

Fluorcalcium im Sinne der letzten Gleichung vollständig zu zersetzen, so wird infolge der Fluorsulfonsäure-Bildung der quantitative Ablauf dieser Reaktion zunächst unmöglich. Zwar wird auch die Fluorsulfonsäure einen Teil des noch nicht umgesetzten Calciumfluorids zersetzen; diese Zersetzung kann sich bei den hier in Frage kommenden Mengenverhältnissen aber nicht auf die ganze Menge des restlichen Calciumfluorids erstrecken, eben weil die Fluorsulfonsäure zum Unterschiede von der in ihr latent gebundenen Schwefelsäure nur mit einem halben Molekül des Salzes zu reagieren vermag. Ein gewisser Anteil des Fluorids muß also zunächst unangegriffen bleiben.

Die hierdurch bewirkte Hemmung im Ablauf der Reaktion wird durch Erhitzen des Gemisches allmählich überwunden. Wie sich ergab, wird Fluorsulfonsäure in diesen Gemischen bei einer Temperatur von 100° alsbald vollständig zu Fluorwasserstoff und Schwefelsäure hydrolysiert, so daß nun auch der letzte Rest des Calciumfluorids zersetzt werden kann.

In der Zwischenbildung von Fluorsulfonsäure bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Flußspat ist jedenfalls zunächst die Ursache dafür zu erblicken, daß diese Reaktion nicht ebenso glatt verläuft wie die Umsetzung der konz. Schwefelsäure mit Chloriden, bei der die intermediäre Bildung von Chlor-sulfonsäure ausgeschlossen ist⁶⁾. Ob neben der Fluorsulfonsäure-Bildung noch andere Ursachen an dem langsamen Verlaufe der Umsetzung der Schwefelsäure mit Flußspat mitwirken, muß dahingestellt bleiben. Als solche kämen evtl. in Betracht die durch seine mineralische Natur vielleicht bedingte schwere Angreifbarkeit des Flußspats durch Reagenzien überhaupt, sowie ferner die Möglichkeit der Bildung schwer zersetzlicher, saurer oder gemischter Salze des Calciums, auf die oben schon kurz hingewiesen wurde.

Zu berücksichtigen ist natürlich von vornherein auch die Tatsache, daß der Fluorwasserstoff-Dampf bis +40° der Formel H_2F_2 entspricht, und daß im Zusammenhange damit der Siedepunkt des Fluorwasserstoffs höher liegt als derjenige des Chlorwasserstoffs und der anderen Halogenwasserstoffsäuren.

205. Wilhelm Traube, Herbert Zander und Hans Gaffron: Über Sulfamidsäure-ester und deren Umlagerung in betain-artige Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Mai 1924.)

Während ein Ester einer disubstituierten Sulfamidsäure, das dimethyl-sulfamidsäure Äthyl, $(CH_3)_2N.SO_2C_2H_5$, schon vor längerer Zeit von R. Behrend¹⁾ beschrieben wurde, sind weder Ester einer Monoalkyl-sulfamidsäure, noch Ester der Sulfamidsäure selbst bekannt geworden. Das dimethyl-sulfamidsäure Äthyl entsteht nach Behrend bei der Einwirkung des Dimethyl-sulfamidsäure-chlorids auf Natriumäthylat als ein Öl mit den charakteristischen Eigen-

⁶⁾ Bildung von Chlorsulfonsäure tritt bekanntlich erst ein, wenn die sich mit einem Chlorid umsetzende Schwefelsäure Anhydrid enthält.

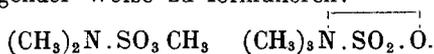
¹⁾ A. 222, 116 [1884].

schaften eines Säureesters, wie Mischbarkeit mit Äther und ähnlichen Solvenzien und andererseits Unlöslichkeit in Wasser.

Um den Methylester der Sulfamidsäure zu gewinnen, ließen wir Diazo-methan auf die Säure einwirken und erhielten dabei einen durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten, bei 239° schmelzenden, in Äther unlöslichen, in heißem Wasser dagegen leicht und mit neutraler Reaktion löslichen Körper, der der Analyse nach aber nicht das sulfamidsäure Methyl war, sondern eine Verbindung, welche sich durch Ersatz aller drei Wasserstoffatome der Sulfamidsäure durch Methylene gebildet hatte. Dieselbe Substanz entstand merkwürdigerweise auch, als wir Methyljodid auf trocknes Silbersulfamat einwirken ließen, und ebenso bildete sie sich bei der Umsetzung von monomethyl- oder dimethylsulfamidsäurem Silber mit Jodmethyl. Die Annahme, daß in der Verbindung der Methylester der Dimethyl-sulfamidsäure vorliege, war mit ihren Eigenschaften nicht zu vereinigen; denn diese wichen von denen ihres nächsten Homologen, eben des Behrend'schen dimethylsulfamidsäuren Äthyls, über dessen Natur als eines Sulfonsäureesters ein Zweifel nicht bestehen kann, total ab.

Zur Aufklärung der Sachlage stellten wir nunmehr nach dem Behrend'schen Verfahren durch Umsetzung des Chlorids der Dimethylsulfamidsäure mit Natriummethylat den wahren Methylester dieser Säure dar. Die gewonnene Verbindung — ein Isomeres natürlich der obigen, bei 239° schmelzenden Verbindung — stimmte in ihren Eigenschaften mit denen des Homologen Behrend'schen Esters durchaus überein, sie war wie dieser ein in Wasser unlösliches, mit Äther mischbares, nicht destillierbares Öl. Wie sich indessen bald zeigte, ist dieser echte Methylester eine sehr labile Substanz, die sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch in die isomere Verbindung verwandelt, die wir vorher aus Diazomethan und Sulfamidsäure, sowie durch Umsetzung von Silbersulfamat mit Methyljodid erhalten hatten.

Die Annahme drängte sich sofort auf, daß es sich hier um eine Isomerisierung ganz der gleichen Art handelt, wie bei der von Willstätter²⁾ beobachteten Umlagerung der Dialkylamino-fettsäureester in Betaine. Die Isomerisierung des dimethylsulfamidsäuren Methyls ist dementsprechend in folgender Weise zu formulieren:



An Stelle des letzteren Formelbildes kann nach den von Pfeiffer³⁾ entwickelten Anschauungen auch das folgende treten: $+\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}-$. Die hier angenommene Konstitution des Umlagerungsproduktes ergibt sich zwingend aus der Tatsache, daß es durch wäßrige Säuren sowie durch wäßrige Alkalien leicht quantitativ in Schwefelsäure und Trimethylamin gespalten wird. Diese leichte Spaltbarkeit auch durch Alkalien ist charakteristisch; sie hängt offenbar zusammen mit der Fünfwertigkeit des Stickstoffs in der Verbindung; denn die Sulfamidsäuren, die dreiwertigen Stickstoff enthalten, sind gegen Alkalien sehr beständig und werden nur durch Kochen mit Säuren mehr oder weniger leicht in Schwefelsäure und Amin gespalten. Durch die Fünfwertigkeit des Stickstoffs ist auch die

²⁾ B. 35, 584 [1902].

³⁾ B. 55, 1762 [1922].

neutrale Reaktion der Verbindung bedingt, die im Gegensatz steht zu dem stark sauren Charakter der Sulfamidsäuren mit dreiwertigem Stickstoff.

Bei der Durchsicht der Literatur ergab sich, daß ein Homologes der in Rede stehenden Verbindung zweifellos in einer vor längerer Zeit von Beilstein und Wiegand⁴⁾ durch Einwirkung von Schwefel-

trioxyd auf Triäthylamin gewonnenen Substanz, $N(C_2H_5)_3 \cdot SO_2 \cdot O$, vorliegt, die ebenfalls neutrale Reaktion zeigt und leicht wieder in Schwefelsäure und Triäthylamin gespalten werden kann. Beilstein und Wiegand bezeichneten die Verbindung als Anhydro-triäthyl-sulfamid-säure. Die von uns erhaltene wäre danach Anhydro-trimethyl-sulfamid-säure oder einfacher Trimethyl-sulfamid-säure zu benennen, letzteres entsprechend z. B. der Bezeichnung des Betains einfach als Trimethylglykokoll.

Die Umlagerung eines Dialkyl-sulfamid-säureesters in die isomere betain-artige Verbindung ist uns noch in einem zweiten Falle geglückt, nämlich bei dem Behrend'schen dimethyl-sulfamid-säuren Äthyl. Die Umlagerung geht hier aber langsamer und schwieriger von statten als bei der Trimethylverbindung, offenbar im Zusammenhang mit dem größeren Volumen des wandernden Alkyls.

Wie Methyljodid setzt sich auch Äthyljodid mit sulfamid-säurem Silber um, und zwar ebenfalls in der Weise, daß alle drei Wasserstoffatome der Säure durch Alkyl ersetzt werden; das ölige, in Äther lösliche, in Wasser unlösliche Reaktionsprodukt ist aber in diesem Falle ein echter Ester, nämlich das bereits von Willcox⁵⁾ nach der Behrend'schen Methode aus Diäthyl-sulfamid-säurechlorid dargestellte diäthyl-sulfamid-säure Äthyl, dessen Umlagerung in die oben erwähnte isomere Verbindung von Beilstein und Wiegand, die bei 91.5° schmilzt, uns nicht gelang.

Die Entstehung eines echten Sulfamid-säureesters auch bei der Umsetzung des sulfamid-säuren Silbers mit einem Alkyljodid gibt den Schlüssel zur Erklärung der auf den ersten Blick schwer verständlichen Entstehung der betain-artigen Trimethyl-sulfamid-säure bei der Umsetzung von Methyljodid mit Silbersulfamat. Auch in letzterem Falle wird als erstes Reaktionsprodukt ein echter Ester sich bilden, und zwar sulfamid-säures Methyl: $NH_2 \cdot SO_3 CH_3$.

Ein derartiger Ester, der gleich andern Sulfonsäureestern z. B. gleich den Dialkylsulfaten oder Arylsulfonsäureestern jedenfalls ein energisch wirkendes Alkylierungsmittel vorstellen dürfte, scheint aber infolge dieser letzteren Eigenschaft für sich auf die Dauer nicht existenzfähig zu sein. Wie die genannten Sulfonsäureester ihr Alkyl besonders leicht auf Aminogruppen übertragen, wird sich das Alkylierungsbestreben des Sulfamid-säureesters im vorliegenden Falle, in dem andere alkylierbare Verbindungen nicht zugegen sind, in einer intermolekularen Alkylierung der eigenen Aminogruppe äußern müssen, dergestalt, daß aus drei Mol. sulfamid-säurem Methyl einerseits zwei Mol. freie Sulfamid-säure, andererseits ein Mol. dimethylsulfamid-säures Methyl sich bilden: $3 NH_2 \cdot SO_3 CH_3 = 2 NH_2 \cdot SO_3 H + (CH_3)_2 N \cdot SO_3 CH_3$ (I). Der letztere Ester isomerisiert sich dann durch eine Umlagerung, die nach Will-

⁴⁾ B. 16, 1266 [1883].

⁵⁾ Am. 32, 446 [1904].

stätter als intramolekulare Alkylierung bezeichnet wird, zur Trimethyl-sulfamidsäure.

Die quantitative Aufarbeitung der Reaktionsprodukte aus Silbersulfamat und Methyljodid hat in der Tat in Übereinstimmung mit dieser Interpretation ergeben, daß die Trimethylverbindung gerade in einer Ausbeute von einem Drittel der Theorie entsteht, und daß zwei Drittel des Silbersulfamates als freie Sulfamidsäure zurückgewonnen werden. Das Silber ist im Reaktionsprodukt ausschließlich in Gestalt von Silberjodid enthalten.

Die Reaktion entspricht also der Bruttogleichung: $3 \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{Ag} + 3 \text{CH}_3 \text{J}$
 $\equiv \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} + 2 \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{H} + 3 \text{AgJ}$ (II).

Weniger Wahrscheinlichkeit als diese Interpretation der Umsetzung hat die Annahme für sich, daß in dem primär entstandenen sulfamidsauren Methyl die Methylgruppe innerhalb des Moleküls aus der Sulfogruppe an den Stickstoff wandert und die entstehende Methyl-sulfamidsäure darauf mit 1 Mol. Silbersulfamat sich umsetzt zu freier Sulfamidsäure und Silbermethylsulfamat. Dieses letztere könnte dann wieder mit Jodmethyl reagieren unter Bildung von methyl-sulfamidsaurem Methyl und dieser Ester sich wieder umlagern zur Dimethyl-sulfamidsäure, die dann ihrerseits auf Kosten des noch nicht angegriffenen Teiles des Silbersulfamates in ihr Silbersalz übergehen könnte. Das so entstandene dimethyl-sulfamidsaure Silber würde dann schließlich durch Methyljodid in dimethyl-sulfamidsaurem Methyl übergeführt werden können. Es erscheint kaum möglich, daß eine derartige Umsetzung fester Substanzen — einerseits Methyl- bzw. Dimethyl-sulfamidsäure, andererseits Silbersulfamat — ohne Gegenwart eines Lösungsmittels für wenigstens eine derselben in verhältnismäßig kurzer Zeit einen quantitativen Verlauf nehmen kann. Dieselben unwahrscheinlichen Reaktionsphasen müßte man, wie leicht einzusehen ist, auch annehmen, wenn man von der — übrigens durch nichts zu beweisenden — Voraussetzung ausginge, daß das Silbersalz der Sulfamidsäure eine anomale Konstitution besitzt, d. h. daß das Silber in ihm nicht in der Sulfogruppe sich befindet, sondern am Stickstoff haftet.

Wie weiter gefunden wurde, setzt sich Silbersulfamat auch mit Benzylchlorid um, doch verläuft die Reaktion sehr langsam und nicht vollständig. Als Hauptprodukt wurde Monobenzyl-sulfamidsäurebenzylester erhalten.

Der Verlauf der Umsetzung von Silbersulfamat mit Halogenalkylen wird, wie sich aus unseren Versuchen ergibt, weitgehend beeinflusst von der Schwere des in Frage kommenden Alkyls. Bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz erfolgt nach der intermolekularen Alkylierung des primären noch eine intramolekulare Alkylierung des sekundären Reaktionsproduktes: es entsteht eine Verbindung mit fünfwertigem Stickstoff. Bei Anwendung von Äthyljodid erfolgt lediglich die intermolekulare Alkylierung, die aber bis zum möglichen Endpunkt, dem diäthylsubstituierten Sulfamidsäureäthylester führt. Bei Verwendung eines Benzylhalogenids erfolgt auch intermolekulare Alkylierung des primären Reaktionsproduktes, aber nicht bis zum Endpunkt. Die Reaktion kommt zum Stillstand, sobald eine Benzylgruppe in die Aminogruppe des zunächst entstandenen sulfamidsauren Benzyls getreten ist. Vielleicht wird es möglich sein, bei Anwendung eines Halogenalkyls mit noch schwererem Alkyl das primäre Umsetzungsprodukt, d. h. einen Ester der Sulfamidsäure selbst zu fassen.

Beschreibung der Versuche.

Trimethyl-sulfamidsäure und Dimethyl-sulfamidsäure-methylester.

10 g sulfamidsaures Silber (1 Mol.) wurden mit 25 g Methyljodid (3—4 Mol.) — ein derartiger Überschuß von Halogenalkyl erwies sich als zweckmäßig — im verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis nach etwa 6 Stdn. die Umsetzung beendet war. Das vom unangegriffenen Methyljodid getrennte Reaktionsprodukt wurde darauf mehrere Male mit wenig heißem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten der wäßrigen Flüssigkeit schied sich die Hauptmenge der entstandenen Trimethyl-sulfamidsäure in oft mehrere Zentimeter langen Prismen ab. Das stark saure Filtrat wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat digeriert und die vom unzersetzten Carbonat getrennte Flüssigkeit zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand nahm Alkohol noch eine kleine Menge Trimethyl-sulfamidsäure auf. Als Gesamtausbeute an letzterer wurden 2.3 g erhalten, entspr. 93^o/₁₀₀ der nach der obigen Bruttogleichung II berechneten Menge. Der in Alkohol nicht lösliche Teil des Rückstandes war reines durch Analyse identifiziertes Bariumsulfamat. Seine Menge entsprach 3.17 g Sulfamidsäure, d. h. 97^o/₁₀₀ der Theorie, gleichfalls nach Gleichung II berechnet.

Die Trimethyl-sulfamidsäure schmilzt bei 239° und ist leicht löslich in heißem, viel schwerer in kaltem Wasser, ferner kaum löslich in Chloroform und unlöslich in Äther. Von heißem Alkohol wird sie leicht aufgenommen und scheidet sich beim raschen Abkühlen wieder aus; durch längeres Kochen mit Alkohol wird sie in äthylschwefelsaures Trimethylamin übergeführt, eine Zersetzung, die für Verbindungen dieser Art typisch ist.

Die Darstellung der Trimethylverbindung aus den Silbersalzen der Mono- bzw. Dimethyl-sulfamidsäure und Methyljodid ist analog der eben beschriebenen Gewinnung der Verbindung aus Silbersulfamat. Für die Darstellung mit Hilfe von Diazomethan wird fein gepulverte Sulfamidsäure in abgekühltes überschüssiges ätherisches Diazomethan eingetragen und das als Niederschlag sich ausscheidende Reaktionsprodukt aus Wasser umkrystallisiert.

0.1658 g Sbst.: 0.1567 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1343 g Sbst.: 0.2256 g Ba SO₄.

C₃H₃NSO₃. Ber. C 25.87, H 6.47, N 10.07, S 23.05. Gef. C 25.78, H 6.24, N 10.14, S 23.08.

Bei der Spaltung von 0.6019 g Trimethyl-sulfamidsäure beim Erhitzen mit wäßrigem Bariumhydroxyd wurden 1.0310 g Ba SO₄ und 0.2410 g N(CH₃)₃ erhalten, entsprechend 97 bzw. 95^o/₁₀₀ der Theorie.

Zur Darstellung von dimethyl-sulfamidsaurem Methyl wurde Dimethyl-sulfamidsäurechlorid mit der berechneten Menge Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung zusammengebracht und aus dem Gemisch nach mehreren Stunden der Alkohol durch gelindes Erhitzen im Vakuum entfernt. Den Rückstand behandelte man darauf zur Trennung des Esters vom Natriumchlorid mit Chloroform. Nach dem Verdampfen des letzteren verblieb der Ester als schwach gelblich gefärbtes, mit den gewöhnlichen organischen Solvenzien sich mischendes Öl.

0.1272 g Sbst.: 0.1162 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.0680 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 749 mm). — 0.2370 g Sbst.: 0.3935 g Ba SO₄.

C₃H₃NSO₃. Ber. C 25.87, H 6.47, N 10.07, S 23.05. Gef. C 24.90, H 6.54, N 10.66, S 22.86.

Die nicht ganz scharf stimmenden Analysenwerte sind durch einen geringen Chlorgehalt der Substanz bedingt, herrührend von nicht in Reaktion getretenem Säurechlorid. Auch wenn man von vornherein einen Überschuß von Natriummethylat anwandte, konnten bei gewöhnlicher Temperatur nicht die letzten Reste des Säurechlorids zur Reaktion gebracht werden; zu langes Digerieren oder Erhitzen verbot sich in Rücksicht darauf, daß sonst weitgehende Isomerisierung des Esters eingetreten sein würde.

Aus dem Öl des Esters scheiden sich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle der Trimethyl-sulfamidsäure aus. Bei 105° konnten 1.5 g Ester innerhalb von 20 Min. in die Säure umgelagert werden. Für die Isomerisierung größerer Mengen erwies sich eine Temperatur von etwa 85° am geeignetsten; die Reaktion nahm dann aber immerhin mehrere Stunden bis zum völligen Ablauf in Anspruch. Die durch Umkrystallisieren gereinigte Substanz erwies sich durch Schmelzpunkt und Analyse identisch mit der auf anderen Wegen bereiteten Trimethyl-sulfamidsäure.

Dimethyl-äthyl-sulfamidsäure.

Das nach Behrends Angaben dargestellte dimethyl-sulfamid-säure-Äthyl wurde, in Mengen von etwa 1 g, während 3—4 Stdn. auf einer Temperatur von 129—130° gehalten, wonach beim darauffolgenden Abkühlen das Öl zum größten Teile erstarrte. Man beließ darauf die Krystalle längere Zeit auf Ton im Exsiccator und reinigte sie durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Es resultierten lange Nadeln, die auch in heißem Alkohol leicht löslich waren, die sich aber kaum in Chloroform und Äther lösten. Sie schmolzen bei 133°.

0.1480 g Sbst.: 0.1710 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.2061 g Sbst.: 16.6 ccm N (21°, 748 mm).

C₄H₁₁NSO₃. Ber. C 31.40, H 7.25, N 9.10. Gef. C 31.52, H 7.42, N 9.13.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 3.8 g aus 6.2 g Ester.

Diäthyl-sulfamidsäures Äthyl aus Silbersulfamat und Äthyljodid.

Für die Umsetzung des Silbersulfamats mit Äthyljodid wurde ebenfalls ein großer Überschuß von Halogenalkyl verwandt. Die vollständige Umsetzung erforderte hier im Gegensatz zu der des Methyljodids einen reichlichen Tag. Der ölige Ester wurde dem Reaktionsprodukt nach Entfernung des überschüssigen Äthyljodids durch Chloroform entzogen. Dem zurückbleibenden Silberjodid waren erhebliche Mengen Sulfamidsäure beigemischt. Aus 5 g Silbersulfamat, die vollständig in Jodsilber übergegangen waren, wurden 1.2 g Ester und 1.4 g Sulfamidsäure erhalten, was für beide Substanzen ungefähr 80% der Ausbeuten entspricht, die sich sinngemäß nach Gleichung II berechnen.

0.1451 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 750 mm). — C₆H₁₅NSO₃. Ber. N 7.73. Gef. N 7.56.

Benzyl-sulfamidsäure-benzylester.

Man fügte zu einer Lösung von Benzylchlorid in der 4-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff die der Benzylverbindung äquivalente Menge Silbersulfamat und erhielt das Gemisch während mehrere Stunden in gelindem Sieden. Aus der von den festen Reaktionsprodukten getrennten Lösung schieden sich beim starken Abkühlen reichliche Mengen farbloser Krystallnadeln ab, und eine weitere Menge der gleichen Substanz ließ sich durch Auskochen des festen Reaktionsproduktes mit Alkohol gewinnen.

Zur Reinigung wurde die Substanz in heißem Alkohol gelöst; doch krystallisierte sie beim Erkalten aus demselben nur zu einem geringen Teile wieder aus. Die

Hauptmenge erhielt man durch allmähliches, sehr vorsichtiges Zugeben von Wasser zu der alkohol. Lösung. Die Verbindung schied sich hierbei, zumal wenn die Gefäßwandungen fortdauernd mit dem Glasstabe gerieben wurden, krystallinisch ab; zu rasches Zugeben von Wasser fällte den Ester als Öl, das nur schwierig wieder zum Krystallisieren zu bringen war.

Die Krystalle der reinen Verbindung schmolzen bei raschem Erhitzen bei 90°. Der gleiche Ester wurde erhalten auch durch tagelanges Schütteln einer Chloroform-Lösung von Benzylchlorid mit Silbersulfamat. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform usw.; in Wasser ist sie auch bei Siedehitze kaum löslich. Alkalien verseifen sie zu Benzyl-sulfamidsäure.

0.1588 g Sbst.: 0.3547 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.2894 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1868 g Sbst.: 0.1555 g Ba SO₄.

C₁₄H₁₃NSO₃. Ber. C 60.68, H 5.46, N 5.06, S 11.56. Gef. C 60.94, H 5.65, N 5.10, S 11.43.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergibt sich, warum die in der Literatur an mehreren Stellen beschriebenen Versuche zur Darstellung des sulfamidsauren Methyls und Äthyls erfolglos bleiben mußten. Einmal sind Ester der Sulfamidsäure mit kohlenstoffarmen Radikalen offenbar überhaupt nicht existenzfähig. Daß die an ihrer Stelle entstehenden Reaktionsprodukte früher nicht gefaßt wurden, rührt andererseits daher, daß diese Verbindungen gerade durch Alkohole, die bei den Versuchen zu ihrer Isolierung immer benutzt wurden, leicht zersetzt werden.

206. K. v. Auwers: Zur Frage nach der Valenz-Beanspruchung organischer Radikale.

(Eingegangen am 6. Mai 1924.)

Nach verschiedenen Methoden hat man in neuerer Zeit die relative Valenz-Beanspruchung organischer Radikale zu ermitteln gesucht¹⁾. Zum Teil hat man dabei die ungleiche Haftfestigkeit der einzelnen Radikale als Maß ihres Affinitäts-Verbrauches angesehen, wie es besonders v. Braun bei seinen systematischen Untersuchungen über diesen Gegenstand getan hat. In Verfolgung dieses Gedankens hat sich kürzlich Schönberg²⁾ bemüht, den Einfluß von Substituenten auf die Haftfestigkeit des Phenyls exakt zu bestimmen, und hat gefunden, daß sie durch Halogene geschwächt, durch Methoxyl und die Dimethylamino-Gruppe dagegen verstärkt wird.

Beobachtungen, die in das gleiche Gebiet fallen, sind in großer Zahl bei den ausgedehnten Untersuchungen von Zincke und mir über gewisse Phenol-haloide und verwandte Verbindungen, die der Kürze halber im folgenden gelegentlich unter der früher vorgeschlagenen Bezeichnung »Pseudophenole« zusammengefaßt werden sollen, gemacht worden. Es stellte sich nämlich heraus, daß die an sich schon lose Bindung des Halogens in den Benzylhaloiden durch den Eintritt eines Hydroxyls in *ortho*- oder *para*-Stellung außerordentlich gelockert wird; denn Phenole vom Typus I und II, wo X zunächst ein Halogen bedeuten soll, tauschen fast stets schon

¹⁾ vergl. z. B. Meerwein, A. 419, 121 [1919]; v. Braun, B. 56, 2165 [1923] — dort auch weitere Literaturangaben —; A. 436, 299 [1924]; Skraup, A. 419, 1 [1919]; Steinkopf, B. 55, 2597 [1922]; Auwers und Wegener, J. pr. [2] 106, 226 [1923].

²⁾ A. 436, 205 [1924].