritt jedoch Bildung von Anisidin-sulfat ein.

p-Sulfamin-benzoesaures Natrium: Wie vorher aus 33 g *p*-Nitro-benzoensäure. Erscheint nach der Glaubersalz-Krystallisation in schönen Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind. Man kann sie aber durch Umkrystallisieren aus Wasser völlig frei von Glaubersalz erhalten. Die völlig sulfat-freie Substanz gibt nach längerem Aufbewahren wieder Sulfat-Reaktion. Es ist dies so zu erklären, daß die Substanz, wie die Analyse ergeben hat, ein saures Salz ist, das auch auf Lackmus saure Reaktion zeigt. Diese genügt offenbar, um die Selbstzersetzung allmählich herbeizuführen.

$C_6H_4(CO_2H).NH.SO_3Na$. Ber. C 36.2, H 2.5.
Gef. » 35.0, » 2.6.

(Für die exsiccatorrockne Stbst.)

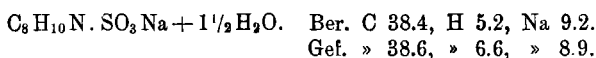
Einwirkung von Alkalien auf sulfaminsaure Salze.

3 g *p*-tolyl-sulfaminsaures Natrium wurden mit der 10-fachen Menge 50-proz. Kalilauge etwa 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und dann abfließend destilliert. Das Destillat enthielt auch nicht eine Spur *p*-Toluidin, und der Inhalt des kupfernen Kölbchens, in dem die Operation ausgeführt wurde, war zu einem Brei erstarrt, der aus unverändertem sulfaminsaurem Salz bestand. Auch schmelzendes Ätznatron ist bei einer Temperatur bis gegen 250° ohne Einwirkung auf das genannte Salz. Erst gegen 280° findet Zersetzung unter Bildung von *p*-Toluidin statt.

Ganz analog verhielt sich auch phenyl-sulfaminsaures Natrium. Hingegen destillierten beim Erhitzen von *p*-phenetol-sulfaminsaurem Natrium mit 50-proz. Ätzkali schon nach kurzer Zeit beträchtliche Mengen *p*-Phenetidin über.

Methylierung sulfaminsaurer Salze.

5 g *p*-tolyl-sulfaminsaures Natrium wurden mit 2 g festem Ätznatron zusammen in 100 ccm Wasser aufgelöst und in einer Schüttelflasche mit 5 g Dimethylsulfat etwa 1 Stde. durchgeschüttelt. Die klare Lösung wurde hierauf bei niederer Temperatur auf dem Wasserbade eingeeengt. Bei genügender Konzentration krystallisieren schöne Prismen, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Die Krystalle verändern sich nicht beim Liegen an der Luft, zersetzen sich aber schon bei mäßiger Wärme. Beim Erwärmen auf 60° tritt starker Geruch nach *N*-Methyl-*p*-toluidin auf, das durch Auflösen in Wasser und Versetzen mit Lauge abgeschieden werden kann. Es wurde in Form seines bei 83° schmelzenden Acetylderivates identifiziert.



(Nach eintägigem Stehen im Exsiccator.)

Bei längerem Stehen im Exsiccator verliert das Salz allmählich einen Teil seines Krystallwassers.

In ganz analoger Weise erfolgte die Methylierung des phenylsulfaminsauren Natriums. Das durch Säurespaltung entstehende *N*-Methyl-anilin wurde durch Überführung in seine bei 101—102° schmelzende Acetylverbindung erkannt.

Äthylierung von *p*-tolyl-sulfaminsaurem Natrium.

Diese ist nie vollständig gelungen; auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Diäthylsulfat läßt sich immer noch unverändertes Ausgangsmaterial nachweisen. 3 g sulfaminsaures Salz werden mit 4 g festem Ätznatron in 250 ccm Wasser gelöst und 15 g Diäthylsulfat allmählich in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln zugegeben, derart, daß das Ganze etwa 3 Tage in Anspruch nimmt. Es wird dann auf dem Wasserbade bei niederer Temperatur eingeeengt. Bei genügender Konzentration krystallisiert in der Kälte die äthylierte Substanz gemischt mit unverändertem Salz. Man löst in Alkohol und engt langsam ein, wobei zuerst Anteile nicht äthylierter Substanz auskrystallisieren, was man leicht daran erkennt, daß sie nach dem Zersetzen mit Säure und Zusatz von Alkali den charakteristischen Geruch des *p*-Toluidins zeigen. Erfolgt bei weiterem Einengen keine Krystallisation mehr, so fällt man mit Äther.

Nach eintägigem Stehen im Exsiccator bis zur Gew.-Konstanz ergab die Analyse:

