

5 ccm zur Analyse verwandt. Es wurden für die Titration des Gesamt- bzw. des kaustischen Alkalis 27.0 bzw. 13.8 ccm $n/_{10}$ -HCl verbraucht, entsprechend 0.0659 g freiem Alkali und 0.1373 g Carbonat. Hieraus berechnet sich, daß in 1 ccm der Versuchs-Lösung der Gehalt an CO_2 auf 0.0725 g gestiegen war.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der wir für die uns zur Verfügung gestellten Mittel zu großem Danke verpflichtet sind.

126. Paul Baumgarten: Zur Kenntnis der Amino-sulfonsäure und ihrer trisubstituierten Derivate.

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

(Eingegangen am 2. Februar 1929.)

Unter trisubstituierten Sulfamidsäuren sind jene Derivate der Amino-sulfonsäure zu verstehen, welche sich von einer als inneres Ammoniumsalz

gemäß der Formel $\text{H}_3\text{N}^+\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}$ aufzufassenden Amino-sulfonsäure ableiten, derart daß organische Radikale die Stelle der drei an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome einnehmen. Sie haben also die allgemeine Formel:

$(\text{R})(\text{R}')(\text{R}'')\text{N}^+\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}$. Für diese Schreibweise kann auch nach dem von Küster¹⁾ für Methyloange gegebenen Beispiel und nach den von Pfeiffer²⁾ für die Amino-carbonsäuren und Betaine entwickelten Anschauungen eine andere, mit koordinativ vierwertigem Stickstoff treten, nämlich: $\overset{+}{\text{N}}(\text{R})(\text{R}')(\text{R}'')$

$\text{SO}_2\cdot\text{O}$, für welche Art von Ionen Küster bekanntlich den Namen Zwitter-Ionen vorgeschlagen hat. Selbstverständlich sind auch diejenigen am Stickstoff völlig substituierten Sulfamidsäuren, deren Stickstoffatom seinerseits Glied eines organischen Ringsystems ist, der Klasse der trisubstituierten Sulfamidsäuren zuzurechnen. Ihr wichtigster Vertreter ist die den Pyridin-Ring enthaltende Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\overset{+}{\text{N}}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}$, die *N*-Pyridinium-sulfonsäure³⁾.

Die trisubstituierten Sulfamidsäuren, von denen man einzelne Vertreter bereits seit längerer Zeit kennt, sind auf den verschiedensten, voneinander unabhängigen Wegen zugänglich. Am durchsichtigsten ist die Darstellung aus einem tertiären Amin und Schwefeltrioxyd⁴⁾ oder einem Stoff, welcher Schwefeltrioxyd auf tertiäre Amine zu übertragen vermag, wie Chlor-sulfonsäure⁵⁾, deren Ester⁶⁾ oder auch Sulfurylchlorid bei nachfolgender Behandlung mit Wasser⁷⁾. Auch aus den Oxyden der tertiären Amine können die trisubstituierten Sulfamidsäuren unter bestimmten Bedingungen durch Umsetzung mit Schwefeldioxyd⁸⁾ dargestellt werden. Besonders kenn-

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **13**, 136 [1897].

²⁾ B. **55**, 1762 [1922]; vergl. auch Bredig, Ztschr. physikal. Chem. **13**, 323, Anmerk. [1894] und Winkelblech, Ztschr. physikal. Chem. **36**, 546 [1901].

³⁾ P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926].

⁴⁾ Beilstein und Wiegand, B. **16**, 1267 [1883].

⁵⁾ Willcox, Amer. chem. Journ. **32**, 446 [1904].

⁷⁾ P. Baumgarten, B. **60**, 1174 [1927].

⁸⁾ Auerbach und Wolfenstein, B. **32**, 2507 [1899]; Mamlock und Wolfenstein, B. **34**, 2499 [1901].

zeichnend ist die nach der Gleichung: $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{SO}_2.\text{OCH}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{N}^+.\text{SO}_2.\text{O}^-$ zu der Trimethyl-sulfamidssäure führende Isomerisierung des Dimethyl-sulfamidssäure-methylesters, welche von W. Traube, Zander und Gaffron⁹⁾, deren Nomenklatur-Vorschlag wir uns auch hier zu eigen machen, eingehend studiert worden ist.

Die trisubstituierten Sulfamidssäuren besitzen ein nicht unerhebliches praktisches und theoretisches Interesse. In praktischer Hinsicht haben sie sich — vor allen die *N*-Pyridinium-sulfonsäure — als ausgezeichnete und unter den verschiedensten Bedingungen verwertbare Sulfonierungsmittel¹⁰⁾ erwiesen, welche auch da ihre Dienste tun, wo die gebräuchlichen Sulfonierungsmittel versagen.

In theoretischer Beziehung interessieren sie besonders wegen der ihnen, den sulfonierten Ammoniumsalzen, zukommenden Eigenschaften. Sie können als quaternäre Ammoniumsalze, deren salzbildende Sulfogruppe gleichzeitig die Stelle eines Alkyls einnimmt, dem von Vorländer und Nolte¹¹⁾ isolierten Benzolsulfo-trimethyl-ammoniumchlorid der Formel $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{Cl}$ an die Seite gestellt werden und somit als eine weitere Stütze für die von den beiden Forschern geäußerte Ansicht dienen, daß die salzbildenden und wirklich basischen Eigenschaften des Ammoniums durch den Eintritt einer sogenannten negativen Gruppe, wie sie der Sulforest darstellt, nicht ersichtlich geschwächt werden.

Denn die trisubstituierten Sulfamidssäuren sind von mitunter beachtenswerter Beständigkeit. So lösen sie sich in Wasser, wenn auch schwer, mit neutraler Reaktion, ohne daß eine sofortige Hydrolyse eintritt. Ihre Beständigkeit gegen Wasser ist wechselnd. Je nach der Natur der am Stickstoff befindlichen Substituenten findet schneller oder langsamer eine hydrolytische Sprengung der Stickstoff-Schwefel-Bindung statt, so daß im Sinne der Gleichung: $\text{R}_3\text{N}^+.\text{SO}_2.\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} = (\text{R}_3\text{NH})(\text{O}.\text{SO}_2.\text{OH})$ die sauren Sulfate von trisubstituierten Ammoniumbasen entstehen. Während z. B. Trimethyl-sulfamidssäure ohne bemerkenswerte Zersetzung aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden kann, zersetzt sich die Dimethyl-phenyl-sulfamidssäure schon mit Wasser von Raum-Temperatur in kurzer Zeit. Die Hydrolysen-Geschwindigkeit kann direkt als ein Maß für die Beeinflussung der Haftfestigkeit von Stickstoff an Schwefel durch die verschiedenartigsten Radikale dienen.

Viel weniger beständig sind die trisubstituierten Sulfamidssäuren gegen Alkalien. Es findet hier offenbar als erste Reaktionsstufe die Bildung einer Ammoniumbase statt, wobei gleichzeitig die Sulfogruppe ihre Salznatur gegen das Metall der Base kehrt, so daß Produkte der Zusammensetzung $\text{R}_3\text{N}(\text{OH}).\text{SO}_2.\text{OME}$ entstehen. Dies zeigt die Einwirkung von Alkalilaugen auf *N*-Pyridinium-sulfonsäure¹²⁾, denn die hierbei stattfindende Aufspaltung des Pyridin-Ringes kann nur durch die Annahme eines Zwischenproduktes von einer der angenommenen entsprechenden Konstitution erklärt werden. Diese als erste Stufe auftretenden Stoffe sind aber sehr unbeständig und zerfallen sofort, falls andere Möglichkeiten wie

⁹⁾ B. 57, 1045 [1924]; vergl. auch M. Delépine und R. Demars, C. 1924, I 415.

¹⁰⁾ P. Baumgarten, B. 59, 1976 [1926].

¹¹⁾ B. 46, 3212 [1913].

¹²⁾ P. Baumgarten, B. 59, 1166 [1926].

bei der *N*-Pyridinium-sulfonsäure nicht gegeben sind, in tertiäre Amine und Sulfat.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der trisubstituierten Sulfamidsäuren gegen Säuren. Sie zeigen nämlich im Gegensatz zur unsubstituierten Sulfamidsäure basische Eigenschaften und bilden daher, ähnlich wie die Betaine der Amino-carbonsäuren, mit Säuren Salze. Dies erkennt man schon an ihrer Löslichkeit in konz. Säuren. Doch ist ihre Fähigkeit zur Komplexbildung ziemlich gering. Auf Zusatz von Wasser zur Auflösung in Säure tritt bereits Zerfall des Komplexes ein, und die substituierte Sulfamidsäure krystallisiert wieder aus.

So löst sich beispielsweise *N*-Pyridinium-sulfonsäure in konz. Schwefelsäure, 70-proz. Perchlorsäure, rauchender Salzsäure auf und fällt nach Zugabe von Eiswasser unverändert wieder aus. Da sie hierbei in reinsten, schön krystallisierter Form — glänzende, rhombische Plättchen — herauskommt, so stellt die Auflösung in Säure und Ausfällung mit Wasser ein Verfahren dar, reinste *N*-Pyridinium-sulfonsäure aus unreineren Produkten zu gewinnen.

Daß es sich bei der Lösung der trisubstituierten Sulfamidsäuren in Säuren tatsächlich um einen Vorgang von Salzbildung handelt, konnte durch die Isolierung eines Perchlorates der Trimethyl-sulfamidsäure bewiesen werden.

Diese Verbindung entsteht in einfacher Weise, indem man Trimethyl-sulfamidsäure (4.2 g) in der zur Lösung gerade hinreichenden Menge 70-proz. Perchlorsäure (8.5 g) löst und die Lösung im Vakuum (0.2 mm Hg) über Schwefelsäure einige Tage eindunsten läßt. Man erhält so große, farblose Krystalle, welche außerordentlich hygroskopisch sind, daher schnell auf eine ausgeglühte Tonplatte gebracht und auf dieser im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet werden müssen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}] \text{ClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, wie sich aus der Analyse der auf Ton getrockneten Substanz ergibt.

0.1913 g Sbst.: 0.1703 g BaSO_4 . — 0.2399 g Sbst.: 0.3939 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HClO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$, $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. S 12.44, HClO_4 39.00. Gef. S 12.23, HClO_4 39.98.

Die Substanz zerfließt an der Luft außerordentlich schnell, wobei sie sich unter Abscheidung von Trimethyl-sulfamidsäure zersetzt. Die gleiche Spaltung tritt beim direkten Zusammenbringen mit Wasser sofort ein.

Über die Salzbildung mit Säuren hinaus konnte die Fähigkeit der trisubstituierten Sulfamidsäuren zur Bildung von Komplexverbindungen noch durch die Darstellung eines Perjodides der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{SO}_3]_2$, KJ, $\text{J}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$, einer Verbindung vom Typus des Betain-perjodides, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, J, J_5^{13} , erwiesen werden.

Man versetzt eine heiße Lösung von 1 g Trimethyl-sulfamidsäure in 10 ccm Wasser mit 25 g einer vorgewärmten Jod-Jodkalium-Lösung (12.6 g KJ, 12.0 g J, 75 ccm H_2O). Daraus krystallisieren beim Abkühlen verfilzte, lange, schwarze, glänzende Nadeln, welche abgesaugt, mit Jod-Jodkalium-Lösung und mit wenig Wasser gewaschen und dann auf Ton an der Luft getrocknet werden. Die Substanz verliert beim Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Paraffin langsam an Gewicht (Jod-Verlust), bis sie nach etwa 7 Tagen konstant geworden ist. Dann entspricht sie erst der oben angegebenen Zusammensetzung.

¹³⁾ Stanek, C. 1912, III 704.

Zur Bestimmung des gesamten Jod-Gehaltes wurde das titrierbare Jod (J_5) mit schwefeliger Säure reduziert; zur Schwefel-Bestimmung wurde zuerst Jod durch Erhitzen der wäßrigen Lösung vertrieben, dann die Trimethyl-sulfamidssäure mit Ammoniak in amino-sulfonsaures Ammonium übergeführt und aus diesem nach Zugabe von Ammoniumnitrit SO_4'' als $BaSO_4$ gefällt.

0.2772 g Sbst.: 0.3460 g AgJ. — 0.1808 g Sbst.: 8.05 ccm $n/_{10}$ - $Na_2S_2O_3$. — 0.2299 g Sbst.: 0.1003 g $BaSO_4$. — 0.5036 g Sbst.: 0.0363 g K_2SO_4 .

$C_6H_{18}O_6N_2S_2$, KJ, $J_5 + 2H_2O$. Ber. J₆ 68.31, J₅ 56.92, S 5.75, K 3.51.
Gef. „ 67.47, „ 56.51, „ 5.99, „ 3.25.

Die Substanz ist in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen mit Wasser, wie auch beim Erhitzen für sich, zersetzt sie sich unter Abspaltung von Jod, welches fortsublimiert. Auch durch Jod lösende Mittel, wie Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und dergleichen, wird sie zersetzt, indem sie ihr titrierbares Jod leicht an diese Mittel abgibt.

Die eben beschriebenen Versuche zeigen uns zwar die prinzipielle Ge-
neignetheit der trisubstituierten Sulfamidssäuren zur Komplexbildung, be-
weisen aber auch durch die leichte Zersetzlichkeit der entstandenen Ver-
bindungen in die ursprünglichen Komponenten die Schwäche solcher Bin-
dungen.

Daher wird es verständlich, daß bei der Darstellung der trisubstituierten Sulfamidssäuren aus tertiären Aminen und Chlor-sulfonsäure oder deren Estern die primären Additionsprodukte $[R_3N.SO_3H]Cl$ bzw. $[R_3N.SO_3R']Cl$ nicht beständig sind, sondern sofort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, welcher vom überschüssigen Amin als Hydrochlorid gebunden wird, oder von Chloralkyl in die trisubstituierten Sulfamidssäuren übergehen¹⁴⁾.

Durch die Existenz von Derivaten der Amino-sulfonsäure, welche wie die trisubstituierten Sulfamidssäuren unbedingt betain-artig konstituiert sind, wird die Möglichkeit einer solchen Konstitution auch für die unsubstituierte Amino-sulfonsäure nahegelegt.

Für die Amino-sulfonsäure hat man allerdings bisher nur die Säure-
Formel $NH_2.SO_3H$ in Betracht gezogen, und zwar hauptsächlich wegen
der Eigenschaften ihrer wäßrigen Lösung. Zweifellos zeigt die in Wasser
gelöste Amino-sulfonsäure ein Verhalten, welches nur einer echten, starken
Säure zukommt. Dafür sprechen die Fähigkeit zur Salzbildung auch mit
schwachen Basen und die elektrolytische Leitfähigkeit¹⁵⁾. Diese läßt auf
eine Säure von der ungefähren Stärke der Jodsäure schließen.

¹⁴⁾ Neben dem oben gekennzeichneten Reaktionsverlauf findet übrigens bei Ver-
wendung von Chlor-sulfonsäure-estern in untergeordnetem Maße noch ein anderer
statt, welcher als eine Alkylierung zu betrachten ist. So konnte bei der Reaktion zwischen
Pyridin und Chlor-sulfonsäure-äthylester als Nebenprodukt *N*-Äthyl-pyridinium-
chlorid in Gestalt des Quecksilberchlorid-Doppelsalzes isoliert werden (B. 59, 1169 [1926]).
Die Bildung von *N*-Äthyl-pyridiniumchlorid ist aber nicht durch Vereinigung von Pyridin
mit dem bei der Reaktion entstandenen Chloräthyl zu erklären; denn dieses dürfte sich
unter den bei dem Versuch obwaltenden Bedingungen nicht mit Pyridin vereinigen.
Daher wird die einfache Annahme berechtigt sein, daß der Chlor-sulfonsäure-äthylester
auf Pyridin äthylierend einwirkt. Es bildet sich das Chlorsulfonat des Äthyl-pyridiniums,
das in wäßriger Lösung neben Äthyl-pyridinium-Kationen Sulfat- und Chlor-Anionen
liefert. Aus dieser Lösung läßt sich *N*-Äthyl-pyridiniumchlorid nach Ausfällen der Sulfat-
Ionen durch Bariumchlorid-Lösung mittels Quecksilberchlorids isolieren.

¹⁵⁾ Sakurai, Journ. chem. Soc. London 69, 1654 [1896]; Hantzsch und Stuer,
B. 38, 1031 [1905].

Andererseits zeigt die Amino-sulfonsäure Eigenschaften, welche sich ungezwungener mit einer betain-artigen Struktur vereinen lassen. Da sind in erster Linie die Eigenschaften anzuführen, welche sich auf den festen Zustand der Säure beziehen. Schon der hohe Schmelzpunkt der Amino-sulfonsäure ist ein Zeichen einer salzartigen Konstitution. Vergleicht man nämlich die Schmelzpunkte der Sulfonsäuren, welche durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der homöopolar gebauten Hydride der zweiten Periode des Periodischen Systems durch die Sulfogruppe entstehen, also die Schmelzpunkte der Fluor-sulfonsäure (bei -25° noch flüssig), der Schwefelsäure (10°), der Amino-sulfonsäure (206°) und der Methyl-sulfonsäure (sirupös) miteinander, so sieht man sofort den bedeutenden Unterschied zwischen der Amino-sulfonsäure und den anderen Sulfonsäuren. Man wird nicht fehlgehen, wenn man den anomal hohen Schmelzpunkt der Amino-sulfonsäure auf relativ große Gitterkräfte im Amino-sulfonsäure-Krystall zurückführt, auf Kräfte der Größenordnung, wie sie etwa im Krystall heteropolar gebauter Verbindungen mit Ionengitter anzutreffen sind. Den Charakter eines Ionengitters treffen wir im Falle der Amino-sulfonsäure aber nur bei einem Krystallgitter an, dessen Gitterpunkte durch die Zwitter-Ionen $\text{H}_3\text{N}^+\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}^-$, ihre ungleichnamigen Pole einander zukehrend, besetzt sind.

Auch die Tatsache, daß Amino-sulfonsäure im Gegensatz zu den anderen vergleichbaren Sulfonsäuren nicht hygroskopisch und in Wasser nicht in jedem Verhältnis lösbar ist, spricht zumindestens für eine von der anderen Sulfonsäuren abweichende Konstitution, für welche aber der ganzen Sachlage nach als wahrscheinlichste die betain-artige anzusehen ist. Im gleichen Sinne kann die Unlöslichkeit der Amino-sulfonsäure in organischen Lösungsmitteln gewertet werden.

Da, wie bereits erwähnt, die in Wasser gelöste Substanz die Eigenschaften einer starken Säure hat, so wird man annehmen müssen, daß mit dem Lösungsvorgang eine weitgehende hydrolytische Beeinflussung der Salzbindung verbunden ist, wie sie bei Salzen starker Säuren mit schwachen Basen üblich ist, etwa im Sinne des Schemas: $\text{NH}_3^+\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$. Die Sulfogruppe behält also hier trotz der Bindung an den Stickstoff des Ammoniaks ihren stark sauren Charakter bei, wie ja auch sonst die Sulfonsäuren die stärksten Säuren sind. Andererseits werden die aminischen Eigenschaften¹⁶⁾ des Ammoniaks bzw. des Stickstoffs durch den Einfluß der Sulfogruppe so geschwächt, daß eine Addition von Wasser nicht mehr stattfinden kann, und somit die freie Amino-sulfonsäure bzw. ihr Hydroxoniumsalz entsteht.

Mit diesem Verhalten steht auch die Tatsache in Einklang, daß die Amino-sulfonsäure aus ihrer wäßrigen Lösung durch Säuren, wie Perchlorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure usw., krystallinisch ausgeschieden werden kann. Durch die Zugabe von Säure wird die hydrolysierende Wirkung zurückgedrängt, die in hoher Konzentration vorhandenen Wasserstoff-Ionen werden sich mit der Aminogruppe zum Ammonium-Ion der Amino-sulfonsäure vereinen, und es bildet sich als unter den Verhältnissen schwerst lösliche Substanz das Sulfonat dieses sulfonierten Ammonium-Ions, d. h. die Amino-sulfonsäure in ihrer Zwitter-Ionen-Form.

¹⁶⁾ Vorländer und Nolte, a. a. O.

Die ausfällende Wirkung von Säuren zeigt, daß die Amino-sulfonsäure mit Säuren keine Salze nach Art ihrer trisubstituierten Derivate zu bilden vermag, was frühere und neu ausgeführte Versuche bestätigen.

Durch Substitution werden nun die basischen Eigenschaften der Amino-sulfonsäure gestärkt und die sauren geschwächt, und in den trisubstituierten Produkten ist die Angleichung der beiden Charaktere so weit fortgeschritten, daß die trisubstituierten Sulfamidsäuren, wie wir gesehen haben, neutral reagierende Substanzen darstellen. Wie der Versuch gezeigt hat, reagieren die trisubstituierten Sulfamidsäuren kaum noch mit Alkali unter Salzbildung, dagegen mit Säuren und Salzen und bilden hiermit definierte Verbindungen. Man sieht, daß beim Übergang der Amino-sulfonsäure in ihre trisubstituierten Derivate eher eine Umkehrung der Verhältnisse stattgefunden hat, indem sich die Substitutionsprodukte lieber als Base denn als Säure betätigen. Doch ist der basische Charakter, wie die leichte Hydrolysierbarkeit der Komplexsalze beweist, nur ein unbedeutender.

Nach den bisher gemachten Ausführungen beschränkt sich die Annahme einer betain-artigen Struktur bei der Amino-sulfonsäure auf die kristallisierte Verbindung. Doch auch für die in Wasser gelöste Amino-sulfonsäure scheint eine solche Konstitution wenigstens für einen Teil der gesamten Moleküle, welcher natürlich auf Grund der stark sauren Natur der Lösung nur klein sein kann, Geltung zu haben. Dafür spricht Folgendes: Die Amino-sulfonsäure hat in Gestalt ihrer Salze und im freien Zustande einen ganz verschiedenen Grad der Beständigkeit ihrer Schwefel-Stickstoff-Bindung gegen hydrolysierende Einflüsse. Während die freie Sulfamidsäure bei einigem Kochen oder bei längerem Stehen in der Kälte in wäßriger Lösung unter Wasser-Aufnahme in Ammoniumbisulfat übergeht, sind die Lösungen z. B. der Alkalisalze von ganz anderer Beständigkeit und unter gleichen Bedingungen von Zeit und Temperatur nicht hydrolysierbar.

Man wird nun die Beständigkeit gegen hydrolytische Einflüsse als Eigenschaft der Sulfamat-Ionen $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3^-$, wie sie in den Lösungen der Alkalisalze vorliegen, zu betrachten haben. Die geringere Beständigkeit der freien Säure in wäßriger Lösung — und die noch geringere bei Gegenwart verd. Säuren, also von Wasserstoff-Ionen — ist aber so zu erklären, daß nur in diesem Falle die freien, an und für sich beständigen Sulfamat-Ionen Gelegenheit haben, durch Anlagerung der hier gleichzeitig vorhandenen Wasserstoff-Ionen an den Stickstoff in die unbeständigeren Zwitter-Ionen $^+ \text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \bar{\text{O}}$ der betain-artig gebauten Amino-sulfonsäure überzugehen. Dies setzt allerdings voraus, daß in den Zwitter-Ionen die Schwefel-Stickstoff-Bindung im Vergleich zu der der Sulfamat-Ionen von tatsächlich geringerer Festigkeit ist. Für die Gültigkeit dieser Voraussetzung sprechen die trisubstituierten Sulfamidsäuren, deren wenig feste Stickstoff-Schwefel-Bindung die sich in einer starken sulfonierenden Wirkungsweise dieser Verbindungen äußert, wohl nur durch die betain-artige Konstitution der Moleküle gedeutet werden kann.

Auch die sulfonierende Wirkung der freien Amino-sulfonsäure auf Alkohole¹⁷⁾, Phenole¹⁸⁾ und Amine¹⁹⁾ muß dann ihrer Betain-Form zu-

¹⁷⁾ Krafft und Bourgeois, B. **25**, 472 [1892].

¹⁸⁾ K. A. Hofmann und Biesalski, B. **45**, 1394 [1912].

¹⁹⁾ Paal und Kretschmer, B. **27**, 1241 [1894].

geschrieben werden, womit in Übereinstimmung steht, daß in wäßriger Lösung die Sulfonierungen behindert sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit bestens.

127. Ludwig Anschütz und Hermann Boedeker¹⁾: Ist das Chlorid der Anthranilsäure existenzfähig?

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

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

Die in der Überschrift aufgeworfene Frage schien uns nicht nur in systematischer und präparativer Hinsicht interessant, vielmehr hielten wir es vor allem für wissenschaftlich, ob die Chlorformylgruppe und die Aminogruppe sich in *o*-Stellung am gleichen Benzolkern befinden können, ohne daß intramolekularer Ausgleich der chemischen Gegensätze oder Kondensation zwischen mehreren Molekülen stattfindet. Von vornherein dürfte man die Wahrscheinlichkeit für die Existenz des Anthranilsäurechlorides für ziemlich gering halten. Immerhin warnt die im Jahre 1913 gelungene Darstellung des Salicylsäurechlorides²⁾ davor, sich in derartigen Fragen von Vorurteilen leiten zu lassen. Mit Rücksicht hierauf haben wir die Frage der Existenzfähigkeit des Anthranilsäurechlorides einer experimentellen Prüfung unterzogen.

Daß Phosphorpentachlorid die Anthranilsäure nicht in ihr Chlorid, sondern in die Verbindung $C_6H_4(CO.Cl)^1(NH.POCl_2)^2$ überführt, ist aus einer Arbeit von Uhlfelder³⁾ ersichtlich. Wir finden hier also völlige Übereinstimmung mit den bei der Salicylsäure vorliegenden Verhältnissen⁴⁾. Auch aus der Umsetzung mit Phosphortrichlorid dürfte die Anthranilsäure kaum mit unversehrter Aminogruppe hervorgehen, da die Salicylsäure durch dieses Reagens in die Verbindung $C_6H_4(CO.Cl)^1(O.PO)^2$ ⁵⁾ umgewandelt wird. Noch weniger kommt die Verwendung von Phosphoroxychlorid in Frage, wie sich aus einer Arbeit von Richard Anschütz und Otto Schmidt⁶⁾ ergibt.

Es verblieb mithin unter den üblichen Reagenzien zur Säurechlorid-Gewinnung nur das besonders milde wirkende Thionylchlorid, von dem eine Umwandlung der Anthranilsäure oder ihrer Salze in ihr Chlorid allen-

¹⁾ Die nachstehend beschriebenen Versuche bilden einen Teil des experimentellen Materials, das der Inaugural-Dissertation von Hermann Boedeker (Marburg 1928) zugrunde liegt. I. Anschütz.

²⁾ Kopetschni und Karczag, Deutsch. Reichs-Pat. 262883 und 266351; Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. **11**, 211, 213; C. **1913**, II 728, 1715; B. **47**, 235 [1914]. — Wolfenstein, Deutsch. Reichs-Pat. 284161; Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. **12**, 667; C. **1915**, I 1290.

³⁾ B. **36**, 1824 [1903]. Die im Deutsch. Reichs-Pat. 287373 (Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. **12**, 261) gemachte Annahme, daß aus Anthranilsäure und Phosphorpentachlorid das Anthranoylchlorid entstehe, entbehrt jeder Grundlage.

⁴⁾ vergl. Richard Anschütz, A. **346**, 294 [1906], und Ludwig Anschütz, A. **454**, 72 [1927]. ⁵⁾ L. Anschütz, A. **439**, 265 [1924]. ⁶⁾ B. **35**, 3463 [1902].