

Zusatz von salpetersaurem Silber zur concentrirten wässrigen Lösung des Kalksalzes ein Silbersalz zu gewinnen, scheiterte an der leichten Löslichkeit des letzteren.

Ueberführung der salzsauren Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 239° in die salzsaure Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 221°.

1 g salzsaure Hexahydrochinolinsäure Sdp. 239° wurde in eine Auflösung von 8 g Natrium in 80 ccm absol. Amylalkohol eingetragen und 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darnach wurde nach früher angegebener Methode die Säure in Form ihres Nitrosoderivates wieder isolirt. Letzteres wurde krystallinisch erhalten und hatte den Schmp. 154°. Das salzsaure Salz aus dieser Nitrososäure schmolz bei 221°. Demnach ist die salzsaure Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 239° bei dieser Behandlung vollständig in das chlorwasserstoffsäure Salz der isomeren Hexahydrosäure vom Schmp. 221° übergeführt worden.

615. C. Paal und H. Jänicke: Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. December.)

Erhitzt man Amidosulfonsäure mit überschüssigem Anilin, so entsteht, wie der Eine von uns kürzlich gezeigt hat¹⁾, durch Umlagerung des zuerst gebildeten amidosulfonsauren Anilins das Ammonsalz der Phenylsulfaminsäure: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4$.

In analoger Weise reagirt, wie ebenfalls an gleicher Stelle schon mitgetheilt, das Phenylhydrazin unter Bildung von phenylhydrazidosulfonsaurem Ammon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$.

Um die Allgemeinheit der Reaction festzustellen, haben wir Amidosulfonsäure mit *o*- und *p*-Toluidin, α -Naphtylamin und zwei asym. Hydrazinen, dem Methylphenyl- und Diphenylhydrazin erhitzt. Die Säure reagirte auf sämmtliche Basen mit Ausnahme des Diphenylhydrazins in glatter Weise unter Bildung der entsprechenden sulfaminsauren Salze. Der Misserfolg bei dem letztgenannten Hydrazin muss auf dessen relativ schwache Basicität und seine geringe Beständigkeit bei höherer Temperatur zurückgeführt werden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1241.

Schliesslich haben wir auch das Amylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen. Bei der Siedetemperatur dieser Base tritt eine Umlagerung des zuerst entstehenden amidosulfonsauren Amylamins nicht ein. Wird aber dieses Salz mit überschüssiger Base höher erhitzt, so erfolgt die Bildung des sulfaminsauren Salzes. Aus dem Reactionsproduct wurde jedoch nicht das erwartete Ammonsalt, sondern amylsulfaminsaures Amylamin isolirt, welches aus dem zuerst entstandenen Ammonsalt durch Massenwirkung der im Ueberschuss vorhandenen Base unter Verdrängung des Ammoniaks gebildet wurde.

Freie Sulfaminsäuren sind bisher nur in der aliphatischen Reihe in geringer Zahl bekannt geworden ¹⁾. W. Traube ²⁾, welcher zuerst sulfaminsaure Salze der aromatischen Reihe durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf aromatische Basen dargestellt hat, gelang es nicht, aus diesen Salzen die freien, aromatischen Sulfaminsäuren zu gewinnen. Beim Ansäuern der betreffenden Salze in wässriger Lösung erhielt Traube nur die Spaltungsproducte der Sulfaminsäuren, so z. B. an Stelle der gesuchten Phenylsulfaminsäure Anilinsulfat: $C_6H_5NH \cdot SO_3H + H_2O = C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4$.

In dem *p*-tolyl- und α -naphtylsulfaminsauren Ammon fanden wir zwei Salze, aus denen sich durch Salzsäure die freien Sulfaminsäuren leicht und in guter Ausbeute erhalten lassen.

Amidosulfonsäure und Anilin.

Phenylsulfaminsaures Ammon, $C_6H_5NH \cdot SO_3 \cdot NH_4$.

Den in der ersten Mittheilung (loc. cit.) enthaltenen Angaben zufolge wird 1 Th. Amidosulfonsäure mit 5—6 Th. Anilin so lange zum Sieden erhitzt, bis sich Anzeichen einer beginnenden Krystallisation bemerklich machen, worauf man nach dem Erkalten und Entfernung des nicht in Reaction getretenen Anilins durch Waschen mit Aether das Reactionsproduct aus Wasser umkrystallisirt.

Es hat sich als vortheilhafter herausgestellt, das Erhitzen nur kurze Zeit, bis sich eine wieder verschwindende Trübung der Flüssigkeit bemerklich macht, dauern zu lassen, weil bei längerer Einwirkung zum Theil eine weitergehende Zersetzung unter Bildung von Nebenproducten stattfindet, in deren wässriger Lösung reichlich gebundene Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

Zur Trennung von diesen Nebenproducten, welche noch der Untersuchung harren und deren Auftreten niemals ganz vermieden werden kann, eignet sich am besten absoluter Methylalkohol, welcher

¹⁾ Behrend, diese Berichte 15, 1613 und Ann. d. Chem. 222, 116; Beilstein und Wiegand, diese Berichte 16, 1264; Traube, diese Berichte 24, 364.

²⁾ Diese Berichte 23, 1653, 24, 360.

nur das sulfaminsaure Salz reichlich aufnimmt. Auf Zusatz von Aether zur filtrirten Lösung erhält man das phenylsulfaminsaure Ammon in weissen atlasglänzenden Blättern vom Schmp. 152° , welche sich leicht in Wasser und Methylalkohol, schwer in kaltem, leichter in siedendem Aethylalkohol lösen. Die concentrirte, wässrige Lösung des Salzes bleibt sowohl auf Zusatz von Chlorbaryum, wie auch von Natronlauge vollkommen klar. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_2SO_3$.

Procente: S 16.84.

Gef. » » 16.50.

Amidosulfonsäure und *o*-Toluidin.

Amidosulfonsaures *o*-Toluidin, $NH_2 \cdot SO_3H \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Dieses Salz lässt sich durch Zusammenbringen der Componenten in concentrirter, wässriger Lösung nicht in reiner Form gewinnen. In quantitativer Ausbeute erhält man es durch Zusatz der berechneten Quantität fein gepulverter Amidosulfonsäure zur alkoholischen *o*-Toluidinlösung. Unter Erwärmung tritt rasch Lösung ein und beim Erkalten krystallisirt das Salz in farblosen Prismen aus. Der in Lösung verbliebene Rest des Salzes wird durch Aether in weissen Nadeln gefällt. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sie schmilzt bei 131° . Durch Alkalien wird sie unter Abscheidung von *o*-Toluidin zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2SO_3$.

Procente: N 13.72, S 15.68.

Gef. » » 14.05, » 15.74.

o-Tolylsulfaminsaures Ammon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NHSO_3NH_4$.

Zu seiner Darstellung wurde 1 Th. gepulverte Amidosulfonsäure mit 5—6 Th. *o*-Toluidin im Kolben über freier Flamme unter Umschütteln erhitzt. Bei Beginn des Siedens macht sich eine bald wieder verschwindende Trübung bemerklich, worauf man das Erhitzen unterbricht. Nach dem Erkalten des einen Krystallbrei bildenden Kolbeninhalts entfernt man das überschüssige Toluidin durch Waschen mit Aether, löst den Rückstand in wenig Methylalkohol und versetzt die von geringen Mengen unlöslicher Nebenproducte abfiltrirte Lösung mit Aether oder Ligroin. Das Ammonsalt krystallisirt in concentrisch gruppirten, weissen Nadeln, welche bei 214° sintern und bei 241° schmelzen. Die Substanz zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das vorstehend erwähnte phenylsulfaminsaure Ammon. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2SO_3$.

Procente: C 41.17, H 5.88, N 13.72.

Gef. » » 41.09, » 6.21, » 13.89.

Amidosulfonsäure und *p*-Toluidin.

Amidosulfonsaures *p*-Toluidin, $\text{NH}_3\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, wurde wie das oben erwähnte *o*-Toluidinsalz dargestellt. Es krystallisiert bei langsamer Abscheidung aus alkoholischer Lösung in farblosen Prismen, aus Wasser in glänzenden, sich fettig anführenden Blättern, Schmp. 139° . Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_3$.

Procente: N 13.72, S 15.68.

Gef. » » 13.76, » 15.84.

p-Tolylsulfaminsaures Ammon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHSO}_3\text{NH}_4$.

Die Darstellung geschah in der bei der Orthoverbindung angegebenen Weise. Das Salz ist leicht in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Aethylalkohol löslich. Es krystallisiert aus Alkohol-Aether in grossen, weissen, glänzenden Blättern, welche bei 206° sintern und bei 215° geschmolzen sind. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_3$.

Procente: C 41.17, H 5.88, N 13.72.

Gef. » » 41.20, » 6.05, » 13.69.

Versetzt man die wässrige Ammonsalzlösung mit conc. Natron- oder Kalilauge, so scheiden sich die betreffenden Alkalisalze in weissen Blättchen ab. Lösungen von Blei-, Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalzen bewirken keine Fällung.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_8\text{NSO}_3)_2\text{Ba}$, fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung des Ammonsalzes als weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Baryumchlorid schwer, leicht in heissem Wasser löst und aus diesem in weissen, glänzenden, flachen Nadeln krystallisiert, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Analysen: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 6.26.

Gef. » » 6.60.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$ (wasserfrei)

Procente: Ba 26.91.

Gef. » » 26.62.

p-Tolylsulfaminsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHSO}_3\text{H}$.

Giebt man zur concentrirten wässrigen Lösung des Ammonsalzes unter Kühlung vorsichtig concentrirte Salzsäure in mässigem Ueberschuss, so erfüllt sich nach kurzer Zeit die Flüssigkeit mit weissen, concentrisch gruppirten Nadeln der freien Sulfaminsäure. Die Krystalle werden abfiltrirt und auf porösem Thon getrocknet. Um die letzten Spuren anhängender Salzsäure zu entfernen, bringt man die Substanz in einen mit Stangenkali beschickten Vacuum-Exsiccator.

Wir erhielten so die Säure in derart reinem Zustande, dass ihre wässrige Lösung weder mit Baryum- noch mit Silbersalz eine merkliche Trübung gab. Die Verbindung ist sehr löslich in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, dagegen wird sie von mässig concentrirter Salzsäure weniger reichlich aufgenommen. Sie zeigt, wie manche Sulfonsäuren, keinen scharfen Schmelzpunkt. Wir fanden ihn zwischen $175-190^{\circ}$ liegend. Man erhält annähernd 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Analyse: Ber. für $C_7H_9NSO_3$.

Procente: C 44.92, H 4.81, N 7.49, S 17.11.

Gef. » » 44.40, » 5.24, » 7.69, » 17.40.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Baryumchlorid das in glänzenden Flittern ausfallende, schon erwähnte Barytsalz.

Wird die wässrige Lösung der Sulfaminsäure einige Zeit erhitzt, so tritt Zersetzung unter Bildung von *p*-Toluidinsulfat ein. Zusatz von Mineralsäuren beschleunigt diese Spaltung. Dieselbe Veränderung erleidet die Säure bei längerem Liegen in feuchter Luft, ebenso auch beim Erhitzen der trocknen Substanz auf 100° .

Uebersättigt man die wässrige Lösung der Säure mit Natriumnitrit, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung von kleinen, weissen, derben Krystallen eines Natriumsalzes in reichlicher Menge, welches in trockenem Zustande sehr unbeständig ist. Schon nach einer Viertelstunde macht sich eine langsam fortschreitende Zersetzung wahrnehmbar. Bildungsweise und Verhalten dieses sehr reactionsfähigen Salzes deuten darauf hin, dass in demselben das phenylnitrosaminsulfonsaure Natrium, $C_6H_5 \cdot N(NO)SO_3Na$, vorliegt, dessen eingehende Untersuchung wir uns vorbehalten.

Amidosulfonsäure und α -Naphtylamin.

Amidosulfonsaures α -Naphtylamin, $NH_2SO_3H \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_7$.

Die concentrirte, wässrige Lösung der Amidosulfonsäure wird mit der berechneten Menge in Alkohol gelöstem α -Naphtylamin gemischt und mit Aether versetzt. Das Salz fällt in glänzenden Blättern aus, welche sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen und sich bei längerem Liegen an der Luft oberflächlich violett färben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2SO_3$.

Procente: N 11.66, S 13.33.

Gef. » » 11.88, » 13.78.

α -Naphtylsulfaminsaures Ammon, $C_{10}H_7NH \cdot SO_3NH_4$, wurde wie die vorstehend beschriebenen sulfaminsauren Salze erhalten.

Zur Entfernung des unangegriffenen α -Naphtylamins wurde die krystallinisch erstarrende Schmelze noch warm mit dem gleichen Volum Benzol und hierauf mit dem mehrfachen Volum Aether ver-

setzt. Durch Krystallisation aus Methylalkohol, dann aus Wasser wurde das Salz gereinigt.

Aus Alkohol krystallisirt es in kurzen, zu Drusen vereinigten, farblosen, zugespitzten Prismen; aus Wasser erhielten wir es in Gestalt glänzender Blättchen. Die Substanz ist nur wenig in kaltem Wasser und Alkohol löslich und schmilzt bei 245° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2SO_3$.

Procente: N 11.66.

Gef. » » 11.40.

Baryumsalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ba$. Dieses in Wasser schwer lösliche Salz wurde durch Fällung einer wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Baryumchlorid als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus heissem Wasser krystallisirt es in glänzenden Flittern.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2O_6Ba$.

Procente: Ba 23.58.

Gef. » » 23.34.

Das Silbersalz, $C_{10}H_8NSO_3Ag$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Ammonsalzlösung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in siedendem Wasser nur schwierig löst und daraus in kurzen Nadelchen anschießt, welche sich nach einiger Zeit oberflächlich violett färben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8NSO_3Ag$.

Procente: Ag 32.72.

Gef. » » 32.38.

α -Naphtylsulfaminsäure, $C_{10}H_7NH.SO_3H$, scheidet sich beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Salzsäure in weissen Nadelchen ab, welche im Gegensatz zur weniger beständigen *p*-Tolylsulfaminsäure aus warmem Wasser oder siedendem Methylalkohol unzersetzt umkrystallisirt werden können. Wir erhielten so die Säure in farblosen, flachen Nadeln, welche bei 272° unter Zersetzung schmelzen. Auch diese Substanz nimmt nach einiger Zeit eine schwach violette Färbung an.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NSO_3$.

Procente: C 53.81, H 4.04, N 6.27, S 14.35.

Gef. » » 54.06, 53.32, » 4.31, 4.48, » 6.05, » 14.71.

Amidosulfonsäure und asymm. Methylphenylhydrazin.

Amidosulfonsaures Methylphenylhydrazin, $NH_2.SO_3H.C_7H_{10}N_2$, wurde wie das oben erwähnte Naphtylaminsalz dargestellt und aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Gestalt glänzender weisser Blätter vom Schmp. 106° abgeschieden. Die Substanz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}N_3SO_3$.

Procente: S 14.61.

Gef. » » 14.97.

Methylphenylhydrazidosulfonsaures Ammon, $C_6H_5(CH_3)N \cdot NH \cdot SO_3NH_4$, erhielten wir durch vorsichtiges Erhitzen von Amidosulfonsäure (1 Th.) mit Methylphenylhydrazin (6 Th.). Die Isolirung des Salzes geschah in bekannter Weise. Es ist leicht in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Aethylalkohol löslich und krystallisirt in grossen, weissen, glänzenden Blättern vom Schmp. 217° . Die Ausbeute ist eine sehr reichliche.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}N_3SO_3$.

Procente: C 38.35, H 5.93, N 19.18, S 14.61.

Gef. » » 38.42, » 6.19, » 19.61, » 14.84.

Die Salze der Hydrazidosulfonsäure sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Das Silbersalz ist ganz unbeständig. Giebt man zur wässrigen Ammonsalzlösung Silbernitrat, so findet augenblicklich Abscheidung von metallischem Silber statt. Die Darstellung der freien Säure gelang nicht.

Amidosulfonsäure und asymm. Diphenylhydrazin.

Amidosulfonsaures Diphenylhydrazin, $NH_2SO_3H \cdot C_{12}H_{13}N_2$, bildet sich beim Erhitzen der Componenten in alkoholischer Lösung. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol lösen. In Wasser löst sich das Salz unter partieller Dissociation. Es schmilzt bei $120-121^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}N_3SO_3$.

Procente: N 14.43.

Gef. » » 14.94.

Es ist uns auf keine Weise bisher gelungen, das entsprechende hydrazidosulfonsaure Ammon darzustellen. Neben Producten einer weitergehenden Zersetzung konnte nur unveränderte Amidosulfonsäure zurückgewonnen werden.

Amidosulfonsäure und Amylamin.

Amidosulfonsaures Amylamin, $NH_2 \cdot SO_3H \cdot NH_2 \cdot C_5H_{11}$. Erwärmt man die Componenten in concentrirter, alkoholischer Lösung, so erstarrt nach kurzer Zeit die klare Flüssigkeit zu einer grossblättrigen Krystallmasse. Bei langsamer Krystallisation bekommt man das Salz in grossen, durchsichtigen Tafeln, welche sich fettig anfühlen und von Wasser und Methylalkohol leicht und reichlich aufgenommen werden.

Die Krystalle schmelzen bei 185° .

Analyse: Ber. für $C_5H_{15}N_2SO_3$.

Procente: N 15.21, S 17.39.

Gef. » » 15.05, » 17.65, 17.74.

Amylsulfaminsaures Amylamin, $C_5H_{11}NH \cdot SO_3H \cdot NH_2 \cdot C_5H_{11}$. Erhitzt man Amidosulfonsäure mit überschüssigem Amylamin.

zum Sieden, so bildet sich nur das vorstehend beschriebene Salz. Eine Umlagerung in das sulfaminsaure Salz tritt bei dieser relativ niedrigen Temperatur noch nicht ein. Es wurden daher 1 Th. Amidosulfonsäure und 6 Th. Amylamin im zugeschmolzenen Rohr 3–4 Std. auf 190–200° erhitzt. Der klare, flüssige Röhreninhalt schied auf Aetherzusatz glänzende Blättchen vom Schmp. 110° ab, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Natronlauge eine ölige Abscheidung von Amylamin. Dieses Verhalten und das Ergebniss der Analyse weisen darauf hin, dass in der Verbindung das Amylaminsalz der Amylsulfaminsäure in annähernd reinem Zustande vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{26}N_2SO_3$.

Procente: C 47.24, H 10.23, N 11.84.

Gef. » » 46.32, » 9.84, » 11.03.

616. Franz Feist und Hugo Arnstein: Ueber aromatische Homologe des Aethylendiamins.

[Mitgetheilt von Franz Feist.¹⁾]

(Eingegangen am 21. December.)

Phenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2NH_2$, und Diphenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$, sind nebst einigen ihrer nächsten Derivate bereits kurz in vorläufigen Notizen²⁾ beschrieben worden. Im Folgenden soll zusammenhängend über unsere Versuche berichtet werden.

Die beiden Basen sind durch Reduction des Phenylglyoxims bzw. Benzildioxims mit Natrium und absolutem Alkohol auf ganz gleiche Versuchsart³⁾ erhalten worden. Das Diamin ist aber jeweilen nicht das einzige Product des Reductionsprocesses; vielmehr entstehen mehrere Nebenproducte, die im Falle des Diphenyläthylendiamins zum Theil näher untersucht worden sind. Wenn das Reactionsproduct mit Säure neutralisirt ist und der Alkohol mit Dampf abgeblasen wird, so geht mit diesem eine Verbindung von äusserst unangenehm indolartigem, sehr fest haftendem Geruche über, die aus äusseren Gründen noch nicht isolirt wurde. Da sie aus saurer Lösung übergeht, hat sie keinesfalls basischen Character; wahrscheinlich liegt ein

¹⁾ Ein grosser Theil der vorliegenden Angaben ist der Dissertation von Hrn. Hugo Arnstein, 1895, entnommen, die seit Juni abgeschlossen vorliegt.

²⁾ Feist, diese Berichte 27, 213; Feist und Arnstein, diese Berichte 28, 425.

³⁾ Beschrieben in diesen Berichten 27, 214.