

Die Substanz war nach der Messung stark zusammengeklumpt, doch scheint der Beginn der Sinterung schon bei Temperaturen unter 60° zu liegen.

Die Temperaturen für die Aufhebung der Verzögerung sind beim:

K-	NH ₄ -	Rb-	Cs-Salz
Temp. ca.	50	60	50°

Beim Caesiumsalz wurde noch eine zweite Verzögerungerscheinung beobachtet: bei 77° stieg der Druck anfangs nur auf 200 mm, also wenig über den bei 67° beobachteten, um dann plötzlich auf 264 mm anzuwachsen. Der spätere Verlauf der Kurve ist normal.

Auch für diese Untersuchung hat die Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam aus dem van't-Hoff-Fonds Mittel gewährt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

150. C. Paal und Max Hubaleck: Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung chemischer Reaktionen.

III.¹⁾: Über die Pseudocumyl-sulfaminsäure.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 31. Mai 1917)

Amidosulfinsäure wirkt auf primäre Amine bei Temperaturen von 130—180° unter Bildung von sulfaminsauren Salzen²⁾ ein, wie der eine von uns schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit jüngeren Fachgenossen gezeigt hat. Die Reaktion ist auf aliphatische, gemischt-aromatische und rein aromatische Amine anwendbar:



Werden die aus aromatischen Aminen darstellbaren sulfaminsauren Salze auf Temperaturen zwischen 188—230° erhitzt, so lagern sie sich in die Salze der aromatischen Aminosulfosäuren um:



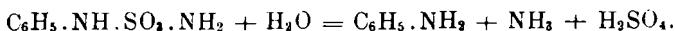
Derselbe Vorgang findet auch statt, wenn man das Gemisch eines primären aromatischen Amins mit Amidosulfinsäure direkt auf die vorstehend angegebene höhere Temperatur erhitzt. Der Prozeß verläuft dann in drei Phasen: Zuerst entsteht das aminosulfon-

¹⁾ Vorhergehende Mitteilungen: I. B. 32, 1251 [1899]; II. B. 32, 2057 [1899].

²⁾ B. 28, 3160 [1895]; B. 30, 869, 880 [1897]; B. 34, 2748, 2757 [1901].

saure Salz des betreffenden Amins, hierauf das sulfaminsaure Ammonium-Salz, das sich dann bei weiterer Steigerung der Temperatur im vorgenannten Sinne in das Ammonium-Salz der aromatischen Aminosulfosäure umlagert.

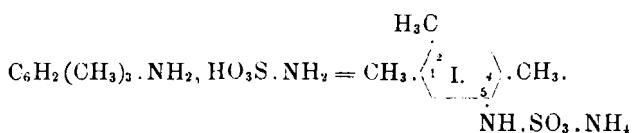
Von den so entstandenen aminosulfosauren Salzen unterscheiden sich die sulfaminsauren Salze durch ihre leichte Spaltbarkeit in Amin und Schwefelsäure beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren:



Bemerkenswert ist der Unterschied, der zwischen der Umlagerungsfähigkeit der aromatischen sulfaminsauren Salze und den freien Sulfaminsäuren besteht, wie zuerst E. Bamberger¹⁾ an der Phenylsulfaminsäure und deren Bariumsalz gezeigt hat. Während dieses bei 180° in das *p*-anilin-sulfosaure Salz übergeht, lagert sich die freie Sulfaminsäure in Eisessig-Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur in die *o*-Anilin-sulfosäure um, die ebenfalls beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180—190° die *p*-Sulfosäure liefert.

Bei besetzter Parastellung resultieren auch beim Erhitzen der sulfaminsauren Salze *o*-Sulfosäuren, wie der eine von uns an der *p*-Chlorphenyl-sulfaminsäure, Cl.C₆H₄.NH.SO₃H, nachgewiesen hat²⁾.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir die Einwirkung der Amidosulfonsäure auch auf das Pseudocumidin (CH₃:1.2.4, NH₂:5) untersucht. Wird amidosulfonsaures Pseudocumidin, (CH₃)₂.C₆H₂.NH₂.HO₃S.NH₂, auf 160—170° erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt pseudocumyl-sulfaminsaures Ammonium neben etwas pseudocumyl-sulfaminsaurem Pseudocumidin und Ammoniumsulfat:



Wird dagegen ein Gemisch von Amidosulfonsäure mit Pseudocumidin im Überschuß erhitzt, so entsteht zwar ebenfalls zuerst das Ammoniumsalz der Sulfaminsäure, aus diesem aber durch Verdrängung des Ammoniaks das pseudocumyl-sulfaminsaure Pseudocumidin, C₆H₂(CH₃)₂.NH.SO₃H, NH₂.(CH₃)₂C₆H₂, das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht von den Nebenprodukten der Reaktion trennen läßt. Die Base zeigt somit dasselbe Verhalten wie das *i*-Amylamin, Benzylamin und *p* Chloranilin (l. c.), die ebenfalls

¹⁾ B. 30, 654, 2274 [1897].

²⁾ B. 34, 2753 [1901].

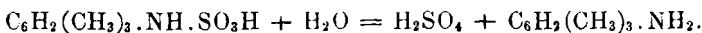
unter Verdrängung des Ammoniaks aus dem primär entstandenen Ammoniumsalz der betreffenden Sulfaminsäure die sulfaminsauren Salze der drei Basen liefern.

Durch Zerlegen der pseudocumyl-sulfaminsauren Salze mit Salzsäure läßt sich die gut krystallisierende, freie Pseudocumyl-sulf-

H_3C

aminsäure, $\text{H}_3\text{C} \left(\text{H}_2\text{C} \right) \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, erhalten. Beim Erhitzen der freien

Säuren oder ihrer Salze mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt sie in Schwefelsäure und Pseudocumidin:



Wir haben dann versucht, sowohl durch Erhitzen der pseudocumyl-sulfaminsauren Salze, als auch des Gemisches von Pseudocumidin und Amidosulfonsäure auf höhere Temperaturen die Umlagerung zum Salz einer der beiden möglichen, aber noch unbekannten Pseudocumidin-sulfosäuren, $(\text{CH}_3:1.2.4, \text{NH}_2:5, \text{SO}_3\text{H}:6)$ oder $(\text{CH}_3:1.2.4, \text{NH}_2:5, \text{SO}_3\text{H}:3)$, zu erzielen. Diese bei den bisher untersuchten aromatischen, sulfaminsauren Salzen sich mehr oder minder leicht vollziehende Wanderung des Sulfonsäure-Restes in den aromatischen Kern konnte jedoch bei den pseudocumyl-sulfaminsauren Salzen auf keine Weise erreicht werden. Als das Erhitzen stufenweise, schließlich auf 250° gesteigert wurde, erhielten wir aus den Schmelzen nur sulfaminsaures Salz und zwar mit steigender Temperatur in abnehmender Ausbeute infolge tiefergreifender Zersetzung, bis schließlich über 250° Verkohlung der Masse stattfand. Ebenso schlugen die Versuche, durch direkte Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure zu einer Sulfosäure des Pseudocumidins zu gelangen, vollständig fehl. Auch in diesem Falle fand schließlich bei einer Temperatur von 250° Verkohlung der Substanz statt.

Der allenfalls mögliche Einwand, daß es sich bei der aus der Base und Amidosulfonsäure entstehenden Verbindung gar nicht um die Sulfaminsäure, sondern um eine durch Säuren leicht spaltbare Pseudocumidin-sulfosäure handle, wird widerlegt durch die Umwandlung der Substanz in die in der folgenden Mitteilung beschriebene Sulfnitrosaminsäure, die bei der Zersetzung mit Alkohol den Kohlenwasserstoff, mit Wasser das Phenol und nicht deren Sulfosäuren liefert, sowie durch den negativen Verlauf der vorstehend erwähnten Sulfurierungsversuche.

Das Verhalten des Pseudocumidins gegen Amidosulfonsäure bietet somit ein weiteres Beispiel der sterischen Hinderung einer Reaktion durch die Häufung von Substituenten im aromatischen Kern.

Obwohl im Pseudocumidin noch zwei durch den Sulfosäurerest ersetzbare Benzol-Wasserstoffatome, das eine in *ortho*-, das andere in *meta*-Stellung zum Aminrest vorhanden sind, gelingt es doch nicht, eine Wanderung der Sulfosäure-Gruppe vom Stickstoff in den Benzolkern zu erzwingen.

Amidosulfosauers Pseudocumidin, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

Die konzentriert-alkoholische Lösung von 14 Tln. Pseudocumidin wurde zu 10 Tln. feingepulverter, in wenig Wasser suspendierter Amidosulfonsäure gegeben und die Mischung bis zur vollständigen Lösung vorsichtig erwärmt. Durch Zusatz von etwas Äther ließ sich das Salz als weißes, körniges Krystallpulver quantitativ abscheiden. Aus konzentrierter, wässriger Lösung krystallisiert es in derben, glänzenden, langgestreckten Blättern, die bei 163° schmelzen und sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösen.

0.1686 g Sbst.: 0.2858 g CO_2 , 0.1053 g H_2O . — 0.1927 g Sbst.: 21.7 ccm N (20° , 729 mm). — 0.2118 g Sbst.: 0.2155 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Ber. C 46.55, H 6.89, N 12.08, S 13.79.
Gef. » 46.23, » 6.94, » 12.34, » 13.97.

Pseudocumyl-sulfaminsaures Pseudocumidin,
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes werden 2.8 Tlc. Pseudocumidin mit 1 Tl. feingepulverter Amidosulfonsäure unter zeitweiligem Schütteln bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruchs auf $170-180^\circ$ erhitzt, die erkaltete Schmelze zerrieben, zur Entfernung von etwas freier Base mit Äther behandelt und der Rückstand mit der zur Lösung erforderlichen Menge Wasser erhitzt.

Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit krystallisiert das sulfaminsaure Salz in konzentrisch gruppierten, feinen, weißen, bei langsamer Krystallisation in derben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 213° . Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol schwer, in heißem Wasser mäßig und in heißem Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Bariumchloridlösung nicht getrübt. Wird das Salz mit Salzsäure und Bariumchloridlösung gekocht, so wird es quantitativ in Pseudocumidin und Schwefelsäure gespalten, die als Bariumsulfat ausfällt.

0.1678 g Sbst.: 0.379 g CO_2 , 0.1144 g H_2O . — 0.1731 g Sbst.: 12.3 ccm N (12° , 740 mm). — 0.2331 g Sbst.: 0.1572 g BaSO_4 . (Durch Kochen des Salzes mit HCl und BaCl_2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Ber. C 61.71, H 7.43, N 8.00, S 9.14.
Gef. » 61.59, » 7.57, » 8.21, » 9.26.

Das Ammoniumsalz, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{.NH.SO}_3\text{.NH}_4$, entsteht durch Erhitzen des amidosulfonsauren Pseudocumidins etwas über seinen Schmelzpunkt (165—170°). Als Nebenprodukte bilden sich hierbei Ammoniumsulfat und das sulfaminsaure Salz des Pseudocumidins in geringen Mengen, von denen das in Wasser und Alkohol leichter lösliche Ammoniumsalz schwieriger zu trennen und in reiner Form zu gewinnen ist, als das oben beschriebene, schwer lösliche Salz des Pseudocumidins.

Zur Darstellung der freien Sulfaminsäure wurde das in Wasser sehr leicht lösliche Natriumsalz, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{.NH.SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, durch Zerlegung des feinzerriebenen, in wenig Wasser suspendierten Pseudocumidin-Salzes mit Natronlauge gewonnen.

Versetzt man die wäßrige Suspension allmählich mit Natronlauge im Überschüß, so scheidet sich ein aus der freien Base und dem in überschüssiger Natronlauge schwer löslichen sulfaminsauren Natriumsalz bestehender Krystallbrei aus. Dem auf porösem Ton getrockneten Gemisch wird das Pseudocumidin durch Behandlung mit Äther entzogen. Den Rückstand kocht man mit 90prozentigem Alkohol aus, der das Natriumsalz löst, während etwas in Natriumcarbonat übergegangenes, anhängendes Alkali im Rückstande bleibt.

Aus der eingegangten, alkoholischen Lösung scheidet sich das Natriumsalz in krystallinischen, aus äußerst feinen, weißen Nadelchen bestehenden, in Wasser leicht löslichen Körnchen aus, die beim Erhitzen im Xylolbad einen Gewichtsverlust ergaben, der 1 Mol. Krystallwasser entspricht.

0.2035 g Sbst.: 0.014 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NSNa} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.06. Gef. H_2O 6.87.

0.1895 g Sbst. (wasserfrei): 0.0575 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NSNa}$. Ber. Na 9.70. Gef. Na 9.83.

In analoger Weise wie das Natriumsalz wurde durch Zerlegung des sulfaminsauren Pseudocumidin-Salzes mit Barytwasser das in Wasser nur mäßig lösliche und daraus in glänzenden, derben Nadeln krystallisierende pseudocumyl-sulfaminsaure Barium dargestellt.

Pseudocumyl-sulfaminsäure (Formel II).

Wie schon angegeben, lässt sich aus dem schwer löslichen Pseudocumidin-Salz die freie Sulfaminsäure durch Zerlegung mit Salzsäure nicht in reiner Form darstellen, wohl aber aus ihrem in Wasser leicht löslichen Natriumsalz. Wird die konzentrierte, wäßrige Lösung dieses Salzes unter guter Kühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure versetzt, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei der in feinen Nadeln sich ausscheidenden Säure, die abgesaugt, mit möglichst wenig Eiswasser gedeckt, auf porösem Ton und schließlich in *vacuo* getrocknet wurde. Sie wird so in

feinen, weißen, verfilzten Nadelchen, bei langsamer Ausscheidung in größeren, atlasglänzenden Nadeln erhalten, die sich in Wasser ziemlich leicht, etwas schwerer in Alkohol lösen. Die wäßrige Lösung der reinen Säure wird durch Bariumchlorid nicht getrübt. Die Säure beginnt bei 215° sich dunkel zu färben, bei 225° findet tiefergreifende Zersetzung statt. Daß in der Substanz die reine Sulfaminsäure und nicht etwa ein Umlagerungs- oder Zersetzungsprodukt vorliegt, geht aus einer durch Erhitzen ihrer wäßrigen Lösung mit konzentrierter Salzsäure und Bariumchlorid ausgeführten Schwefelbestimmung hervor, die gut stimmende Werte ergab.

0.152 g Sbst.: 0.2795 g CO₂, 0.086 g H₂O. — 0.182 g Sbst.: 11.3 ccm N (27°, 742 mm). — 0.2891 g Sbst.: 0.3185 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.2467 g Sbst.: 0.2665 g BaSO₄ (durch Kochen mit HCl und BaCl₂).

C₉H₁₃O₃NS. Ber. C 50.23, H 6.04, N 6.51, S 14.88.

Gef. » 50.13, » 6.28, » 6.68, » 15.13, 14.83.

Versuche zur Darstellung einer Pseudocumidin-sulfosäure.

Wie schon eingangs bemerkt, ist es nicht gelungen, durch Umlagerung der Pseudocumyl-sulfaminsäure und ihrer Salze, oder durch direkte Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Pseudocumidin zu einer der beiden möglichen Pseudocumidin-sulfosäuren zu gelangen.

Wir haben sowohl pseudocumidin-sulfaminsaures Pseudocumidin als auch das Gemisch der Base mit Amidosulfonsäure auf Temperaturen von 180°, 220°, 230° und 250° erhitzt. In allen Fällen gelang nur die Isolierung von sulfaminsaurem Salz, dessen Ausbeute mit steigender Temperatur stetig abnahm. Über 250° fand Verkohlung der Schmelze statt.

Ähnliche Erscheinungen beobachteten wir bei Versuchen, das Pseudocumidin mit rauchender Schwefelsäure zu sulfonieren. Bei 180—200° war keine Einwirkung festzustellen, bei Steigerung der Temperatur begann eine zunehmende, unter Schwefeldioxyd-Entwicklung vor sich gehende Zersetzung, die bei ca. 250° zu einer Verkohlung der Base führte.

151. C. Paal und Max Hubaleck: Über die Pseudocumyl-sulfnitrosaminsäure.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. Mai 1917.)

Werden freie, organische Sulfaminsäuren mit Alkalinitrit in konzentrierter wäßriger Lösung umgesetzt, so entstehen die leicht zersetzbaren, sehr reaktionsfähigen Alkalosalze der Sulfnitrosaminsäuren:

