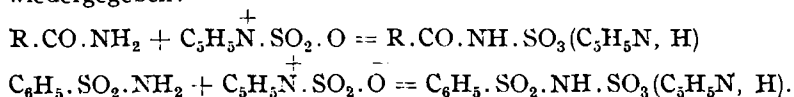


244. Paul Baumgarten und Ilse Marggraff: Zur Kenntnis der *N*-Acyl-sulfamidsäuren.

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

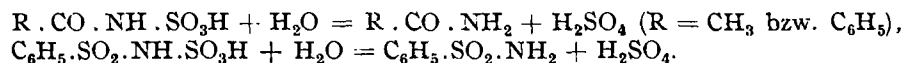
(Eingegangen am 5. Mai 1931.)

Von *N*-Acyl-Derivaten der Amino-sulfonsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, ist bisher nur die Benzoyl-sulfamidsäure¹⁾ bekannt, welche gelegentlich der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid auf Benzamid als Benzamid-Salz erhalten wurde. Eine ganz allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von *N*-Acyl-amino-sulfonsäuren wie überhaupt der *N*-Sulfonsäuren von Säure-amiden, auch anorganischen²⁾, besteht darin, daß man trisubstituierte Sulfamidsäuren, vor allem die aus Pyridin und Schwefeltrioxyd, Chlor-sulfonsäure u. a. entstehende *N*-Pyridinium-sulfonsäure³⁾ der Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}^-$, die sich auch sonst als ein nie versagendes Sulfonierungsmittel erwiesen hat, auf Säure-amide einwirken läßt. Dies geschieht durch einfaches Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Säure-amid und *N*-Pyridinium-sulfonsäure bis zum Schmelzen. Die hierbei stattfindende Reaktion wird für den Fall der in vorliegender Arbeit beschriebenen Sulfonierungen von Carbon-säure-amiden und Benzol-sulfamid durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Die Säure-amide werden also in der Amidogruppe sulfoniert, und es entstehen Pyridiniumsalze von *N*-Acyl-sulfamidsäuren. Mitunter erhält man diese, wie z. B. das der Acetyl-sulfamidsäure, krystallisiert. In den Fällen, wo die die Reaktionsmasse ausmachenden Pyridiniumsalze nicht krystallinisch erstarren, kann man andere gut krystallisierende Salze gewinnen, so z. B. Alkalisalze, indem man die wäßrige Lösung der Schmelze mit Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat umsetzt. In der angegebenen Weise wurden die Kaliumsalze von *N*-Acetyl-, *N*-Benzoyl- und *N*-Benzolsulfonyl-sulfamidsäure dargestellt.

Die freien Säuren sind aus ihren Salzen nicht isolierbar. Beim Ansäuern der wäßrigen Salzlösungen erfolgt, langsam bereits in der Kälte, augenblicklich in der Hitze, Hydrolyse unter Abspaltung des Sulfonsäure-Restes als Schwefelsäure:



Bei Benzolsulfonyl-sulfamidsäure tritt diese Reaktion ausschließlich ein, bei Acetyl- und in sehr verdünnter Lösung auch ganz untergeordnet bei Benzoyl-sulfamidsäure gibt es noch eine andere Möglichkeit der hydrolytischen Aufspaltung, nämlich die unter Ablösung des Acylrestes als

¹⁾ A. Bühner, A. **333**, 284 [1904].

²⁾ vergl. die Darstellung der Carbamido-sulfonsäuren, P. Baumgarten u. I. Marggraff, B. **64**, 301 [1931]. Auch Sulfamid läßt sich in der Amidogruppe sulfonieren, worauf eine Kondensation mehrerer Moleküle erfolgt.

³⁾ P. Baumgarten, B. **59**, 1166, 1976 [1926].

Carbonsäure und Bildung von Sulfamidsäure: $R.CO.NH.SO_3H + H_2O \rightleftharpoons R.COOH + H_2N.SO_3H$ ($R = CH_3$ bzw. C_6H_5). Sie macht bei Acetyl-sulfamidsäure etwa 25%, bei Benzoyl-sulfamidsäure aber nur noch etwa 2% der gesamten hydrolytischen Spaltung aus. Aus dem geschilderten Verhalten ergibt sich, daß die Festigkeit der Stickstoff-Schwefel-Bindung der Sulfamidsäure in saurer Lösung durch Einführung eines Acylrestes außerordentlich geschwächt wird, und zwar in höherem Grade als die der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung eines Säure-amides durch Einführung der Sulfonsäure in die Amidogruppe. Dabei macht sich der Einfluß des Acylrestes um so stärker bemerkbar, je saurer die ihm entsprechende Säure ist: Benzolsulfonyl-sulfamidsäure wird vollständig zu Schwefelsäure und Säure-amid aufgespalten, Acetyl-sulfamidsäure erfährt daneben aber noch eine hydrolytische Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung.

Die *N*-Acyl-sulfamidsäuren bilden 2 Reihen von Salzen: Monosalze, $R.CO.NH.SO_3Me$ bzw. $R.SO_2.NH.SO_3Me$, und bei Substitution eines zweiten Wasserstoffatoms Disalze. In den Disalzen hat man als zweite salzbildende Gruppe entweder die Imidogruppe: $R.CO.N(Me).SO_3Me$ bzw. $R.SO_2.N(Me).SO_3Me$ oder bei tautomerer Formulierung eine Hydroxylgruppe anzunehmen. Im letzterwähnten Fall kommen zwei Möglichkeiten in Frage: $R.CO.N:SO(OMe)_2$ bzw. $R.SO_2.N:SO(OMe)_2$ oder $R.C(OMe):N.SO_3Me$ bzw. $R.SO(OMe):N.SO_3Me$. Eine eindeutige Entscheidung, welche der möglichen Formeln zu Recht besteht, wurde nicht erbracht.

Je stärker sauer die dem Acylrest entsprechende Säure ist, um so ausgeprägter ist die Tendenz zur Bildung von Disalzen. So ist Benzolsulfonyl-sulfamidsäure eine ziemlich starke zweibasische Säure, die stark saure primäre und völlig neutrale sekundäre Alkalisalze bildet. Eine wesentlich schwächere zweibasische Säure ist Benzoyl-sulfamidsäure mit schwach sauer reagierenden Mono- und alkalisch reagierenden Dialkalisalzen. Noch schwächer ist Acetyl-sulfamidsäure: Ihr primäres Kaliumsalz reagiert (gegen Lackmus) neutral, ihr sekundäres stark alkalisch. Dabei wächst die Beständigkeit der Disalze mit der Stärke der ihnen zugehörigen Säuren. So ist das Dikaliumsalz der Benzolsulfonyl-sulfamidsäure außerordentlich beständig; selbst nach mehrstündigem Erhitzen, auch in Gegenwart von Alkali-hydroxyd, tritt keine Zersetzung seiner wäßrigen Lösung ein. Die Dikaliumsalze von Acetyl- und Benzoyl-sulfamidsäure unterliegen aber einer hydrolytischen Aufspaltung, und zwar unter Abspaltung von Amino-sulfonsäure: $(R.CO.N.SO_3)K_2 + H_2O = R.COOK + NH_2.SO_3K$ ($R = CH_3$ bzw. C_6H_5). Dabei wird das Dikaliumsalz der Benzoyl-sulfamidsäure merklich langsamer hydrolytisch gespalten als das der schwächer sauren Acetyl-sulfamidsäure. Bei den Monoalkalisalzen hingegen ist die Beständigkeit in wäßriger Lösung umgekehrt am schwächsten bei der Benzolsulfonyl-sulfamidsäure. Deren Monosalz reagiert ja schon an sich stark sauer und erleidet daher die gleiche Zersetzung wie in eigens angesauerter Lösung. Auch das saure Monokaliumsalz der Benzoyl-sulfamidsäure zerfällt recht rasch in Benzamid und Bisulfat, während das (gegen Lackmus) neutral reagierende Monokaliumsalz der Acetyl-sulfamidsäure im gleichen Zeitraum nur geringfügig und erst, wenn durch die Zersetzung saure Reaktion eingetreten ist, schneller hydrolysiert wird.

Als letzte bemerkenswerte Eigenschaft der Acylamino-sulfonsäuren, und zwar ihrer krystallwasser-freien Monosalze, sei deren Verhalten beim

trocknen Erhitzen erwähnt. Der Sulfonsäurerest spaltet sich als Bisulfat ab, und unter Wasser-Entzug geht der übrige Teil des Moleküls in Nitril über: $R.CO.NH.SO_3Me = R.CN + MeHSO_4$ ($R = CH_3$ bzw. C_6H_5). Da die Pyridiniumsalze in gleicher Weise reagieren, so lassen sich auch durch höheres Erhitzen der Schmelze von Säure-amiden mit *N*-Pyridinium-sulfonsäure die entsprechenden Nitrile gewinnen. Hierbei, wie auch natürlich bei der Darstellung der Acyl-sulfamidsäuren, kann die *N*-Pyridinium-sulfonsäure durch andere trisubstituierte Sulfamidsäuren, z. B. durch die Trimethyl-sulfamidsäure, $(CH_3)_3N^+SO_2O^-$, ersetzt werden.

Beschreibung der Versuche.

Pyridiniumsalz der *N*-Acetyl-sulfamidsäure,
 $CH_3.CO.NH.SO_3(C_5H_5N, H)$.

1.2 g (1 Mol.) Acetamid und 3.2 g (1 Mol.) *N*-Pyridinium-sulfonsäure⁴⁾, beide Substanzen gut getrocknet, werden kurze Zeit auf etwa 100° erhitzt. Es bildet sich zunächst eine klare Schmelze, die aber schon in der Hitze teilweise und beim Erkalten völlig krystallinisch erstarrt. Man löst die zerkleinerte Masse unter Erwärmen möglichst schnell in 10 ccm mit 0.5 g Pyridin versetztem absol. Alkohol und läßt rasch abkühlen. Nur in dieser Weise ist eine Zersetzung des Pyridiniumsalzes während des Umkrystallisierens zu vermeiden. Man saugt ab, wäscht einigemal mit kaltem absol. Alkohol und danach mit Äther aus. Ausbeute 3.5 g (80% d. Th.). Farblose Tafeln und Prismen vom Schmp. 123—124° (unkorr.).

0.1044 g Sbst.: 0.1491 g CO₂ (nach Messinger auf flüssigem Wege). — 0.1422 g Sbst.: 15.6 ccm N (23°, 749.7 mm, korr.). — 0.1695 g Sbst.: 0.1804 g BaSO₄.

C₇H₁₀O₄N₂S (218.17). Ber. C 38.50, N 12.84, S 14.70.

Gef. „ 38.95, „ 12.48, „ 14.62.

Das Pyridiniumsalz ist in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich; in kaltem absol. Alkohol ist es verhältnismäßig schwer löslich. Beim Kochen der wäßrigen Lösung erfolgt Hydrolyse.

Zersetzung in Acetonitril: 2.4 g Acetamid und 6.4 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure wurden im Säbelkolben bei etwa 100° klar geschmolzen. Erhitzte man darauf die Schmelze auf 180—190°, so ging ein farbloses Destillat (1.3 g) über, das bei der Rektifikation 0.8 g Acetonitril (Sdp. 82—84°, unkor.) und einen stark pyridin-haltigen Nachlauf ergab.

Das Monokaliumsalz der *N*-Acetyl-sulfamidsäure, $CH_3.CO.NH.SO_3K$, entsteht in quantitativer Ausbeute und analysenreiner Form aus umkrystallisiertem Pyridiniumsalz durch Umsetzung seiner wäßrigen Lösung mit der äquimolekularen Menge Kalilauge und anschließendes Aus-

⁴⁾ Bei vorliegenden Versuchen wurde zumeist eine *N*-Pyridinium-sulfonsäure verwendet, die durch Umsetzen von Pyridin mit Chlor-sulfonsäure-äthylester und Auswaschen des Reaktionproduktes mit Wasser dargestellt worden war. So bereitet, ist sie ziemlich wasser-haltig und muß zwecks Verwendung bei höherer Temperatur zuvor in gutem Vakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet werden. Eine sehr reine und zugleich wasser-freie *N*-Pyridinium-sulfonsäure erhält man, abgesehen von dem direkten Umsatz von Pyridin mit Schwefeltrioxyd, durch die l. c. beschriebene Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Pyridin, mit der Abänderung, statt Tetrachlorkohlenstoff Chloroform als Verdünnungsmittel zu verwenden. Da Pyridiniumchlorid in Chloroform löslich ist, so ist die darin unlösliche *N*-Pyridinium-sulfonsäure einziges festes Reaktionsprodukt.

fällen mit Alkohol. Es läßt sich auch direkt aus der Schmelze von Acetamid und *N*-Pyridinium-sulfonsäure gewinnen, indem man diese in kaltem Wasser löst, mit Kaliumbicarbonat, -carbonat oder -hydroxyd bis zur alkalischen Reaktion (Curcuma) versetzt, mit Essigsäure gerade ansäuert und schließlich das Kaliumsalz durch Zusatz von Alkohol ausfällt. Man kann auch ein äquimolekulares Gemisch von Acetamid und Trimethylsulfamidsäure kurze Zeit auf 150° erhitzen, die klare, selbst in der Kälte nicht erstarrende Schmelze des Trimethyl-ammoniumsalzes in Wasser lösen und nun unter Freisetzung von Trimethylamin in oben angegebener Weise mit Carbonat, Bicarbonat oder Hydroxyd das Kaliumsalz darstellen. Es läßt sich aus 80-proz. Alkohol umkrystallisieren und bildet farblose, stäbchenförmige Krystalle, die 1 Mol. Wasser enthalten. Beim Versuch, das Krystall-Wasser bei 100° zu entfernen, tritt Zersetzung der Substanz ein.

0.1414 g Sbst.: 9.03 ccm N (16°, 743 mm, korr.). — 0.2850 g Sbst.: 0.3470 g BaSO₄.
— 0.1610 g Sbst.: 0.0713 g K₂SO₄.

C₂H₄O₄NSK + H₂O (195.21). Ber. N 7.18, S 16.43, K 20.03.

Gef. „ 7.37, „ 16.72, „ 19.87.

Das Kaliumsalz ist in Wasser mit neutraler Reaktion (gegen Lackmus) leicht löslich. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung zersetzt sich, langsam in der Kälte, augenblicklich in der Hitze, und gibt dann mit Bariumchlorid einen Niederschlag von Bariumsulfat. Die außerdem entstandene Aminosulfonsäure kann im Filtrat nach ihrer Zerstörung mit Ammoniumnitrit durch erneute Bariumsulfat-Fällung nachgewiesen werden.

Ein quantitativ geleiteter Spaltungsversuch ergab folgende Resultate: 0.2850 g Sbst.: 0.2582 g BaSO₄ (1. Fällung nach Aufkochen mit wenig HCl in ca. 200 ccm Lösung); 0.0888 g BaSO₄ (2. Fällung im Filtrat nach Zugabe von Ammoniumnitrit).

Der Sulfonsäurerest wird danach zu 74.4% als Schwefelsäure und zu 25.6% als Amino-sulfonsäure abgespalten. Die gleiche Zersetzung, nur erheblich langsamer, tritt auch beim Kochen der nicht angesäuerten Lösung des Kaliumsalzes ein. Erhitzt man eine 2-proz. Lösung auf dem Wasserbade, so ist nach 1/2 Stde. nur geringe Bariumsulfat-Fällung auf Zugabe von Bariumchlorid zu beobachten. Nach 1-stdg. Erhitzen ist die Fällung schon beträchtlich, aber keineswegs quantitativ, denn beim Ansäuern mit Salzsäure und Aufkochen werden noch erhebliche Mengen Schwefelsäure abgespalten. Bei der Zersetzung der nicht angesäuerten Lösung tritt übrigens die Aminosulfonsäure in gleicher Menge wie beim Kochen der salzsauren Lösung auf, wie ihre Bestimmung in einer Salzlösung, die erst 1 Stde. ohne, dann kurze Zeit mit etwas Salzsäure gekocht und mit Bariumchlorid gefällt wurde, nach der Zerstörung durch Ammoniumnitrit zeigte.

Dikaliumsalz der *N*-Acetyl-sulfamidsäure, (CH₃.CO.N.SO₃)K₂: Man versetzt 0.5 g Monokaliumsalz, in wenig Wasser gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd, fällt das Dikaliumsalz mit Alkohol aus, saugt ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet im Vakuum-Exsiccator. Ausbeute: 0.9 g analysen-reines Produkt.

0.1786 g Sbst.: 8.2 ccm N (18.5°, 743 mm, korr.). — 0.1260 g Sbst.: 0.1132 g BaSO₄.
— 0.1162 g Sbst.: 0.0797 g K₂SO₄.

C₂H₃O₄NSK₂ + 2H₂O (251.33). Ber. N 5.57, S 12.76, K 31.11.

Gef. „ 5.26, „ 12.34, „ 30.78.

Das Dikaliumsalz krystallisiert in weißen, glänzenden Schüppchen und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion (Curcuma) leicht löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat eine zuerst gelbliche, dann braun werdende Fällung; mit Bariumchlorid entsteht ein in Salzsäure löslicher Niederschlag. Beim Kochen der wäßrigen Lösung des Dikaliumsalzes erfolgt Hydrolyse in Acetat und Amino-sulfonat:

0.45 g Dikaliumsalz, in 20 ccm Wasser gelöst, wurden 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf dampfte man zur Trockne ein und zog den Rückstand mit absol. Alkohol aus. Die alkohol. Lösung hinterließ beim Verdampfen des Alkohols 0.16 g Kaliumacetat. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde mit konz. Schwefelsäure übergossen, nach einigem Stehen die abgeschiedene Amino-sulfonsäure auf Ton getrocknet -- Ausbeute 0.15 g -- und dann diese aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. (207°) und übrige Eigenschaften entsprechen der Amino-sulfonsäure.

Monokaliumsalz der *N*-Benzoyl-sulfamidsäure, $C_6H_5.CO.NH$ SO_3K : 2.4 g (1 Mol.) Benzamid und 3.2 g (1 Mol.) *N*-Pyridinium-sulfonsäure werden ungefähr 2 Min. auf 140–150° erhitzt, bis sich eine klare Schmelze gebildet hat. Der in der Kälte zäh erstarrende, hygroskopische Sirup wird mit 10 ccm 15-proz. Kalilauge übergossen, wobei er sich unter Abscheidung eines weißen Salzes löst, während die Flüssigkeit infolge der durch Alkali bewirkten hydrolytischen Aufspaltung der *N*-Pyridinium-sulfonsäure, sofern diese nicht völlig beim Schmelzen verbraucht worden ist, eine rotviolette Färbung annimmt. Man kühlt in Eiswasser, neutralisiert (Curcuma) mit Essigsäure, saugt nach kurzem Stehen auf Eis das Salz ab und wäscht es mit Eiswasser aus. Ausbeute an reinem Monokaliumsalz 2.6 g. Aus dem Filtrat lassen sich noch 0.8 g mit Sulfat etwas verunreinigtes Kaliumsalz gewinnen, indem man mit dem 4-fachen Volumen absol. Alkohol versetzt und den nach einigem Stehen abgesaugten Niederschlag mit wenig 5-proz. Kalilauge auszieht, worin sich die Benzoyl-sulfamidsäure als Dikaliumsalz (vergl. unten) löst, während Kaliumsulfat zurückbleibt. Der alkalische Auszug wird mit Essigsäure neutralisiert und das Monokaliumsalz durch Alkohol ausgefällt. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und läßt sich aus wenig heißem Wasser unlösen. Weiße, glänzende Blättchen, die 1 Mol. Krystall-Wasser enthalten, das aber bereits im Vakuum bei Raum-Temperatur abgegeben wird.

1.6661 g Sbst.: 0.1122 g H_2O .

$C_7H_6O_4NSK + H_2O$ (237.22). Ber. H_2O 7.00. Gef. H_2O 6.73.

0.1200 g Sbst.: 0.1534 g CO_2 (auf flüssigem Wege). — 0.1926 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 742 mm, korr.). — 0.1772 g Sbst.: 0.1717 g $BaSO_4$. — 0.1520 g Sbst.: 0.0563 g K_2SO_4 .

$C_7H_6O_4NSK$ (239.22). Ber. C 35.11, N 5.85, S 13.40, K 16.34.

Gef. „ 34.86, „ 6.01, „ 13.21, „ 16.62.

Die wäßrige Lösung des Monokaliumsalzes reagiert (gegen Lackmus) ganz schwach sauer. Beim Kochen seiner 2-proz. Lösung ist nach $\frac{1}{2}$ Stde. quantitative Zersetzung in Bisulfat und Benzamid eingetreten. Dieses krystallisiert beim Einengen der Lösung aus; Schmp. 127°. Nach Ansäuern erfolgt, allmählich in der Kälte, augenblicklich beim Kochen, quantitative Abspaltung von Schwefelsäure. In sehr verdünnter Lösung (0.1-proz.) findet außerdem noch Hydrolyse unter Bildung von Amino-sulfonsäure statt; denn nach Ausfällen der Schwefelsäure durch Bariumchlorid und Zer-

störung der Amino-sulfonsäure mittels Ammoniumnitrits erhält man eine erneute Bariumsulfat-Fällung.

Wie ein quantitativ geleiteter Versuch zeigt — 0.1772 g Subst. (wasser-frei): 0.1683 g BaSO₄ (1. Fällung), 0.0034 g BaSO₄ (2. Fällung) —, zerfallen 98% unter Schwefelsäure- und 2% unter Amino-sulfonsäure-Abspaltung.

Zersetzung in Benzotrinitril: Man erhitzt 2.1 g wasser-freies Monokaliumsalz in einem Säbelkölbchen. Es destilliert ein Gemisch (0.9 g) von Benzotrinitril und Benzamid, aus dem man durch kalten Petroläther 0.15 g Benzamid abscheiden kann, während Benzotrinitril gelöst bleibt. Ausbeute an Benzotrinitril (nach Verdampfen des Petroläthers) 0.7 g. Beim Erhitzen der Schmelze von Benzamid und *N*-Pyridinium-sulfonsäure, also des Pyridiniumsalzes der Benzoyl-sulfamidsäure, auf 220° erhält man Benzotrinitril in einer Rohausbeute von 90%. Zwischen 180° und 190° geht ein farbloses Destillat über, das bei abermaliger Destillation nach einigen Tropfen Vorlauf (Pyridin) bei 183–186° (unkorr., 753 mm) siedet. Beim Lösen des Zersetzungs-Rückstandes (Pyridiniumsulfat) hinterbleibt eine geringe Menge (ca. 5% der angewandten) Benzamid.

Das Dikaliumsalz der *N*-Benzoyl-sulfamidsäure, (C₆H₅.CO.N.SO₃)K₂, erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man das Monokaliumsalz in überschüssiger Kalilauge (3-fache Gewichtsmenge KOH) auflöst und die Lösung mit Alkohol versetzt. Es fällt sofort ein weißes, kristallinisches Salz aus, das nach Absaugen, Auswaschen mit Alkohol und Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bereits analysenrein ist.

0.1347 g Subst.: 0.1086 g BaSO₄. — 0.1532 g Subst.: 0.0958 g K₂SO₄.

C₇H₆O₄NSK₂ (277.31). Ber. S 11.56, K 28.20. Gef. S 11.07 K 28.06.

Das Dikaliumsalz löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht auf. Die wäßrige Lösung gibt mit Bariumchlorid einen weißen Niederschlag, der sich in der Hitze in weiße, glitzernde Blättchen umwandelt, etwas in heißem Wasser und leicht in Säuren (HCl) löslich ist. Auch mit Silbernitrat entsteht ein weißer Niederschlag. Beim Kochen der wäßrigen Lösung des Dikaliumsalzes tritt langsam Hydrolyse in Benzoat und Amino-sulfonat ein. Nach 1/2-stdg. Erhitzen hat sich noch keine Zersetzung bemerkbar gemacht, nach 4 Stdn. beträgt sie gegen 10% der angewandten Menge des Dikaliumsalzes.

Nachweis und Bestimmung der Sulfamidsäure geschehen auch hier in der Weise, daß zunächst durch Kochen mit Salzsäure die nicht zersetzte Benzoyl-sulfamidsäure zerstört und die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat ausgefällt wird, worauf man dann im Filtrat die Amino-sulfonsäure mittels Ammoniumnitrits in Schwefelsäure überführt.

Dikaliumsalz der *N*-Benzolsulfonyl-sulfamidsäure, (C₆H₅.SO₂.N.SO₃)K₂.

3.5 g (1 Mol.) Benzol-sulfamid und 4 g (1.1 Mol. *N*-Pyridinium-sulfonsäure werden gemischt und im Heizbade bis auf 200° erhitzt. Das klar schmelzende Gemisch wird ungefähr 5 Min. bei dieser Temperatur belassen. Die erkaltete zähe Schmelze wird in wenig kaltem Wasser gelöst. Man filtriert, versetzt mit Kalilauge in geringem Überschuß und neutralisiert (Curcuma) mit Essigsäure, worauf mit viel Alkohol versetzt wird. Den Niederschlag löst man in 50-proz. Alkohol, filtriert und fällt aus dem

Filtrat das Dikaliumsalz durch Zugeben von absol. Alkohol aus. Ausbeute 4.3 g (60% d. Th., bezogen auf Benzolsulfamid). Weiße, glänzende Blättchen.

0.1311 g Sbst.: 0.1100 g CO₂ (auf flüssigem Wege). — 0.1906 g Sbst.: 7.7 ccm N (22°, 755 mm, korrr.). — 0.1388 g Sbst.⁵⁾: 0.1008 g BaSO₄. — 0.1496 g Sbst.: 0.0828 g K₂SO₄.

C₆H₅O₂NS₂K₂ (313.38). Ber. C 22.97, N 4.47, S₁ 10.23, K 24.96.

Gef. „ 22.88, „ 4.64, „ 9.97, „ 24.83.

Das Dikaliumsalz löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion leicht auf. Die Lösung zeigt auch nach 4-stdg. Kochen und selbst bei Gegenwart starker Kalilauge keine Zeichen einer Zersetzung. Nach dem Ansäuern, mit Salzsäure z. B., erfolgt nur quantitative Abspaltung von Schwefelsäure; Amino-sulfonsäure läßt sich im Filtrat nach Ausfällen von Bariumsulfat nicht nachweisen. Die wäßrige Lösung des Dikaliumsalzes (2-proz.) gibt mit Silbernitrat nach längerem Stehen einen weißen, krystallinischen Niederschlag; auch mit Bariumchlorid entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag, der in Säuren und beim Kochen in viel Wasser löslich ist.

Monokaliumsalz der *N*-Benzolsulfonyl-sulfamidsäure, C₆H₅.SO₂.NH.SO₃K: 0.613 g Dikaliumsalz werden in wenig Wasser gelöst und mit 0.5 ccm wäßriger Perchlorsäure (0.391 g HClO₄/ccm) unter Eiskühlung versetzt. Nach einiger Zeit saugt man vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat ab und versetzt das Filtrat mit Alkohol und Äther. Ausbeute 0.4 g analysenreines Monosalz.

0.1492 g Sbst.: 6.7 ccm N (22°, 730 mm, korrr.). — 0.1028 g Sbst.⁵⁾: 0.0875 g BaSO₄. — 0.1861 g Sbst.: 0.0583 g K₂SO₄.

C₆H₅O₂NS₂K (275.28). Ber. N 5.08, S₁ 11.65, K 14.21.

Gef. „ 4.9, „ 11.69, „ 14.06.

Die wäßrige Lösung des Monokaliumsalzes reagiert gegen Lackmus stark sauer, auch Kongo wird gebläut. Beim Kochen einer 2-proz. Lösung ist in kurzer Zeit quantitative Aufspaltung in Benzamid und Bisulfat eingetreten; Amino-sulfonsäure läßt sich nicht im Filtrat der Bariumsulfat-Fällung nachweisen.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sei für die Unterstützung vorstehender Arbeit verbindlichst gedankt.

⁵⁾ Abspaltung des *N*-Sulfonsäure-Restes als Schwefelsäure in kochender salzsaurer Lösung.