

Es wurde weiter gefunden, daß Fluorsulfonat sich auch bildet, wenn man Ammonium persulfat mit Fluorid erhitzt, indem das erstere beim Erhitzen sich in Pyrosulfat und Sauerstoff spaltet¹⁾. Als ein äquimolekulares Gemisch von Ammoniumpersulfat und Ammoniumfluorid während einer Stunde im Platingefäß auf 200° erhitzt wurde, entstanden 23.5 % der theoretisch möglichen Menge von Ammoniumfluorsulfonat. Noch bessere Ausbeuten an letzterem wurden erhalten — bis 64 % der Theorie —, wenn Ammoniumfluorid in geschmolzenes Ammoniumpyrosulfat eingetragen wurde.

Fluorsulfonat entsteht ferner, wenn ein fein gepulvertes Gemisch von Fluorid und Pyrosulfat unter hohem Druck zusammengepreßt wird. Wurde ein scharf getrocknetes, äquimolekulares Gemisch von Ammoniumfluorid und Kaliumpyrosulfat 10 Minuten lang einem Druck von etwa 300 Atm. ausgesetzt, so entstanden 5.2 % der Theorie an fluorsulfonsaurem Salz. Die Ausbeute stieg auf 9.8 %, als das Gemisch nicht scharf getrocknet wurde, sondern lufttrocken verwendet wurde, und sie stieg weiter auf 17.5 %, als der Salzmasse vor dem Zusammenpressen ganz wenig Wasser zugesetzt wurde.

139. Wilhem Traube und Elisabeth Brehmer²⁾: Über die Darstellung von Sulfamidsäuren mit Hilfe von fluor-sulfonsauren Salzen³⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1919.)

Wie in der vorstehenden Mitteilung von W. Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich gezeigt wurde, werden die fluor-sulfonsauren Salze in saurer Lösung verhältnismäßig rasch, in einer fixen Alkalien enthaltenden wäßrigen Lösung langsamer unter Bildung von Flußsäure und Schwefelsäure zerlegt. In wäßrig-ammoniakalischer Lösung erfolgt diese hydrolytische Spaltung der Fluorsulfonate nur in geringem Maße; die hauptsächlich in einer solchen

¹⁾ Dieser Reaktionsverlauf wurde durch eine besondere Versuchsreihe festgestellt. Beim Erhitzen des Persulfats auf etwa 190°, das unter lebhaftem Aufschäumen des Salzes vor sich geht, bleibt reines Ammoniumpyrosulfat zurück, ein Salz, welches auf anderen Wegen nur schwieriger zu gewinnen ist.

²⁾ Vergl. E. Brehmer, Inaugural-Dissertation, Berlin 1918.

³⁾ Die in der Literatur bisher als Sulfaminsäuren bezeichneten Verbindungen werden nach einem Vorschlage der Redaktion dieser Zeitschrift in der obigen Abhandlung als Sulfamidsäuren bezeichnet.

Lösung sich abspielende Reaktion besteht in der Überführung der Fluor-sulfonate in Amino-sulfonate:



Diese bemerkenswerte Eigenschaft der Fluorsulfonsäure, selbst bei Gegenwart von viel Wasser mit Ammoniak unter Austausch von Fluor gegen Amid zu reagieren, ein Verhalten, das sich wohl kaum noch bei einem anderen anorganischen Säurehalogenid wiederfindet, und welches etwa an das Verhalten der halogenisierten Fettsäuren erinnert, regte zu Versuchen an, allgemein Sulfamidsäuren mit Hilfe von Fluorsulfonaten darzustellen.

Zur Gewinnung von Sulfamidsäuren aus Basen standen bisher mehrere Verfahren zur Verfügung, nämlich Einwirkung entweder von Chlor-sulfonsäure oder von Schwefeltrioxyd bezw. rauchender Schwefelsäure oder auch von Pyrosulfaten auf wasserfreie Basen.

Nach diesen Methoden sind aus Basen sowohl der aliphatischen wie aromatischen Reihe Sulfamidsäuren dargestellt worden. Wir haben jetzt feststellen können, daß sich alle diese Sulfamidsäuren auch mit Hilfe von fluor-sulfonsauren Salzen darstellen lassen, indem man diese in wäßriger Lösung mit den Basen reagieren läßt. Die Möglichkeit, in verdünnter wäßriger Lösung arbeiten zu können, bedeutet in vielen Fällen eine bedeutende Vereinfachung, indem die bei den anderen Verfahren notwendige, häufig sehr umständliche Darstellung der wasserfreien Basen in Fortfall kommt.

Wir konnten z. B. die früher von W. Traube und A. Vockerodt auf einem sehr mühsamen Wege, nämlich durch sehr langsam verlaufende Einwirkung dampfförmigen Schwefeltrioxyds auf völlig entwässertes Hydrazin bezw. Äthylendiamin dargestellten Sulfonsäuren dieser Basen¹⁾ nunmehr sehr viel rascher und in beliebiger Menge durch Umsetzung von fluorsulfonsauren Salzen mit den leicht erhältlichen wäßrigen Lösungen jener Basen gewinnen.

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen haben wir dann Gelegenheit genommen, eine auf dem Gebiete der Chemie der Sulfamidsäuren noch vorhandene Lücke auszufüllen, welche darin bestand, daß gerade über die von den einfachsten primären aliphatischen Aminen sich ableitenden Sulfamidsäuren bisher nur sehr unvollständige Angaben vorlagen. Lediglich einige wenige Salze der Äthyl-sulfamidsäure sind von Beilstein und Wiegand dargestellt und beschrieben²⁾ worden; nicht aber die freie Säure. Ebensovienig waren deren nächste Homologe sowie der einfachste Vertreter der

¹⁾ B. 47, 938, 942 [1914].

²⁾ B. 16, 1264 [1883].

Körperklasse, die Methyl-sulfamidsäure, bisher — auch nicht in Form von Salzen — bekannt geworden.

Diese Verbindungen konnten jetzt ohne jede Schwierigkeit und in sehr befriedigender Ausbeute durch Umsetzung von Fluorsulfonaten mit den Aminen in wäßriger Lösung gewonnen werden. Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell, rascher noch in der Wärme.

Auch sekundäre aliphatische Amine reagieren mit Fluorsulfonaten unter Sulfamidsäurebildung, wie am Beispiel des Diäthylamins festgestellt wurde. Wie weiter gefunden wurde, lassen sich nicht nur, wie zu erwarten gewesen wäre, starke, sondern auch schwache Basen mit Hilfe wäßriger Lösungen der fluorsulfonsauren Salze in Sulfamidsäuren überführen. So setzt sich z. B. Anilin, wenn es in wäßriger Lösung mit Kalium-fluorsulfonat erhitzt wird, zwar nicht quantitativ, doch immerhin in nicht unerheblichem Betrage zu phenyl-sulfamidsaurem Kalium um.

Wir haben schließlich als einfachsten Vertreter der sulfonierten Alkylhydrazine die noch unbekannte Methylhydrazin-sulfonsäure durch Umsetzung von Ammonium-fluorsulfonat mit Methylhydrazin darstellen können, deren nächstes Homologes bereits vor längerer Zeit von E. Fischer aus wasserfreiem Äthylhydrazin durch Sulfonierung mittels Kalumpyrosulfats gewonnen worden war¹⁾.

Sehr einfach gestaltet sich in allen Fällen die Isolierung der sulfamidsauren Salze aus den Reaktionsprodukten der Basen mit den Fluorsulfonaten. Wie schon erwähnt, setzt sich nie die ganze Menge des Fluorsulfonats mit der Base um. Ein bei Verwendung starker Basen kleiner, bei Verwendung schwacher Basen erheblicherer Teil des Salzes erleidet hydrolytische Spaltung unter Bildung von Flußsäure und Schwefelsäure. Diese bei der Reaktion einzig als Nebenprodukte auftretenden Verbindungen lassen sich nun sehr leicht dadurch entfernen, daß man das Reaktionsgemisch mit Kalk oder Baryt behandelt. Nachdem man dann die in Lösung gegangenen Erdalkalihydroxyde durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt hat, können die in der Flüssigkeit zurückbleibenden sulfamidsauren Salze direkt durch Eindampfen gewonnen werden.

Daß die von den primären Aminen sich ableitenden Sulfamidsäuren mit Nitriten unter Bildung von Nitrosoverbindungen reagieren, haben vor längerer Zeit Paal und Lowitzsch²⁾ gezeigt. Wir haben jetzt den einfachsten Vertreter dieser Sulfnitrosamidsäuren, die Methyl-sulfnitrosamidsäure, aus der Methylsulfamidsäure darge-

¹⁾ A. 199, 302.

²⁾ B. 30, 869 [1897].

stellt, und zwar in Gestalt ihres Kaliumsalzes, und haben durch Reduktion dieses letzteren Methyl-hydrazin in leidlicher Ausbeute erhalten.

Amino-sulfonsäure (Sulfamidsäure), $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$.

5 g fluor-sulfonsaures Ammonium wurden mit 25 ccm 25-proz. Ammoniakflüssigkeit im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die entstandene Lösung, die nur sehr wenig Schwefelsäure enthielt, wurde darauf mit einer Lösung von etwa 24 g krystallisierten Bariumhydrates zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit. Beim Eindampfen der vom Bariumcarbonat getrennten Lösung verblieben 3.8 g Barium-aminosulfonat.

0.1767 g Sbst.: 12.6 ccm N (10° , 750 mm).

$\text{Ba}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$. Ber. N 8.50. Gef. N 8.42.

Äthylendiamin-*N*-sulfonsäure (Aminoäthyl-sulfamidsäure),
 $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$.

6 g Ammonium-fluorsulfonat wurden mit 40 ccm einer 50-proz. wäßrigen Lösung von Äthylendiamin mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt — wobei das Ammoniak des Salzes sich zunächst verflüchtigte —, die Lösung dann mit 30 g Baryt versetzt und dieselbe zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Diamins im Vakuum eingedampft, indem zum Schluß die Temperatur auf 100° gesteigert wurde. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Hauptmenge des Baryts durch Einleiten von Kohlensäure, der Rest durch Fällen mit Ammoniumcarbonat entfernt und das Filtrat vom Bariumcarbonat zur Krystallisation eingedampft. Es resultierten prachtvoll ausgebildete Krystalle der freien Sulfamidsäure in einer Ausbeute von etwa 60% der theoretisch berechneten.

0.1854 g Sbst.: 31 ccm N (16° , 754 mm).

$\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\text{H}$. Ber. N 19.99. Gef. N 19.68.

Hydrazino-sulfonsäure.

20 g Ammonium-fluorsulfonat wurden einige Stunden lang mit 50 ccm einer etwa 50-proz. wäßrigen Lösung von Hydrazinhydrat am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit, in der nur Spuren von Schwefelsäure nachweisbar waren, wurde darauf mit Wasser verdünnt und ihr 60 g Baryt zugefügt. Man dampfte nunmehr das Gemisch im Vakuum ein und erhitzte schließlich auf 100° so lange, bis alles nicht in Reaktion getretene Hydrazin abdestilliert war. Der Rückstand wurde sodann in Wasser aufgeschlämmt und durch

Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit. Durch Eindampfen des Filtrates vom Bariumcarbonat erhielt man 15 g so gut wie reines Barium-hydrazinosulfonat.

Auch hydrazino-sulfonsaures Kalium wurde in ähnlicher Weise dargestellt, indem man vom Kalium-fluorsulfonat ausging. 5 g dieses letzteren wurden mit 11 g des käuflichen Hydrazinhydrates in wäßriger Lösung etwa 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht und die Flüssigkeit nach dem Verdünnen durch Wasser mit überschüssigem Kalk versetzt. Zur Entfernung des frei gebliebenen Hydrazins wurde sodann die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit von den schwer löslichen Calciumverbindungen abfiltriert und eingedampft. Man erhielt etwa 5.5 g Kalium-hydrazinosulfonat, das für die Analyse durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde.

0.1993 g Sbst.: 31.6 ccm N (18° , 759 mm). — 0.2241 g Sbst.: 0.3540 g BaSO₄. — 0.2056 g Sbst.: 0.1211 g K₂SO₄.

N₂H₃.SO₃K. Ber. N 18.65, S 21.35, K 26.03.

Gef. » 18.28, » 21.64, » 26.47.

Methyl-sulfamidsäure, CH₃.NH.SO₃.OH.

60 g Kalium-fluorsulfonat wurden mit 180 g einer 25-proz. wäßrigen Lösung von Methylamin übergossen und das Gemisch entweder 6 Stunden lang in einer Druckflasche auf 50—60° erwärmt oder dasselbe mehrere Tage sich selbst überlassen, bis völlige Lösung des ziemlich schwer löslichen Kaliumsalzes eingetreten war. Darauf wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Methylamins und der in geringen Mengen entstandenen Schwefelsäure und Flußsäure mit überschüssigem Baryt zur Trockne eingedampft, der in Lösung gegangene Baryt als Carbonat ausgefällt und das Filtrat vom Bariumcarbonat, das im wesentlichen nur mehr Kalium-methylsulfamat enthielt, zur Krystallisation eingedampft. Das Salz wurde so in glänzenden Blättchen erhalten in einer Ausbeute, welche, berechnet auf das fluorsulfonsaure Salz, 76% der Theorie entsprach. Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol dagegen kaum löslich.

0.2092 g Sbst.: 0.0631 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.1466 g Sbst.: 11.3 ccm N (13° , 755 mm). — 0.1833 g Sbst.: 0.2842 g BaSO₄. — 0.1465 g Sbst.: 0.0855 g K₂SO₄.

CH₃.NH.SO₃K. Ber. C 8.04, H 2.68, N 9.39, S 21.49, K 26.20.

Gef. » 8.22, » 2.86, » 9.14, » 21.30, » 26.19.

Zur Gewinnung der freien Methyl-sulfamidsäure wurde das Kaliumsalz mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Sirup-

konsistenz eingedampft. Durch dreimaliges Ausziehen dieses Rückstandes mit heißem, absolutem Alkohol wurde die in diesem Lösungsmittel lösliche Methyl-sulfamidsäure vom Kaliumsulfat getrennt. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols scheidet sich die Säure in langen Nadeln aus, die durch Umlösen aus Alkohol gereinigt werden können. Die Verbindung ist außerordentlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, besonders in der Kälte, und unlöslich in Äther und Chloroform. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 181° (unkorr.). Bei 196° zersetzt sie sich unter Braunfärbung.

0.1451 g Sbst.: 0.0585 g CO_2 , 0.0597 g H_2O . — 0.1269 g Sbst.: 13.7 ccm N (16° , 765 mm). — 0.1594 g Sbst.: 0.3332 g BaSO_4 .

$\text{CH}_3\text{.NH.SO}_3\text{H}$. Ber. C 10.80, H 4.54, N 12.61, S 28.86.

Gef. » 11.00, » 4.60, » 12.83, » 28.72.

Dampfte man eine immer ammoniakalisch gehaltene Lösung der Säure auf dem Wasserbade ein, so hinterblieb methyl-sulfamidsaures Ammonium, welches aus heißer alkoholischer Lösung in farblosen, stark glänzenden Blättchen auskrystallisierte. Das Salz ist, wie auch das Natriumsalz, äußerst leicht in Wasser löslich und an der Luft zerfließlich.

Das durch Neutralisieren der Methylsulfamidsäure mit Baryt dargestellte Bariumsalz scheidet sich beim Verdunsten seiner wäßrigen Lösung in luftbeständigen Krystallen ab, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1725 g Sbst.: 0.0414 g CO_2 , 0.0414 g H_2O . — 0.2019 g Sbst.: 13.1 ccm N (18° , 757 mm). — 0.2320 g Sbst.: 0.2930 g BaSO_4 (S-Best.). — 0.2191 g Sbst.: 0.1348 g BaSO_4 (Ba-Best.).

$(\text{CH}_3\text{.NH.SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

Ber. C 6.37, H 2.67, N 7.45, S 17.02, Ba 36.55.

Gef. » 6.54, » 2.68, » 7.58, » 17.34, » 36.20.

Schwer lösliche Salze der Methylsulfamidsäure wurden nicht aufgefunden; auch das Kupfer-, Silber- und Bleisalz sind leicht in Wasser löslich. Man stellt diese Salze durch Neutralisieren der freien Säure mit den entsprechenden Metallhydroxyden oder -Carbonaten dar. Die Analyse des aus wäßriger Lösung durch Alkohol in irisierenden Blättchen ausgefallenen Bleisalzes ergab:

0.2217 g Sbst.: 0.0473 g CO_2 , 0.0421 g H_2O . — 0.4055 g Sbst.: 0.2876 g PbSO_4 .

$(\text{CH}_3\text{.NH.SO}_3)_2\text{Pb}$. Ber. C 5.62, H 1.88, Pb 48.47.

Gef. » 5.81, » 2.12, » 48.44.

Methyl-sulfnitrosamidsäure, $\text{CH}_3\text{.N(NO).SO}_3\text{H}$.

Wurde in eine stark gekühlte, konzentrierte, wäßrige Lösung von Kaliumnitrit eine äquimolekulare Menge von Methylsulfamidsäure

eingetragen, so löste diese sich auf und nach einiger Zeit begann das Kaliumsalz der Methyl-sulfnitrosamidsäure krystallinisch sich auszuscheiden. Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt, auf Ton getrocknet, zur Reinigung in wenig Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung durch Alkohol wieder abgeschieden. Das so erhaltene Salz, welches keine Reaktion auf Schwefelsäure gab, verpuffte heftig beim Erhitzen oder durch Schlag. Es gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Nitrosoreaktion und wird beim Übergießen mit Natronlauge unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt. Der Luft ausgesetzt zersetzt es sich langsam von selbst.

0.1506 g Sbst.: 0.0360 g CO_2 , 0.0215 g H_2O . — 0.1145 g Sbst.: 15.0 ccm N (16°, 765 mm). — 0.1926 g Sbst.: 0.2497 g BaSO_4 — 0.1230 g Sbst.: 0.0607 g K_2SO_4 .

$\text{CH}_3\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{SO}_3\text{K}$. Ber. C 6.73, H 1.69, N 15.72, S 18.00, K 21.94.

Gef. » 6.52, » 1.59, » 15.58, » 17.80, » 22.15.

Zur Gewinnung von Methyl-hydrazin aus der Methylsulfnitrosamidsäure wurden zunächst 38 g Methylsulfamidsäure in der oben angegebenen Weise durch 22 g Kaliumnitrit nitrosiert und zu der Flüssigkeit, welche das methylsulfnitrosamidsaure Kalium zumeist in Suspension enthielt, 130 g Eisessig und 240 ccm Wasser gefügt. Darauf wurde im Verlaufe von etwa 2½ Stunden in kleinen Anteilen Zinkstaub unter häufigem Umschütteln der auf einer Temperatur von 10° gehaltenen Flüssigkeit zugefügt. Die vom nicht angegriffenen Zinkstaub getrennte Flüssigkeit wurde darauf mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann unter nochmaligem Zufügen von 40 ccm konzentrierter Salzsäure, zur Abspaltung der Sulfonsäuregruppe aus der zunächst entstandenen Methylhydrazin-sulfonsäure, 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Unter starker Kühlung wurde dann der Flüssigkeit konzentrierte Natronlauge zugefügt, bis völlige Lösung des zunächst sich auscheidenden Zinkhydroxyds eingetreten war. Aus der alkalischen Lösung wurde schließlich das Methylhydrazin mit Wasserdampf abgeblasen. Gleichzeitig mit übergehendes Ammoniak und Methylamin wurden darauf durch mehrstündiges Kochen des Destillates am Rückflußkühler entfernt. Der Gehalt der Lösung an Methylhydrazin wurde durch Titration ermittelt und darauf so viel verdünnte Schwefelsäure zugefügt, als zur Bildung des sauren Sulfates erforderlich war.

Aus der zum Sirup eingedampften Lösung wurde schließlich durch absoluten Alkohol Methylhydrazinsulfat abgeschieden und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol durch Schmelzpunktbestimmung identifiziert. Die Ausbeute betrug 9 g = 18% der Theorie, berechnet auf die angewandte Sulfamidsäure.

Äthyl-sulfamidsäure, $C_2H_5.NH.SO_2H$.

5 g Kalium-fluorsulfonat wurden mit 15 ccm der käuflichen 33-proz. Lösung von Äthylamin zusammengebracht. Nachdem das Gemisch 5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, hatte völlige Lösung und Umsetzung des Salzes stattgefunden. Die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes auf Kalium-äthylsulfamat fand — wiederum unter Verwendung von Bariumhydroxyd — in derselben Weise statt, wie dies oben für die Gewinnung des methylsulfamidsauren Kaliums ausführlich beschrieben wurde. Die Ausbeute an Kalium-äthylsulfamat betrug 3.9 g, d. h. 67% der theoretisch berechneten.

0.1484 g Sbst.: 10.55 ccm N (18° , 763 mm). — 0.1549 g Sbst.: 0.0832 g K_2SO_4 .

$C_2H_5.NH.SO_2K$. Ber. N 8.59, K 23.98.

Gef. » 8.26, » 24.10.

Für die Darstellung der freien Äthyl-sulfamidsäure wurden 4 g des Kaliumsalzes mit 23 ccm Normalschwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit eingedampft. Durch Ausziehen des Rückstandes mit heißem Alkohol wurde eine alkoholische Lösung der Säure gewonnen, aus der auf Zusatz von Äther die Äthyl-sulfamidsäure auskristallisierte. Die Krystalle bilden zu Büscheln vereinigte Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 167° und 168° liegt.

0.1650 g Sbst.: 0.1150 g CO_2 , 0.0821 g H_2O . — 0.1145 g Sbst.: 10.8 ccm N (17° , 761 mm).

$C_2H_5.NH.SO_2H$. Ber. C 19.18, H 5.64, N 11.20.

Gef. » 19.01, » 5.57, » 11.12.

Von den höheren Homologen der Äthyl-sulfamidsäure wurden noch die Propyl-, Isobutyl- und Isoamyl-sulfamidsäure dargestellt. Die Kaliumsalze der ersteren beiden wurden erhalten beim Erhitzen von Kalium-fluorsulfonat mit den wäßrigen Lösungen der Amine auf 55° bzw. 65° , das isoamylsulfamidsaure Kalium durch Kochen einer wäßrigen Lösung des Amins mit dem fluorsulfonsauren Salze am Rückflußkühler. Die Verarbeitung der Reaktionsprodukte auf die Kaliumsalze der Sulfamidsäuren war der Gewinnung des methylsulfamidsauren Kaliums durchaus gleich. Auch die Gewinnung der freien Säuren erfolgte in der gleichen Weise wie diejenige der niederen Homologen. Die Isopropyl- und die Isoamylsulfamidsäure lassen sich ihrer relativen Schwerlöslichkeit wegen aus einer konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes durch Zusatz von Mineralsäuren auch direkt krystallinisch ausfällen.

Propyl-sulfamidsäure, Schmp. 172—173°.

0.1622 g Sbst.: 0.1553 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1491 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 752 mm).

C₃H₇.NH.SO₂H. Ber. C 25.87, H 6.52, N 10.07.

Gef. » 26.09, » 6.41, » 10.07.

Isobutyl-sulfamidsäure, Schmp. 192° unter Zersetzung.

0.1403 g Sbst.: 0.1602 g CO₂, 0.0928 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 763 mm). — 0.1561 g Sbst.: 0.2365 g BaSO₄.

C₄H₉.NH.SO₂H. Ber. C 31.33, H 7.24, N 9.14, S 20.93.

Gef. » 31.12, » 7.39, » 8.88, » 20.81.

Isoamyl-sulfamidsäure, Schmp. 188°.

0.1306 g Sbst.: 0.1720 g CO₂, 0.0922 g H₂O. — 0.1663 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 760 mm). — 0.1718 g Sbst.: 0.2362 g BaSO₄.

C₅H₁₁.NH.SO₂H. Ber. C 35.99, H 7.84, N 8.38, S' 19.18.

Gef. » 35.89, » 7.90, » 8.33, » 18.89.

Phenyl-sulfamidsäure, C₆H₅.NH.SO₂H.

Die Darstellung des Kalium-phenylsulfamates gestaltete sich infolge der Löslichkeit des Salzes in Alkohol besonders einfach. 3 g Kalium-fluorsulfonat wurden mit 8 g Anilin, 35 ccm Wasser und 2 ccm Alkohol 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurden, um das nicht in Reaktion getretene Anilin zu entfernen, der Flüssigkeit 3.6 g Kaliumhydroxyd zugefügt und die Flüssigkeit ausgeäthert. Aus der dann zur Trockne verdampften Lösung konnte das phenylsulfamidsaure Kalium direkt durch Ausziehen mit Alkohol von den anderen Salzen getrennt werden. Die Ausbeute betrug 1.8 g, entsprechend 38% der theoretisch zu berechnenden.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0.1376 g Substanz 7.4 ccm N (18°, 768 mm), was einem Gehalt von 6.37% Stickstoff entspricht, während die Theorie 6.63% erfordert.

Methylhydrazin-sulfonsäure.

Eine konzentrierte Lösung von 6.5 g Methylhydrazin wurde mit 4 g Ammonium-fluorsulfonat 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das hierbei zunächst in der Flüssigkeit entstandene methylhydrazin-sulfonsaure Methylhydrazin in der Weise in Barium-methylhydrazin-sulfonat übergeführt, daß man die Flüssigkeit zur Entfernung des freien Hydrazins mit überschüssigem Bariumhydroxyd im Vakuum zur Trockne brachte. Der Rückstand wurde dann mit Wasser aufgenommen und aus der Lösung das Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt. Das Filtrat vom Bariumcarbonat, welches nur

mehr Barium-methylhydrazinosulfonat, ein stark hygroskopisches Salz, enthielt, wurde nun zur Überführung dieses letzteren in das luftbeständige und gut krystallisierende Natriumsalz allmählich mit soviel Natriumcarbonat versetzt, als zur quantitativen Ausfällung des Bariums erforderlich war. Beim Eindampfen des Filtrats schied sich das Natriumsalz krystallinisch ab. Die Ausbeute betrug 38% der theoretisch zu berechnenden.

In seinem Verhalten zeigt das Natriumsalz viel Ähnlichkeit mit dem von E. Fischer beschriebenen Kalium-äthylhydrazinosulfonat. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich und scheidet sich auf Alkoholzusatz aus einer wäßrigen Lösung krystallinisch ab. Beim Kochen mit Mineralsäuren wird es langsam gespalten unter Bildung von Methylhydrazin und Schwefelsäure. Fehlingsche Lösung wird durch das Salz erst beim Kochen reduziert.

0.1988 g Sbst.: 0.0599 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 24.0 ccm N (22°, 762 mm). — 0.2410 g Sbst.: 0.1160 g Na₂SO₄. — 0.2373 g Sbst.: 0.3688 g BaSO₄.

CH₃.N₂H₂.SO₃Na. Ber. C 8.10, H 3.40, N 18.91, Na 15.52, S 21.65.

Gef. » 8.23, » 3.46, » 18.66, » 15.59, » 21.35.

Wir haben das Salz mit Quecksilberoxyd oxydiert, doch war es uns nicht möglich, auf diese Weise diazomethan-sulfonsaures Salz zu gewinnen, während bei der entsprechenden Behandlung des homologen äthylhydrazinsulfonsauren Salzes von E. Fischer bekanntlich diazoätham-sulfonsaures Kalium erhalten wurde.

140. Wilhelm Traube und Anna Krahmer¹⁾: Über die Darstellung von Fluoriden organischer Säuren mit Hilfe von Fluor-sulfonsäure und von Fluor-sulfonaten.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1919.)

Zur Gewinnung von Fluoriden organischer Säuren sind bisher hauptsächlich zwei Wege benutzt worden, einmal die Umsetzung des Chlorids der betreffenden Säure mit geeigneten Fluorverbindungen, insbesondere mit Salzen der Fluorwasserstoffsäure, sodann die Einwirkung von Fluorverbindungen der Metalloide, z. B. derjenigen des Arsens und Antimons, auf die freien organischen Säuren. Die Benutzung der Fluoride des Phosphors, die man, im Hinblick auf die bekannten Darstellungsmethoden der Säurechloride mit Hilfe der verschiedenen Phosphorchloride,

¹⁾ Vergl. Anna Krahmer, Inaug.-Dissert., Berlin 1918.