

422. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf *p*-Chloranilin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. Juli 1901.)

Amidosulfonsäure wirkt auf primäre organische Amine und Hydrazine nach Versuchen, die in Gemeinschaft mit F. Kretschmer¹⁾, H. Jänicke²⁾ und L. Lowitsch³⁾ schon vor mehreren Jahren von mir ausgeführt wurden, unter Bildung sulfaminsaurer Ammoniumsalze ein:



Die Reaction vollzieht sich erst bei Temperaturen über 100°. Liegt der Siedepunkt der betreffenden Base genügend hoch, wie beispielsweise bei den aromatischen Aminen, so geschieht die Darstellung der sulfaminsauren Salze durch kurzes Erhitzen der Amidosulfonsäure mit einem Ueberschuss der Base bis zu deren Siedepunkt. Niedriger siedende Amine, wie *i*-Amylamin und Benzylamin (l. c.), die erst bei einer über ihrem Siedepunkt liegenden Temperatur mit der Säure reagiren, müssen daher mit dieser zusammen in geschlossenen Gefäßen erhitzt werden, wobei regelmässig aus dem intermediär entstehenden sulfaminsauren Ammoniumsalz infolge Verdrängung des Ammoniaks durch die im Ueberschuss vorhandene, starke, organische Base das sulfaminsaure Salz der Letzteren entsteht. So liefern Amidosulfonsäure und *i*-Amylamin *i*-amylsulfaminsaures *i*-Amylamin (l. c.). Während im Allgemeinen die Amine bei vorsichtigem Erhitzen mit Amidosulfonsäure recht befriedigende Ausbeuten an sulfaminsaurem Salz ergaben, zeigte sich, dass die Bildung dieser Salze bei Anwendung hochsiedender Basen, besonders wenn längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde, mehr und mehr zurücktritt zu Gunsten von Nebenproducten, die unter bestimmten Versuchsbedingungen sogar zum Hauptproduct der Reaction werden können. Die ersten diesbezüglichen Beobachtungen machte ich schon vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit A. Ruppert⁴⁾, als wir das Verhalten von Amidosulfonsäure gegen *p*-Chloranilin untersuchten.

Wir fanden, dass bei vorsichtigem Erhitzen der Componenten überwiegend *p*-chlorphenylsulfaminsaures Ammonium, Cl.C₆H₄.NH.SO₃.NH₄, entstand, während bei längerem Sieden des Gemisches die Menge dieses Salzes stetig abnahm und an seine Stelle ein isomeres Product trat, das sich als das Ammoniumsalz einer *p*-Chloranilinsulfosäure erwies.

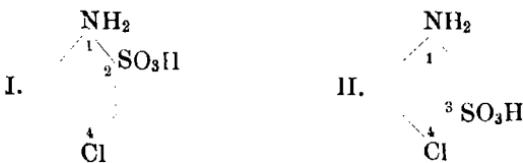
¹⁾ Diese Berichte 27, 1241 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 28, 3160 [1895].

³⁾ Diese Berichte 30, 869 [1897].

⁴⁾ Zur Kenntniß der Sulfaminsäuren und Sulfnitrosaminsäuren der aromatischen Reihe. Inauguraldissertation, Erlangen 1896.

In Gemeinschaft mit J. Cassel¹⁾ wurde dieser Isomerisationsprocess näher untersucht und die Versuchsbedingungen dahin abgeändert, dass nicht mehr ein Ueberschuss der Base auf die Amidosulfonsäure zur Einwirkung kam, sondern dass reines amidosulfon-saures *p*-Chloranilin für sich auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt wurde. Wird dieses Salz, dessen Schmp. bei 160° liegt, auf Temperaturen bis 150° erwärmt, so bleibt es unverändert. Erhitzt man auf die Schmelztemperatur, so verflüssigt es sich, um gleich darauf wieder zu erstarren.

Die Reactionsmasse enthält hauptsächlich *p*-chlorphenylsulfaminsaures Ammonium und *p*-chlorphenylsulfaminsaures *p*-Chloranilin, neben saurem Ammoniumsulfat und schwefelsaurem *p*-Chloranilin, die ihre Entstehung einer Nebenreaction verdanken; auch entweicht etwas Ammoniakgas. Erhitzt man höher — bis 180° — so nimmt die Menge der sulfaminsauren Salze ab; an deren Stelle treten diejenigen einer *p*-Chloranilinsulfosäure. Bei 230—250° werden diese Salze, neben den schon erwähnten Producten einer tiefergreifenden Zersetzung, zum Hauptproduct, während sulfaminsaure Salze kaum mehr nachweisbar sind. Es findet somit bei höherer Temperatur eine Wanderung des Restes $\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4$ vom Aminstickstoff an ein Kohlenstoffatom des Benzolringes statt. Hierbei konnte das Salz einer Sulfosäure von der Formel I oder II, oder ein Gemisch der beiden Isomeren entstehen:



Bei kurzem Erhitzen auf Temperaturen von 230—250° erwies sich das Umlagerungsproduct als einheitlich. Nur bei einem Versuche, als längere Zeit erhitzt wurde, konnte neben dem Hauptproduct in geringer Menge ein Isomeres isolirt werden.

Die Constitution der durch Umlagerung entstandenen Sulfosäure wurde durch Ueberführung in eine Chlorbenzolsulfosäure, bezw. deren Chlorid und Amid, festgestellt. Letzteres konnte durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften mit *m*-Chlorbenzolsulfonamid identifizirt werden. Der Rest $\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4$ war somit bei der Umlagerung in Metastellung zum Chlor des *p*-Chloranilins und in Orthostellung zum Aminrest getreten. Die Säure ist daher 4-Chlor-1-amino-benzol-2-sulfosäure (Formel I). Damit in Uebereinstimmung

¹⁾ Die drei isomeren Chlorphenylsulfaminsäuren und ihre Umlagerungsproducte. Dissertation, Erlangen 1900.

steht auch, dass sie sich nicht identisch erwies mit der durch Sulfurirung mittels rauchender Schwefelsäure aus *p*-Chloranilin darstellbaren Sulfosäure, der den Untersuchungen von Claus und Mann¹⁾ und P. Fischer²⁾ zufolge die Constitution einer 4-Chlor-1-amido-benzol-3-sulfosäure (Formel II) zukommen muss.

Bemerkenswerth ist der Unterschied zwischen der Umlagerungsfähigkeit der freien Sulfaminsäuren und der sulfaminsauren Salze. Erstere geben, wie Bamberger³⁾ an der Phenylsulfaminsäure gezeigt hat, schon bei Zimmertemperatur in *o*-Amidosulfosäuren über, während bei Letzteren erst gegen 200° die Umlagerung beginnt.

Amidosulfonsaures p-Chloranilin, Cl.C₆H₄.NH₂, HSO₃.NH₂.

Zur Darstellung dieses Salzes wird *p*-Chloranilin (etwas mehr als die molekulare Menge) in absolutem Alkohol gelöst, fein gepulverte Amidosulfonsäure (1 Mol.-Gew.) eingetragen und bis zur vollständigen Lösung gelinde erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer blättrigen Krystallmasse. Zur völligen Abscheidung des Salzes fügt man etwas Aether hinzu.

Durch Umkristallisiren aus wenig absolutem Alkohol erhält man es in schönen, grossen, glasglänzenden Blättern vom Schmp. 160°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Salz ist bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht zersetzlich unter Bildung von saurem Ammoniumsulfat.

0.1655 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 755 mm). — 0.1652 g Sbst.: 0.1765 g BaSO₄.

C₆H₉O₃N₂ClS. Ber. N 12.47, S 14.25.
Gef. » 12.59, » 14.67.

p-Chlorphenylsulfaminsaures Ammonium, Cl.C₆H₄.NH.SO₃.NH₄.

Feingepulverte Amidosulfonsäure wird in die fünffache Menge *p*-Chloranilin eingetragen, das in einem Kölbchen über freier Flamme verflüssigt worden war. Unter beständigem Schütteln wird die Mischung vorsichtig weiter erhitzt, ohne dass sie hierbei in's Sieden geräth. Wenn sich die Säure gelöst hat, was bei Anwendung kleinerer Mengen in wenigen Minuten eintritt, lässt man erkalten und fügt wenig Benzol hinzu, um ein Zusammenbacken der sich ausscheidenden Salze zu verhindern. Nach völligem Erkalten wird mit Aether verdünnt und das Reactionsproduct auf dem Filter zur Entfernung des überschüssigen *p*-Chloranilins mit diesem Lösungsmittel ausgewaschen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 92. ²⁾ Diese Berichte 24, 3196 [1891].

³⁾ Diese Berichte 30, 654, 2275 [1897]. Durch Erhitzen von phenylsulfaminsaurem Baryum auf 180° erhielt E. Bamberger sulfanilsaures Baryum (l. c.).

Den Salzrückstand behandelt man hierauf mit warmem Alkohol, welcher die als Nebenproduct auftretenden Sulfate ungelöst lässt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das schwerer lösliche *p*-chlorphenylsulfaminsaure *p*-Chloranilin (s. u.) ab. Das *p*-chlorphenylsulfaminsaure Ammonium wurde aus dem Filtrate durch Zusatz von wasserfreiem Aether oder durch vorsichtiges Einengen abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol zu reinigen versucht. Es gelingt aber nur schwierig, dieses Salz vollständig von den Nebenproducten zu befreien. Es krystallisiert in glänzenden, farblosen Tafeln, die sich etwas über 200° (ca. 205°) unter Schwärzung zersetzen und sich sehr leicht in Wasser lösen. Bei längerem Liegen an feuchter Luft, noch rascher beim Erwärmen der wässrigen Lösung, tritt partielle Zersetzung ein.

0.1341 g Sbst.: 0.1584 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1171 g Sbst.: 13 ccm N (140, 731 mm). — 0.145 g Sbst.: 16.1 ccm N (17°, 748 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.1147 g Ag Cl. — 0.1401 g Sbst.: 0.1493 g BaSO₄.

C₆H₉O₃NClS. Ber. C 32.07, H 4.01, N 12.47, Cl 15.81, S 14.25.
Gef. » 32.21, » 4.35, » 12.56, 12.68, » 15.75, » 14.63.

p-Chlorphenylsulfaminsaures *p*-Chloranilin,
Cl.C₆H₄.NH.SO₃H, NH₂.C₆H₄Cl.

Amidosulfonsaures *p*-Chloranilin (10 g) wurde im Oelbade 10 Minuten auf 160° erhitzt, wobei unter Verflüssigung und Wiedererstarren ein bläulich gefärbtes Product entstand. Die erkalte und zerkleinerte Schmelze wurde mit heissem Alkohol extrahirt, die Lösung mit wenig Thierkohle entfärbt und eingeengt. Das in Alkohol in der Kälte ziemlich schwer lösliche Salz krystallisiert daraus in sternförmig gruppierten, weissen Nadelchen, die sich bei 190° unter Dunkelfärbung zu zersetzen anfangen. In der alkoholischen Mutterlauge bleibt das vorstehend beschriebene, leichter lösliche Ammoniumsalz.

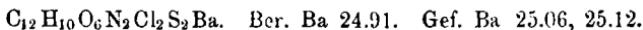
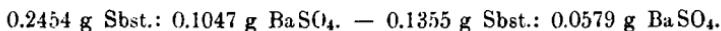
0.1087 g Sbst.: 8.6 ccm N (22°, 738 mm). — 0.3393 g Sbst.: 0.2469 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂O₃N₂Cl₂S. Ber. N 8.36, S 9.58.
Gef. » 8.59, » 9.99.

p-Chlorphenylsulfaminsaures Baryum, (C₆H₅O₃NClS)₂Ba.

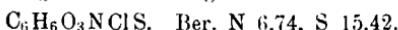
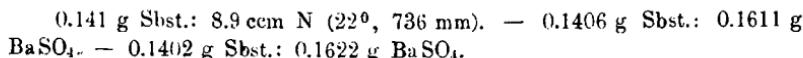
Zur Gewinnung der in Wasser ziemlich leicht löslichen freien Sulfaminsäure eignet sich am Besten das in der Ueberschrift genannte Salz. Zu seiner Darstellung wird die durch Erhitzen von amidosulfonsaurem *p*-Chloranilin auf 160° erhaltene Schmelze in heissem Wasser gelöst und mit einer concentrirten, wässrigen Baryumhydroxydlösung im Ueberschuss versetzt. Man erwärmt nun so lange gelinde auf dem Wasserbade, bis alles Ammoniak sich verflüchtigt hat, beseitigt den Ueberschuss des Baryhydrats durch Einleiten von

Kohlensäure und engt das Filtrat vorsichtig bis zur beginnenden Krystallisation ein. Das Baryumsalz krystallisiert in weissen Nadeln, die sich in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol nur mässig, leicht in heissem Wasser lösen. Durch Kochen der wässrigen Lösung des Salzes mit Salzsäure wird es quantitativ in *p*-Chloranilin, Schwefelsäure und Baryumsulfat zerlegt, zum Unterschied von den Salzen der durch Umlagerung entstandenen Sulfosäuren, die beim Kochen mit verdünnten Säuren keine Schwefelsäure abspalten.

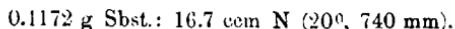


p-Chlorphenylsulfaminsäure, $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{NH.SO}_3\text{H}$.

Aus der wässrigen Lösung des vorstehend beschriebenen Baryumsalzes wird das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat, die freie Sulfaminsäure enthaltend, bei mässiger Wärme, am besten in vacuo, eingeengt. Die Säure krystallisiert in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich unscharf bei 200° unter Zersetzung dunkel färben und sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol lösen. Die wässrige Lösung der reinen Säure darf durch Natronlauge, verdünnte Schwefelsäure und Chlorbaryum nicht getrübt werden. Bei längerem Stehen ihrer wässrigen Lösung, noch rascher beim Erwärmen, geht die Säure in schwefelsaures *p*-Chloranilin über. Die Schwefelbestimmung geschah durch Kochen der Säure mit wässriger Salzsäure und Chlorbaryum. Eine Beimengung der durch Umlagerung entstehenden Sulfosäure würde sich hierbei durch einen Mindergehalt an Schwefel bzw. Baryumsulfat zu erkennen geben.



Die Säure in ein sulfinitrosaminsaures Salz überzuführen, gelang nicht. Beim Eintragen in eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumnitrit schied sich in Folge tiefergreifender Zersetzung das schon bekannte, aus Alkohol in gelben Nadelchen krystallisirende *p*-Dichlordiazoamidobenzol aus.



Das *p*-chlorphenylsulfaminsaure Silber konnte durch Umsetzung eines der oben erwähnten Salze mit Silbernitrat nicht erhalten werden. Es wurde durch Digeriren der freien Säure mit in Wasser suspendirtem Silbercarbonat bei mässiger Wärme dargestellt. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisiert das Salz in feinen, weissen Nadeln,

die sich in kaltem Wasser mässig, in Alkohol garnicht lösen und sich am Licht oberflächlich grau färben.

0.3129 g Sbst.: 0.1435 g AgCl.

$C_6H_5O_3NCISAg$. Ber. Ag 34.34. Gef. Ag 34.51.

4-Chlor-1-amidobenzol-2-sulfosäure.

Zur Darstellung der Säure wird amidosulfonsaures *p*-Chloranilin im Oelbade kurze Zeit auf 250° erhitzt. Bessere Ausbeuten ergaben sich, wenn ein Gemisch von feingepulverter Amidosulfonsäure mit überschüssigem *p*-Chloranilin (1 Theil Säure, 3 Theile Base) einige Zeit auf 230° erhitzt wurde. Zur Befreiung von freiem *p*-Chloranilin wurden die zerkleinerten Schmelzen mit Aether behandelt, der Rückstand in Wasser gelöst und in einer Schale mit Barythydrat im Ueberschuss bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Dadurch werden die Nebenproducte und eventuell der Umlagerung entgangenes sulfaminsaures Salz zersetzt. Hierauf entfernt man den Barytüberschuss durch Einleiten von Kohlensäure und hat nun im Filtrat das Baryumsalz der durch Umlagerung entstandenen Sulfosäure. Auf Zusatz der zur Ausfällung des Baryums nöthigen Menge Schwefelsäure hinterbleibt im Filtrat die Sulfosäure, die aus der passend eingeengten Lösung in schwach röthlich gefärbten Nadeln krystallisiert und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos erhalten wird. Aus der heißen, concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in feinen Nadeln ab. Werden diese mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser längere Zeit erwärmt, so verwandeln sie sich allmählich in farblose, derbe Täfelchen. Die Säure ist frei von Krystallwasser und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 280°. Wird sie mit Phosphorpentachlorid erwärmt und das Reactionsproduct mit Eis zersetzt, so resultirt die unveränderte Säure.

0.1025 g Sbst.: 0.13 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 0.1234 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 734 mm). — 0.1701 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 740 mm). — 0.0978 g Sbst.: 0.1141 g BaSO₄. — 0.1798 g Sbst.: 0.2075 g BaSO₄.

$C_6H_5O_3NCIS$. Ber. C 34.69, H 2.89, N 6.74, S 15.42.

Gef. » 34.59, » 3.08, » 6.99, 6.67, » 15.76, 15.84.

Diese Säure wurde von Claus und Mann¹⁾ bei der Sulfurirung des *p*-Chloranilins mit rauchender Schwefelsäure als Nebenproduct erhalten.

Das Baryumsalz wurde, wie vorstehend angegeben, dargestellt und krystallisiert aus wässriger Lösung in farblosen, derben, zu Drusenverwachsenen Prismen, die sich leicht in heissem Wasser, garnicht in Alkohol lösen.

0.4481 g Sbst.: 0.192 g BaSO₄. — 0.2168 g Sbst.: 0.0916 g BaSO₄.

$C_{12}H_{10}O_6N_2Cl_2S_2Ba$. Ber. Ba 24.91. Gef. Ba 25.19, 24.84.

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 94.

Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Baryumsalzes als weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag ab, der sich auch in heissem Wasser nur schwierig löst und daraus in derben Nadelchen krystallisiert.

0.263 g Sbst.: 0.1205 g AgCl.

C₆H₅O₃NClS Ag. Ber. Ag 34.34. Gef. Ag 34.47.

Diazotirung der 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfosäure.

Die Diazoniumverbindung der Säure gewinnt man entweder durch Einleiten gasförmiger salpetriger Säure in die gekühlte, wässrige Suspension der freien Säure oder durch Mischen einer concentrirten, wässrigen Lösung von Natriumnitrit (in geringem Ueberschuss) mit einer ebensolchen der Säure in Kali- oder Natron-Lange und nachfolgendes Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung. Das Reactionsproduct scheidet sich in feinen, schwach gelblichen Nadelchen ab, die sich in kaltem Wasser nur mässig lösen. Die Diazoverbindung ist auffallend beständig; durch Kochen mit absolutem Alkohol wird sie nicht merklich angegriffen. Beim Erhitzen im Proberöhrchen zersetzt sie sich unter schwachem Verpuffen und Aussostung weisser Nebel.

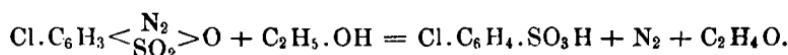
Die Stickstoffbestimmung wurde in einem Kölbchen ausgeführt, das einerseits mit einem Kohlensäureentwickelungs-Apparat, andererseits mit dem Azotometer in Verbindung stand. Die abgewogene Substanz befand sich in einem Röhrchen, das im Kolben in verdünnter Schwefelsäure aufrecht stand und erst, nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, umgeworfen wurde, sodass dann die Substanz mit der Säure in Berührung kam. Die Zersetzung und Stickstoffentwicklung begann erst beim Sieden der verdünnten Schwefelsäure.

0.1125 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 738 mm). — 0.0971 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 740 mm).

C₆H₃O₃N₂ClS. Ber. N 12.81. Gef. N 13.02, 13.13.

Ueberführung der 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfosäure in *m*-Chlorbenzolsulfosäure.

Wie vorstehend erwähnt, wird die 4-Chlor-1-diazobenzol-2-sulfosäure beim Kochen in absolut alkoholischer Lösung nicht angegriffen. Zur Elimination des Diazoniumrestes musste die Substanz mit absolutem Alkohol im Einschmelzrohr 1 Stunde auf 110° erhitzt werden.



Es resultierte eine dunkelgefärbte Lösung, die auf Zusatz von Wasser geringe Mengen harziger Producte abschied. Zur Reinigung wurde die wässrige Lösung mit Thierkohle gekocht und dann die

Säure in das Baryumsalz übergeführt. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung krystallisierte das Salz in schönen, durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen. Es enthält $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, die es erst beim Erhitzen auf 180° vollständig abgiebt. Kieselinsky¹⁾ fand bei diesem Salz einen Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser.

0.3748 g Sbst.: 0.0191 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 0.0707 g BaSO₄.

C₁₂H₈O₆Cl₂S₂Ba + $1\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. H₂O 4.93, Ba 25.04.

Gef. » 5.09, » 25.24.

Zum Vergleich wurde aus käuflicher *m*-Anilinsulfosäure das *m*-chlorbenzolsulfosaure Baryum dargestellt. Es zeigte dieselbe Krystallform und enthielt ebenfalls $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

0.4688 g Sbst.: 0.0218 g H₂O.

C₁₂H₈O₆Cl₂S₂Ba + $1\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. H₂O 4.93. Gef. H₂O 4.65.

Zur sicheren Identificirung wurde das aus der diazotirten Säure gewonnene *m*-chlorbenzolsulfosaure Baryum in das Kaliumsalz übergeführt und dieses mit Phosphorpentachlorid behandelt. Es entstand ein öliges Sulfochlorid, aus welchem mit gasförmigem Ammoniak das Sulfonamid erhalten wurde. Es krystallisierte aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 147° . Kieselinsky (l. c.) fand den Schmelzpunkt des *m*-Chlorbenzolsulfonamids bei 148° .

4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfosäure, Cl.⁴C₆H₃(NH₂).SO₃H.¹³

Wie eingangs angeführt, wurde diese Säure nur einmal in geringer Menge neben der 1.2.4-Säure erhalten, als *p*-Chloranilin mit Amidosulfosäure längere Zeit auf 250° im Oelbade erhitzt wurde. Die aus der Mutterlauge von der auskrystallisierten 1.2.4-Säure durch fractionirte Krystallisation gewonnene Säure schied sich aus Wasser in langen, schwach röthlich gefärbten Spiessen aus, die von diesem Lösungsmittel schwerer als die isomere Säure aufgenommen wurden. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser und begann, sich bei ungefähr 280° unter Schwärzung zu zersetzen. Die Ausbeute war, wie erwähnt, sehr gering.

0.1778 g Sbst.: 0.2248 g CO₂, 0.0485 g H₂O.

C₆H₆O₃NCIS. Ber. C 34.69, H 2.98.

Gef. » 34.48, » 3.08.

Zum Vergleich wurde die von Claus und Mann (l. c.), P. Fischer (l. c.) und Armstrong²⁾ beschriebene 4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfosäure nach dem Verfahren der erstgenannten Autoren durch Erhitzen von *p*-Chloranilin mit dem 8-fachen Gewicht rauchender Schwefelsäure dargestellt. Da die 15 pCt. Anhydrid enthaltende Schwefelsäure, welche Claus und Mann benutzten, sich als fast wirkungslos erwies, wurde eine Säure mit 30—40 pCt. Anhydridgehalt

¹⁾ Ann. d. Chem. 180, 109.

²⁾ Diese Berichte 25, R. 752 [1892].

angewandt. Das nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erhaltene, dunkelgefärbte Sulfurirungsgemisch schied, in Wasser gegossen, nach einiger Zeit den grössten Theil der Sulfosäure in gefärbten Nadeln ab, die mittels Thierkohle gereinigt wurden. Die Mutterlaugen wurden mit Barythydrat übersättigt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und mit Thierkohle vom Farbstoff befreit. Aus dem Filtrate entfernte man durch genaues Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure das gelöste Baryum und erhielt nach dem Einengen der Lösung abermals eine reichliche Krystallisation der 1-3-4-Säure. Entgegen den Angaben von Claus und Mann und in Uebereinstimmung mit Armstrong konnte nur eine einzige Monosulfosäure aus dem Sulfurirungsproduct isolirt werden.

0.1532 g Sbst.: 0.196 g CO₂, 0.0431 g H₂O. — 0.2607 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 736 mm). — 0.288 g Sbst.: 0.1982 g AgCl, 0.322 g BaSO₄.

C₆H₆O₃NCIS. Ber. C 34.69, H 2.89, Cl 17.10, S 15.42.
Gef. » 34.89, » 3.12, » 17.02, » 15.35.

Bei langsamem Eindunsten einer wässrigen Lösung der 1-3-4-Säure konnte einmal das Auftreten eigenartig geformter Sphärokristalle beobachtet werden, die sich in Gestalt kreisrunder, dicker Scheibchen abschieden und nach längerem Verweilen sich vollständig in derbe Nadeln umwandelten. Die Säure beginnt bei circa 280°, sich zu zersetzen. Sie erwies sich durchaus identisch mit der vorstehend erwähnten, aus Amidosulfosäure und *p*-Chloranilin als geringfügiges Nebenproduct gewonnenen Säure.

Das Baryumsalz, durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser gewonnen, krystallisiert aus Wasser, in welchem es sich leicht löst, bei rascher Ausscheidung in weissen Nadeln. Bei langsamem Eindunsten der Lösung erhält man es in sehr grossen, wasserklaren, derb-tafelförmig ausgebildeten Krystallen mit 5 Mol. Krystallwasser. Claus und Mann fanden einen Gehalt von 6, P. Fischer einen solchen von 4 Mol. Krystallwasser.

0.6046 g Sbst.: 0.0835 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₆N₂Cl₂S₂Ba + 5 H₂O. Ber. H₂O 14.06. Gef. H₂O 13.81.

0.3961 g Sbst. (wasserfrei): 0.1699 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₆N₂Cl₂S₂Ba. Ber. Ba 24.91. Gef. Ba 25.21.

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Silbernitrat als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich in kaltem Wasser schwer, in heissem nur mässig löst und daraus in etwas lichtempfindlichen kurzen Nadeln krystallisiert.

0.2388 g Sbst.: 0.11 g AgCl.

C₆H₆O₃NCISAg. Ber. Ag 34.34. Gef. Ag 34.63.

Die Diazotirung der Säure mittels Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure lieferte eine in weissen Nadeln krystallisirende Diazo-

verbindung, die sich wie jene aus der 1-2-4-Säure (s. o.) recht beständig erwies.

0.099 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 736 mm).

$C_6H_3O_3N_2ClS$. Ber. N 12.81. Gef. N 12.97.

Versuche über die Einwirkung von Amidosulfosäure auf *o*- und *m*-Chloranilin, *m*- und *p*-Bromanilin, die drei Toluidine, *o*- und *p*-Anisidin, ψ -Cumidin und Aethylanilin, die ich in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Fachgenossen ausgeführt habe, sind in einigen, bereits gedruckten Dissertationen beschrieben. Ueber die Versuchsergebnisse soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

423. C. Paal und M. Hubaleck: Ueber die Einwirkung von Amidosulfosäure auf Piperidin.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut [der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 31. Juli 1901.)

Die Ueberführung des Piperidins in eine Sulfosäure mittels concentrirter Schwefelsäure gelingt bekanntlich nicht, da nach Versuchen von W. Koenig¹⁾ Letztere lediglich oxydirend auf die Base unter Bildung von Pyridin einwirkt. Auf indirectem Wege wurde vor einigen Jahren von R. Wolffenstein²⁾ *a*-Piperidinsulfosäure durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf das Chlorhydrat des δ -Amidovaleraldehyds dargestellt, der durch Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffperoxyd entsteht.

In der vorstehenden Mittheilung des Einen von uns ist nachgewiesen worden, dass das aus Amidosulfosäure und *p*-Chloranilin primär sich bildende sulfamiusaure Ammoniumsalz bei höherer Temperatur in das Salz einer Sulfosäure umgelagert wird.

In der Erwartung, in analoger Weise zu einer Piperidin-*N*-sulfosäure, $C_5H_{10}N \cdot SO_3H$ und eventuell durch Umlagerung aus dieser zu einer Sulfosäure zu gelangen, die den Substituenten SO_3H an ein Kohlenstoffatom des Piperidinrings gebunden enthält, wurde die Einwirkung von Amidosulfosäure auf Piperidin untersucht.

Amidosulfossaures Piperidin wurde mit überschüssiger Base auf Temperaturen von 150—200° erhitzt. Unter 150° fand keine Einwirkung statt. Die isolirte, gut krystallisirende Sulfosäure erwies sich beim Erhitzen mit Salzsäure beständig. Von einer den Sulfaminsäuren analog constituirten, am Stickstoff substituirten Piperidinsulfosäure, $C_5H_{10}N \cdot SO_3H$ liess sich erwarten, dass sie durch wässrige Säuren in Piperidin und Schwefelsäure zerfallen würde. Die inter-

¹⁾ Diese Berichte 12, 2341 [1879]. ²⁾ Diese Berichte 26, 2992 [1893].