

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.

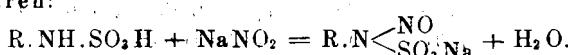
Ähnliche Erscheinungen beobachteten wir bei Versuchen, das Pseudocumidin mit rauchender Schwefelsäure zu sulfonieren. Bei 180—200° war keine Einwirkung festzustellen, bei Steigerung der Temperatur begann eine zunehmende, unter Schwefeldioxyd-Entwicklung vor sich gehende Zersetzung, die bei ca. 250° zu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

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

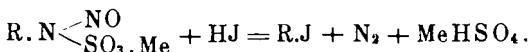
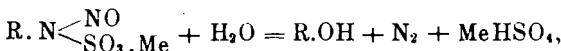
[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. Mai 1917.)

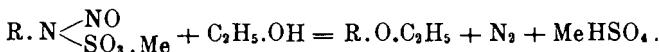
Werden freie, organische Sulfaminsäuren mit Alkalinitrit in konzentrierter wäßriger Lösung umgesetzt, so entstehen die leicht zersetzbaren, sehr reaktionsfähigen Alkalosalze der Sulfnitrosaminsäuren:



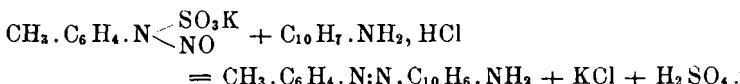
Die Darstellung und das Verhalten dieser Verbindungen wurden schon vor längerer Zeit von dem einen von uns in Gemeinschaft mit L. Lowitzsch am Beispiel der Salze der Benzyl-sulfnitrosaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}^{\text{NO}}_{\text{SO}_3\cdot\text{Me}}^1$, und in Gemeinschaft mit S. Deybeck an dem der *p*-tolyl-sulfnitrosaminsauren Salze, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}^{\text{NO}}_{\text{SO}_3\cdot\text{Me}}^2$, beschrieben. Die sulfnitrosaminsauren Salze zeigen ähnlich wie die von O. Fischer³⁾ zuerst dargestellten, von H. von Pechmann⁴⁾, E. Bamberger⁵⁾ und A. Hantzsch⁶⁾ eingehend untersuchten Nitrosacylamine das Verhalten von Diazoniumverbindungen. Wie der Diazoniumrest kann auch die Gruppe $\cdot\text{N}^{\text{NO}}_{\text{SO}_3\cdot\text{Me}}$ durch Erhitzen mit Wasser oder konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren, z. B. Jodwasserstoff, durch Hydroxyl bzw. Halogen ersetzt werden:



Alkohole wirken auf die sulfnitrosaminsauren Salze unter Ersatz der Sulfnitrosaminsäure-Gruppe durch den Alkoxyrest ein:

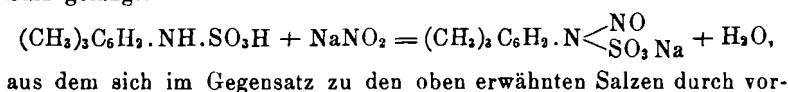


Primäre, aromatische Amine setzen sich mit den sulfnitrosaminsauren Salzen unter Bildung von Azofarbstoffen um:



Die freien Sulfnitrosaminsäuren aus den *p*-tolyl- und benzyl-sulfnitrosaminsauren Salzen in reiner Form zu isolieren, ist infolge ihrer enormen Zersetzung nicht gelungen.

Wir haben die in der vorstehenden Mitteilung beschriebene Pseudocumyl-sulfaminsäure ebenfalls auf ihr Verhalten gegen salpetrigsaures Alkali untersucht und sind so zum pseudocumyl-sulfnitrosaminsauren Salz gelangt:



¹⁾ B. 30, 869 [1897]. ²⁾ B. 30, 880 [1897].

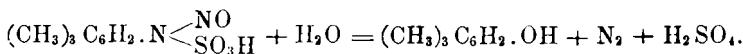
³⁾ B. 9, 464 [1876]; 10, 959 [1877]. ⁴⁾ B. 27, 657, 703 [1894].

⁵⁾ B. 30, 366 [1897]. ⁶⁾ A. 325, 226 [1902].

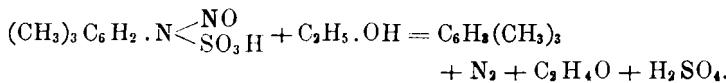
sichtige Zersetzung mit Salzsäure auch die freie Pseudocumyl-sulf-nitrosaminsäure, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{N} \begin{cases} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases} \cdot \text{CH}_3$, in krystallisierter Form ab-

scheiden ließ.

Die freie Säure zeigt, wie zu erwarten, dieselben Reaktionen wie die vorerwähnten sulfnitrosaminsauren Salze. Durch Wasser wird sie z. B. in Pseudocumenol übergeführt:



Dagegen liefert sie im Gegensatz zum *p*-Tolyl- und Benzyl-Derivat mit Alkohol nicht den betreffenden Phenoläther, sondern wie die Diazoniumsalze den Kohlenwasserstoff Pseudocumol:



Pseudocumyl-sulfnitrosaminsäure, Formel I.

Feingepulverte Pseudocumyl-sulfaminsäure wurde in einer, außen mit Eis gekühlten Schale in wenig Wasser suspendiert und mit etwas mehr als der berechneten Menge einer konzentrierten Natriumnitrit-Lösung unter Umrühren versetzt. Es tritt Lösung der Säure ein, worauf sich die Flüssigkeit sofort in einen aus feinen, weißen Nadeln bestehenden Krystallbrei des Natriumsalzes der Sulfnitrosaminsäure verwandelt.

Das so erhaltene Salz wurde unter guter äußerer Kühlung mit eiskühlter, verdünnter Salzsäure zerlegt und die als weißes, krystallinisches Pulver ausfallende Sulfnitrosaminsäure möglichst rasch an der Saugpumpe abfiltriert, mit wenig Eiwasser gewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Bei langsamer Ausscheidung krystallisiert die Säure in weißen Nadeln. Die Ausbeute ist nicht ganz quantitativ, da schon während der Darstellung eine langsame Zersetzung in der wäßrigen Lösung in Pseudocumenol, Stickstoff und Schwefelsäure stattfindet, die durch Chlorbarium nachweisbar ist. In trocknem Zustande ist die Säure etwas haltbarer.

Eine kleine Menge der Säure, im Proberöhrchen erwärmt, explodierte unter heftiger Detonation, die auch durch konzentrierte Mineralsäuren bei der trocknen Säure hervorgerufen wird. Selbst verdünntere Säuren können in der Wärme explosionsartige Zersetzung der Substanz bewirken.

So wurde beim ersten Versuch, den beim Erwärmen der in mäßig verdünnter Salzsäure suspendierten Sulfnitrosaminsäure freiwerdenden

Stickstoff gasvolumetrisch zu bestimmen, der starkwandige Kolben, in dem die Zersetzung stattfand, durch eine während des Erwärmens eintretende Explosion zertrümmert.

Die Stickstoffbestimmung gelang erst bei Anwendung sehr verdünnter Säure. Lange lässt sich die Sulfnitrosaminsäure auch in trocknem Zustande nicht aufbewahren. Sie nimmt bald eine grünliche Färbung an, und nach einiger Zeit tritt tiefergreifende Zersetzung ein. In ganz trocknem Zustande kann die Säure auch spontan explodieren.

0.157 g Sbst.: 17.3 ccm N (24°, 738 mm). — 0.237 g Sbst.: 0.211 g BaSO₄.

C₉H₁₂O₄N₂S. Ber. N 11.48, S 13.11.

Gef. » 11.98, » 13.23.

Zersetzung der Sulfnitrosaminsäure durch Wasser: 2 g der freien Säure wurden mit Wasser, dem ein paar Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden waren, zuerst langsam erwärmt, dann einige Zeit rückfließend gekocht, das phenolartig riechende Zersetzungprodukt im Wasserdampf-Strom destilliert, das Destillat mit Äther extrahiert und der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand aus niedrig siedendem Ligroin umkristallisiert. Es wurden so bei 71° schmelzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln von Pseudocumenol, (CH₃)₃C₆H₄.OH, erhalten.

0.1765 g Sbst.: 0.5116 g CO₂, 0.1445 g H₂O.

C₉H₁₂O. Ber. C 79.41, H 8.82.

Gef. » 79.05, » 9.09.

Zersetzung durch Alkohol: 3 g der Sulfnitrosaminsäure wurden mit 30 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden rückfließend unter schwachem Überdruck erhitzt, der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, der sich ölig ausscheidende Kohlenwasserstoff mit Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit verdünnter Natronlauge gewaschen, getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand zuerst für sich und dann über Natrium destilliert. Das Pseudocumol, C₉H₁₂(CH₃)₃, wurde so als bei 164—166° (unkorr.) siedendes, farbloses Öl erhalten.

0.178 g Sbst.: 0.5848 g CO₂, 0.1655 g H₂O.

C₉H₁₂. Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef. » 89.60, » 10.33.