

Sammer

Über das Sulfanilid.

Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds.

Von der

Königl. Technischen Hochschule zu Danzig

zur

Erlangung der Würde eines Doktor - Ingenieurs

genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Franz Koch

aus Cöthen, Anhalt.

Referent: Professor Dr. A. WOHL.

Korreferent: Professor Dr. O. RUFF.

Tag der Promotion: 25. Oktober 1910.

II 38805



Carl Hinstorffs Buchdruckerei (E. Erichson), Rostock.

B-ka GPG

ZIG-123/57

Meinen Eltern gewidmet

Über das Sulfanilid.

Einleitung.

Die Ammoniakverbindungen der Sauerstoffsäuren des Schwefels leiten sich vom vier- und sechswertigen Schwefel ab.

Die anorganischen Grundkörper der vierwertigen Reihe, das Thionylimid ($O=S=NH$) und -amid ($H_2NSO NH_2$) sind bis jetzt trotz der Bemühungen von H. Schiff,¹ Michaelis² und Mente³ nicht erhalten worden.

Zur Darstellung organischer Thionylverbindungen geht man vom Thionylchlorid, dem Chlorid der schwefligen Säure, aus. Schiff⁴ und Böttinger⁵ versuchten vergeblich, die Einwirkungsprodukte des Thionylchlorids auf Anilin aufzuklären. Durch die Untersuchungen von A. Michaelis und seinen Schülern⁶ sind die aliphatischen und aromatischen Thionylimide so eingehend bekannt geworden, dass man das Verhalten des Thionylchlorids sogar zum Nachweis primärer Amingruppen angewendet findet.

1) A. 102, 113.

2) Z. f. Ch. 6, 640.

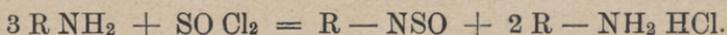
3) A. 248, 262.

4) A. 102, 111.

5) B. 11, 1407.

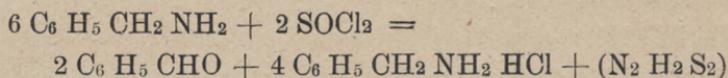
6) A. 274, 173. B. 23, 3480. B. 24, 745.

In der aliphatischen Reihe erhielt man die Thionylimide durch Einwirkung von Thionylchlorid auf freie primäre Amine schon in der Kälte.



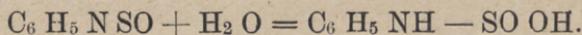
In der aromatischen Reihe gilt dieselbe Reaktionsgleichung, jedoch wirkt Thionylchlorid beim Kochen der Benzollösung sogar schon auf die Chlorhydrate der Basen sehr glatt ein. Ohne Zusatz von Benzol entstehen blaue, schwerlösliche Farbstoffe.

Auffallend ist das Verhalten des Benzylamins, dessen Reaktion nach Michaelis am einfachsten durch die Gleichung



erfasst wird.

Die aliphatischen und einfachsten aromatischen Thionylimide sind Flüssigkeiten (die aromatischen gelb gefärbt), die sich unzersetzt destillieren lassen. Unter Wasseraufnahme gehen sie in Aminsulfite über, die als Thioaminsäuren, dem Analogon der Sulfaminsäure, aufgefasst werden können.



Während die aliphatischen Thionylimide sämtlich leicht, schon durch Luftfeuchtigkeit, zersetzt werden, sind die aromatischen je nach Zahl der Kernsubstituenten beständiger; Thionylmesidin ist sogar mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig.

Thionylanilin kondensiert sich mit Anilin oder Diphenylamin erhitzt zu denselben blauen Farbstoffen,

die man erhält, wenn man Thionylchlorid ohne Benzolzusatz auf Anilin oder Anilinchlorhydrat wirken lässt. Ein daraus isolierter Farbstoff hatte die empirische Formel $C_{18}H_{17-19}N_3SO$, entsprechend der Kondensation von zwei Anilin mit einem Thionylanilin.

Disubstitutionsprodukte mit sekundären Aminogruppen, Thionylamine, sind bis jetzt meines Wissens noch nicht erhalten worden.

Bei Einwirkung von Thionylchlorid auf sekundäre Amine entstehen in der aliphatischen Reihe tetra-substituierte Derivate des Thionylamids. Auf sekundäre aromatische Amine wirkt Thionylchlorid für sich nicht ein. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht aus Methylanilin leicht durch Substitution in der p-Stellung das Dimethyl-p-diamino-sulfoxyd, $CH_3NHC_6H_4-SO-C_6H_4NHCH_3$.

Auf tertiäre Basen endlich wirkt Thionylchlorid nur kernsubstituierend ein.

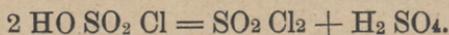
Zur Darstellung der organischen Ammoniakderivate der Schwefelsäure geht man ebenfalls vom Säurechlorid, dem Sulfurylchlorid, aus.

Das Sulfurylchlorid wurde im Jahre 1839 von V. Regnault¹ entdeckt, der es beim Zusammenbringen von Äthylen, Schwefligsäureanhydrid und Chlor neben Äthylenchlorid erhielt. Da ihm die Trennung jedoch wegen der zu nahe zusammenliegenden Siedepunkte nicht gelang, wurde das Sulfurylchlorid eigentlich erst von Paul Behrend² zugänglich gemacht, der angeregt von Williamson und Keil zeigte, dass

1) J. pr. Ch. 18, 93.

2) B. 8 (1875), 1004. J. pr. Ch. (2) 15 (1877), 23.

man durch Erhitzen von Chlorsulfonsäure auf 180—200° Sulfurylchlorid darstellen könne. Durch Fraktionieren und Behandeln mit Eiswasser war es leicht rein zu erhalten.



Durch Auffindung leicht zu entfernender Katalysatoren, an deren Mangel das Verfahren von Regnault gescheitert war, machten Wohl und Ruff¹ die nun sehr glatt verlaufende Reaktion: $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2 \text{Cl}_2$ der Technik zugänglich.

Schon der Entdecker des Sulfurylchlorids studierte die Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf Sulfurylchlorid. Er gelangte zu einer Substanz, die er auf Grund ihrer Eigenschaften und der Analyse als Sulfamid $\text{SO}_2 (\text{NH}_2)_2$ ansprach.

Vergeblich versuchte auch Keil² das Sulfamid rein zu erhalten. Erst Traube³ nahm im Jahre 1892 die Bearbeitung dieser Reaktion wieder auf. (Mente⁴ hatte vergeblich versucht, auf anderm Wege zum Sulfamid zu gelangen.) Er konnte ausser dem Sulfamid und dessen Salzen (Tri-)Sulfimidsalze isolieren.

Durch Untersuchungen von Hantzsch und Holl,⁵ und Hantzsch und Stuer⁶ wurde die komplizierte Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf durch Chloroform verdünntes Sulfurylchlorid klar gelegt.

1) C. 1902. I. 837. D. R. P. 129862.

2) B. 14, 722.

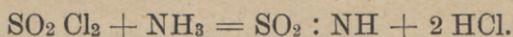
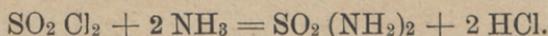
3) B. 25, 2472. B. 26, 607.

4) A. 248, 262.

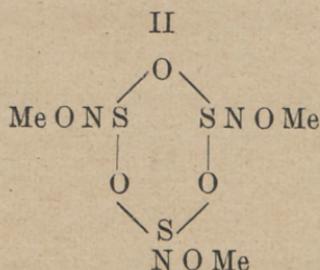
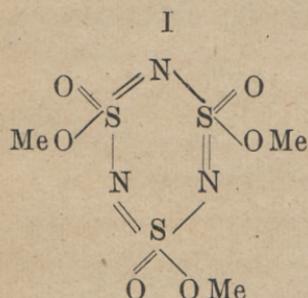
5) B. 34, 3460.

6) B. 38, 1022, 2326.

Ruff¹ hatte schon vorher ein einfacheres Darstellungsverfahren für Sulfamid angegeben.

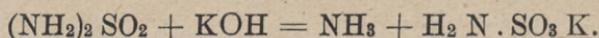


Von den beiden primären Hauptprodukten der Reaktion, dem Sulfamid und Sulimid (der Cyan säure der Schwefelreihe), polymerisiert sich das vielleicht gasförmige monomolekulare Sulimid zu zwei Produkten: dem Trisulfimid, dessen Salzen Hantzsch und Holl die Formel I zuschreiben, und dem Sulfomelid, für dessen Salze die Formel II wahrscheinlich ist,



Das Sulfamid bildet farblose Tafeln von völlig neutraler Reaktion und scharfem Schmelzpunkte 91,5°. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und zeigt darin eine äusserst geringe Leitfähigkeit. Durch Kochen mit verdünnten Säuren geht es allmählich in Schwefelsäure und Ammoniak über. Fügt man zu seiner sauren Lösung einige Tropfen Nitritlösung, so wird bereits in der Kälte Stickstoff und Schwefelsäure gebildet. Alkalien spalten nur eine Amidgruppe ab und bilden Sulfaminsäure, die gegen Alkali beständig ist.

1) B. 36, 2900.



Es bildet zweibasische Salze, die von verdünnten Säuren gelöst werden. Entgegen den Angaben von Traube stellte Hantzsch fest, dass Jodmethyl auf das Silbersalz nicht einwirkt.

Beim Erhitzen auf 210° geht das Sulfamid in das Trisulfimid unter Ammoniakentwicklung über, das sich auch direkt aus Sulfurylchlorid und Ammoniak bildet.

Freies Trisulfimid ist nur in verdünnter wässriger Lösung in dissoziiertem Zustande bekannt; freies undissoziiertes lässt sich stets nur vorübergehend nachweisen. Es ist eine starke dreibasische Säure und bildet völlig neutrale Salze.

Durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl hat Hantzsch das Trimethylsulfimid ($F. 121^\circ$), das durch Spaltung als Stickstoffäther erkannt wurde erhalten, und vielleicht auch die analog gebaute Benzoylverbindung dargestellt.

Gleich nachdem P. Behrend¹ 1877 ein für Laboratoriumszwecke ausreichendes Verfahren zur Darstellung des Sulfurylchlorides angegeben hatte, begann Wenghöffer,² seine Wirkungsweise auf Anilin und Anilide näher zu studieren.

Er liess zu Sulfurylchlorid die äquivalente Menge frisch destillierten Anilins, das mit dem 6- bis 8fachen Gewicht alkoholfreien Äthers verdünnt war, unter Eiskühlung fliessen. Die nach Beendigung der heftigen Reaktion erhaltene Masse war fast erstarrt und

1) J. pr. Ch. (2) 15, 23.

2) B. 10. (1877) 441. J. pr. Ch. (2) 16, 448.

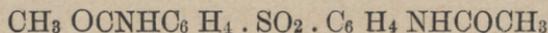
von gelbgrüner Farbe. Nach dem Auswaschen des Anilinchlorhydrates hinterblieb eine in Alkohol unter blauvioletter Farbe lösliche, fast schwarze Masse. Durch Sublimation gelang es ihm, 15 % der theoretischen Menge an 2-4-6-Trichloranilin zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Äthylschwefelsäurechlorid, das er in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen hatte, auf Anilin erhielt er p-Sulfanilsäure.

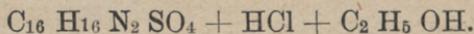
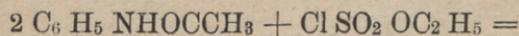
Nach seiner vorläufigen Mitteilung bekam er bei Einwirkung von $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ auf festes Acetanilid einen weissen Körper (F. 121°) von der Formel $\text{C}_8 \text{H}_7 \text{NSO}_3$. Dieser enthielt eine verseifbare Acetylgruppe und hatte alsdann die Zusammensetzung $\text{C}_8 \text{H}_5 \text{NSO}_2$, schmolz bei 56° und verflüchtigte sich bei ungefähr 83° .

Laut der endgültigen Mitteilung gelang es ihm jedoch nicht wieder, diesen Körper zu erhalten, sondern er konnte nur 2-4-Dichloracetanilid und in geringer Menge p-Monochloracetanilid als Reaktionsprodukte nachweisen.

Dagegen führte Äthylschwefelsäurechlorid und Acetanilid zu einem Körper, dem er die Konstitution



zuschrieb, und er glaubte, die Kernsubstitution des Schwefels durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in der Hitze bewiesen zu haben, weil sich dabei Chinon bildete.

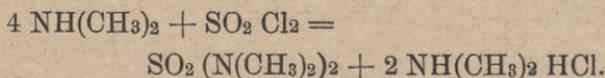


Bei Einwirkung von $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ auf Dimethylanilin erhielt er Dichlordimethylanilin, während die

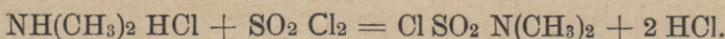
Einwirkung des Äthylschwefelsäurechlorids zur Dimethylanilinsulfosäure führte.

Auch Robert Behrend¹ erhielt mit Diphenylamin gechlorte Produkte.

Dagegen stellte er durch Einwirkenlassen von $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ auf sekundäre aliphatische Amine das Tetramethyl- (F. 73⁰) und das Tetraäthyl-sulfamid dar.

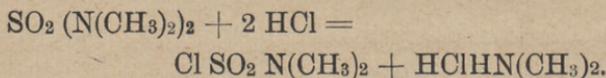


Er zeigte, dass $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ auf Chlorhydrate sekundärer aliphatischer Amine unter Bildung von Sulfaminsäurechloriden einwirkt.



Durch Kombination mit Ammoniak, mit sekundären aliphatischen Aminen und mit Anilin und Toluidin kam er von diesen zu gemischten Sulfamiden, die teils flüssig, teils fest waren und fast unzersetzt destillierten. Das Dimethyl-phenyl- und Dimethyl-p-tolyl-sulfamid sind schwache Säuren. Sie bilden Salze, die schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

Durch Behandlung von auf 120⁰ erhitztem Tetramethylsulfamid mit gasförmiger Salzsäure gelang es ihm, es in Säurechlorid und salzsaures Amin zu spalten.



Von Franchimont² ist das symmetrische Dimethylsulfamid, $(\text{CH}_3 \text{NH})_2 \text{SO}_2$, dargestellt worden. Er liess zu einer stark gekühlten ätherischen

1) A. 222, 116, s. a. B. 14, 722, 1810. B. 15, 1610. B. 17, R. 9.

2) Rec. des trav. chim. d. P. B. 3 (1884), 417.

Methylaminlösung mit wasserfreiem Äther verdünntes SO_2Cl_2 fliessen und erhielt die Verbindung in Prismen von süßem Geschmack (F. 78°).

Es löst sich in Salzsäure und bildet ein kristallisierendes Chlorhydrat (!). Durch Säure und Alkali wird es so gut wie nicht angegriffen. Er glaubt auch, das Methylsulfaminsäurechlorid in Händen gehabt zu haben.

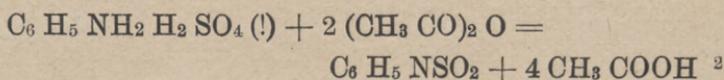
Mit stärkster Salpetersäure erhielt er in harten, spitzen Kristallen das Dinitrodimethylsulfamid F. 90°, dessen Dampf bei 160° verpuffte, und das sich aus Wasser umkristallisieren liess. Beim Nitrieren des Tetramethylsulfamids erhielt er nicht das Dinitroprodukt, sondern auffallender Weise reines Nitrodimethylamin. Er schreibt dazu: „Man müsste vielleicht annehmen, dass die Schwefelsäure, wenn auch viel stärker als die Salpetersäure, doch unter den Bedingungen, unter denen ich gearbeitet habe, durch den Eintritt von zwei Dimethylaminresten abgeschwächt ist, was nicht bei denen des Monomethylamins der Fall ist.“

Das symmetrische Diphenylsulfamid, das Sulfanilid, erhielt Traube¹ 1891. Er liess zwecks Darstellung des Chlorids der Phenylsulfaminsäure Phosphortri- oder -pentachlorid auf sulfaminsaures Kalium wirken. Einige Male wurde nach Zusatz von Anilin aus dem Produkt das Sulfanilid isoliert. Traube beschreibt es folgendermassen: „Das Sulfanilid ist in Wasser so gut wie unlöslich, löslicher in heissem Wasser sowie in Alkohol. Durch Kochen mit Säuren wird es nicht wie die Sulfaminsäure gespalten, sondern bleibt

1) B. 24, 362.

vollständig unzersetzt. Es verhält sich wie eine Säure. Es ist löslich in Ammoniak und Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden.“

In jüngster Zeit sind die Versuche, Sulfamide darzustellen, von Pflanz¹ wieder aufgenommen worden. Dieser versuchte vergeblich, durch Abspaltung von Wasser aus Anilinsulfat zu Sulfamiden oder gar zu Sulfimiden zu gelangen.¹



Doch trat bei unbesetzter p-Stellung stets Umlagerung zur p-Sulfosäure ein. Im andern Falle wurde unter Abspaltung von Schwefelsäure Acetylierung erzielt.

Pflanz stellte von den symmetrisch alkylierten Sulfamiden in analoger Weise wie Franchimont die bisher noch nicht bekannten Diäthyl-, propyl-, butyl-, benzyl-sulfamide dar. Auffallender Weise war selbst das Diäthylsulfamid neutral, während das von Franchimont dargestellte Dimethylsulfamid sich „mit Salzsäure verbindet“. Das Benzylsulfamid hatte saure Eigenschaften.

Die Arbeit von Pflanz ist nur als Dissertation erschienen; ich habe daher erst vor kurzem durch Zufall erfahren, dass in Rostock die Versuche, aromatische Sulfamide darzustellen, allerdings ohne zum Erfolge zu führen, wieder aufgenommen waren.

Im Frühjahr dieses Jahres teilte mir Herr Professor A. Wohl die Resultate einiger schon mehrere Jahre

1) W. Pflanz, Inauguraldissertation Rostock 1909.

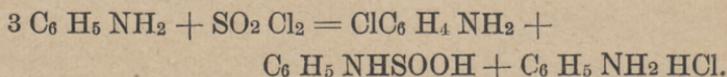
2) S. 39.

zurückliegender Versuche mit. Diese hatten ergeben, dass entgegen den sich in der Literatur findenden Angaben, Sulfanilid in guter Ausbeute aus Anilin und $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ erhalten werden kann. So ergriff ich denn die Gelegenheit, dieses vernachlässigte, interessante Kapitel zu bearbeiten.

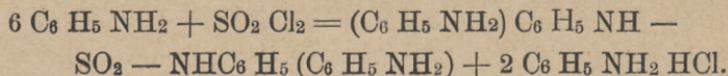
Experimenteller Teil.

I. Verhalten von Sulfurylchlorid gegen Anilin.

Die oft beobachtete chlorierende Wirkung, die Sulfurylchlorid auf Anilinbasen ausübt, tritt nach meinen Beobachtungen vor allem bei höherer Konzentration des Sulfurylchlorids in den Vordergrund. Unter starker Kühlung wurde zu einer Lösung von 4 ccm $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ (1 Mol.) in 75 ccm wasserfreiem Äther langsam 15 ccm fr. dest. Anilin (3 Mol.) in 50 ccm Äther getropft. Beim Waschen der wenig gefärbten Reaktionsmasse mit verd. HCl konnte ich neben sehr viel Anilinsulfit, das einen dicken Brei bildete, nur p-Chloranilin, jedoch kein Sulfanilid nachweisen.



Bringt man dagegen das Sulfurylchlorid auf einen Überschuss von Anilin zur Wirkung, indem man unter starker Kühlung $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ in verdünntes Anilintropfen lässt, so verläuft die Reaktion in der Hauptsache zu etwa 40 bis 60 Prozent unter Sulfanilidbildung, das mit weiterem Anilin ein Salz bildet. Die Chlorierung spielt dann bei vorsichtigem Arbeiten überhaupt keine wesentliche Rolle.



Daneben entstehen, je nach der Menge des angewandten Lösungsmittels, schmierige, tief gefärbte Nebenprodukte, die die Reinigung des Sulfanilids arg erschweren und deren Natur von dem angewandten Lösungsmittel nicht unabhängig zu sein scheint. Besonders lästig, dabei aber ziemlich einheitlich, ist der blaue Farbstoff, der in Benzollösung entsteht. Dieser ähnelt fast in allen Eigenschaften dem von Michaelis durch Kondensation von Thionylanilin mit Anilin erhaltenen Farbstoffe.

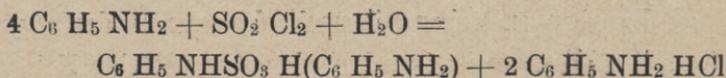
In Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform treten scheinbar gleichartige Nebenprodukte auf, schmutziggelbe Farbstoffe, die man verhältnismässig leicht durch Umkristallisieren aus Chloroform beseitigen kann. In Äther endlich verläuft der Prozess am saubersten. Bei Anwendung gewöhnlichen, wasserhaltigen Äthers führt die Reaktion, wahrscheinlich unter vorübergehendem Auftreten von durch Wasser leicht zersetzlichem Sulfaminsäurechlorid,¹ so gut wie quantitativ zu dem Anilinsalz der Phenylsulfaminsäure.²

1) Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf sulfaminsaures Kalium und nachheriges Versetzen mit Anilin erhielt Traube Sulfanilid.

2) Nach Überführung in das sulfaminsaure Kalium wurden Versuche gemacht, die bisher noch nicht in festem Zustande erhaltene feste Phenylsulfaminsäure darzustellen.

Traube (B. 23, 1653. B. 24, 362) versuchte vergeblich, diese zu erhalten. Die p-Tolylsulfaminsäure (F. 175⁰—190⁰) konnte ziemlich leicht von C. Paal und H. Jänicke (B. 28, 3160) erhalten werden. Auch sie bestätigten, dass sich die Phenylsulfaminsäure beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen stets in Sulfate des Anilins verwandelt.

Zu 4,3 g fein gepulvertem und bei 110⁰ getrocknetem Sulfaminsäurem Kalium, das in ca. 30 ccm wasserfreiem Äther suspendiert war, wurden 1,1 ccm konz. H₂SO₄ gegeben. Nun wurde umgeschüttelt und einige Male aufgeköcht, abgesaugt



In wasserfreiem Äther wird Sulfanilid erhalten.

Bei folgender Vorschrift zur

Darstellung des Sulfanilids

bin ich schliesslich stehen geblieben.

110 ccm wasserfreies Anilin, mit 200 ccm Chloroform (300 ccm über Na getr. Äther) gemischt, werden in Kältemischung gekühlt; langsam unter starkem Umschütteln werden 16,4 ccm $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ in 50 ccm CHCl_3 (75 ccm Äther) zugetropft. Nach Zugabe ungefähr der Hälfte des Sulfurylchlorids ist die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines nicht kristallisierenden Körpers breiartig erstarrt. (Der ausgeschiedene Körper schmilzt schon bei gelinder Erwärmung. Wahrscheinlich liegt hier eine nur bei niedriger Temperatur beständige An-

und schnell mit Äther gewaschen, das hygroskopische Salz mit absol. Alkohol (zweckmässiger mit Benzol) zweimal ausgekocht. Durch Eindampfen der filtrierten, schon an der Luft Feuchtigkeit anziehenden Flüssigkeit im Schwefelsäureexsiccator erhielt man eine feste, strahlige Kristallmasse, die kristallisierte Phenylsulfaminsäure. Diese ist, da sie noch Anilindisulfat (F. 163–165°) enthält, zur Analyse ungeeignet.

Die Phenylsulfaminsäure (F. 77–78°) kristallisiert in dünnen Nadeln. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, schwerer in Chloroform und Ligroin; in Äther und Petroläther ist sie unlöslich. Beim Umkristallisieren ziehen die Lösungen begierig Wasser an, so dass ich stets durch Anilindisulfat ($\text{C}_6 \text{H}_5 \text{NH}_2 \text{SO}_4 \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) verunreinigtes, zur Analyse ungeeignetes Produkt erhielt. Doch scheint Benzol geeigneter zu sein als die von mir angewandte Chloroform-Alkohol-Mischung. Auch die kristallisierte Sulfaminsäure wandelt sich beim Stehen an feuchter Luft in Anilinsalze um. Die wässrige Lösung zeigt die von Traube beschriebenen Eigenschaften.

lagerungsverbindung vor.) Bei vorsichtigem weiterem Zugeben der SO_2 Cl_2 -Lösung und gutem Schütteln wird die Masse von selbst wieder flüssig. Man lässt zur Erhöhung der Ausbeute eine Nacht stehen und entfernt sämtliches Anilin durch Ausschütteln mit verd. HCl .

Durch teilweises Abdestillieren des Chloroforms und starkes Abkühlen ohne Umschütteln gewinnt man eine erste Kristallisation. Diese ist nach dem Absaugen und gutem Decken mit CHCl_3 verhältnismässig rein. Nach Wiederholung des Abdestillierens wird eine zweite Kristallisation isoliert. Man verdampft nun das CHCl_3 , kocht mit Wasser zur Vertreibung möglichst allen Chloroforms und versetzt mit nicht zu viel Alkali (Isotrilgeruch). Aus der filtrierten, durch Kochen mit Tierkohle nicht völlig zu entfärbenden Lösung erhält man beim Ansäuern den Rest des Sulfanilids.

Bei Anwendung von Äther wird nach dem Waschen mit HCl der Äther vollständig abgedampft. Jetzt wird mit der zur Bildung des Mononatriumsalzes ausreichenden Menge Lauge versetzt und die ca. 200 ccm betragende Flüssigkeit aufgeköcht. Es bleibt ein rotes Öl ungelöst, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Nach dem Abfiltrieren wird durch Ansäuern das ziemlich wenig gefärbte Sulfanilid gefällt.

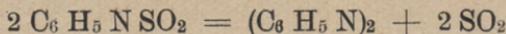
Umkristallisieren aus Chloroform. Ausbeuten bis zu 29 g (60% d. Theor.).

Das eben erwähnte rote Nebenprodukt zeigte nach dem Umlösen in Petroläther und Umkristallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt des Azobenzols $F. 68^\circ$.

0,1994 g Subst. gaben bei 17,0⁰ und 759,5 mm Hg (über 33 % KOH) 26,4 ccm N₂.

| | | |
|--|------------|-----------|
| C ₁₂ H ₁₀ N ₂ | Berechnet: | Gefunden: |
| N % | 15,39 | 15,39 |

Es scheint am wahrscheinlichsten, dass dieses Azobenzol aus primär gebildetem Phenylsulfimid entstanden ist,



dass die in ätherischer Lösung verhältnismässig geringe Verschmutzung der Bildung dieses Produktes zuzuschreiben ist, während in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und besonders in Benzol andere Kondensationen des bestimmt ausserordentlich kondensationsfähigen Phenylsulfimids in den Vordergrund treten.¹

Als ich zwecks Entfernung des Sulfanilids Farbstoffe, die aus CHCl₃ und CCl₄ stammten, mit verd. Alkali kochte, die abfiltrierte dickflüssige Substanz in CHCl₃ löste und eindunsten liess, erhielt ich eine Kristallisation von prächtig kupferroten Blättchen, die beim Extrahieren mit Alkohol zurückblieben. Beim Umkristallisieren aus Benzol wurden sie ziegelrot. Wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkte (239—40⁰) bräunten sie sich.

Die Substanz erwies sich als der von Mohr² beim Erhitzen von Benzolhexachlorid mit Anilin auf 130⁰ erhaltene Körper (F. 242⁰), den er trotz der geringen

1) Bei einer grossen Reihe von Versuchen, vom Thionylanilin durch Oxydation zu dem Phenylsulfimid zu gelangen, wurden entweder Derivate des Anilins, wie Acetanilid und ähnliche, und bei Anwesenheit von Wasser Anilinsulfat erhalten, oder es trat eine sehr tiefe Verfärbung auf.

2) M. 11, 23.

Ausbeute als Trianilobenzol $C_6H_3 \equiv (NHC_6H_5)_3$ auffasste.

0,1367 g Substanz gaben 0,4112 g CO_2 und 0,0733 g H_2O .

0,1102 g Substanz gaben bei 19,5° und 757,5 mm Hg 11,8 ccm N_2 .

| $C_{24} H_{21} N_3$ | Berechnet: | Gefunden: |
|---------------------|------------|-----------|
| C | 81,98 | 82,04 |
| H | 6,03 | 6,00 |
| N | 11,99 | 12,28 |

Ob die Substanz im vorliegenden Falle als Spaltungsprodukt aufzufassen ist, oder ob sie beim Kochen mit Alkali unter Mitwirkung des vorhandenen Isonitrils entsteht, bedarf näherer Untersuchung. Jedoch spricht das Verhalten des Trianilobenzols, das nach Mohr beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 blaue, den vorliegenden ähnliche Farbstoffe liefert, für einen Zusammenhang mit unserem Farbstoffe.

II. Verhalten des Sulfurylchlorids gegen Derivate und Homologe des Anilins.

Die Sulfanilidbildung des SO_2Cl_2 mit aromatischen Aminen ist abhängig von dem Vorhandensein einer starken basischen Reaktion. So wirkt SO_2Cl_2 auf Anilinchlorhydrat in Benzol nur chlorierend ein unter Bildung von 2-4-6-Trichloranilin. (Besonders auffällig ist diese Tatsache gegenüber dem Verhalten des Thionylchlorids, das Thionylanilin liefert.)

Auch auf Acetanilid in Lösung wirkt SO_2Cl_2 ebenso, die Lösung bleibt völlig farblos.

Anders ist es beim Monomethylanilin, hier färbt sich die Chloroformlösung tief dunkelgrün, ohne dass ich Dimethyldiphenylsulfamid nachweisen konnte.



Von den im Kern substituierten Anilinen wurden nur p-Toluidin und p-Nitranilin untersucht.

32 g p-Toluidin + 50 ccm CHCl_3 wurden bei guter Kühlung mit 4,2 ccm $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ in 15 ccm CHCl_3 langsam versetzt. Beim Zutropfen tritt jedesmal eine tiefe Dunkelfärbung auf, die nach kurzem Stehenlassen einem rotgelben Ton Platz macht. Zum Schluss wird auf dem Wasserbade erhitzt. Die Isolierung des Sulfotoluidids erfolgte analog der des Sulfanilids. Ausbeute: 7,5 g, 55 % der Theorie.

Zur Reindarstellung wird es zweimal aus CCl_4 und für die Analyse aus Ligroin umkristallisiert.

Sulfotoluidid, 4-4'-Dimethyldiphenylsulfamid, ist eine farblose Substanz und kristallisiert in prismatischen Nadeln. Es schmilzt (F. 96—97°) auffallender Weise unterhalb des Schmelzpunktes des Sulfanilids (112°). Es ist in Wasser scheinbar ein wenig leichter löslich als dieses; die Lösung reagiert sauer. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther ist es leicht löslich.

0,1712 g Substanz gaben 0,1430 g BaSO_4 .

0,1709 g Subst. gaben bei 20,8° und 751,5 mm Hg 15,6 ccm N_2 .

| $\text{C}_{14} \text{H}_{16} \text{N}_2 \text{SO}_2$ | Berechnet: | Gefunden: |
|--|------------|-----------|
| N | 10,15 | 10,32 |
| S | 11,61 | 11,47 |

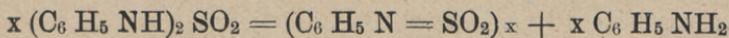
p-Nitranilin zu sulfonieren, gelang nicht. Auch wenn während der Einwirkung des $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ die CHCl_3 -Lösung in Kältegemisch aufbewahrt wurde, resultierten chlorierte, schwefelfreie Produkte. Die basischen Eigenschaften sind also, trotzdem p-Nitranilin noch ein in Wasser beständiges Chlorhydrat zu bilden vermag, schon zu stark abgeschwächt.

III. Das Sulfanilid.

1. Eigenschaften.

Das Diphenylsulfamid ist eine weisse Substanz (F. 112^o) von unangenehm beissendem Geschmack. Es kristallisiert aus Wasser in prismatischen Nadeln, aus organischen Lösungsmitteln in oft derben Rhomboedern.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt beginnt es gegen 170^o unter Blaufärbung sich zu zersetzen. Diese Zersetzung wird erleichtert durch Zusatz von Eisenchlorid, Kupferchlorid und ähnlichem. Dabei wird Abspaltung von Anilin beobachtet. Es resultiert eine schmierige Masse, die rote und blaue Farbstoffe enthält. Die Analogie mit dem Verhalten des Sulfamids legt das Auftreten von Sulfimidverbindungen nahe.



Das Sulfanilid löst sich so gut wie nicht in kaltem Wasser, in kochendem ist es zu ca. 0,6—0,8% löslich. In Alkohol und Äther ist es sehr leicht, in CCl_4 , Petroläther und Ligroin sehr schwer, sonst leicht löslich. Auch von Essigsäure und konz. $\text{H}_2 \text{SO}_4$ wird Sulfanilid leicht gelöst. Zum Umkristallisieren verwendet man am besten Chloroform.

0,3534 g Subst. gaben 0,7504 g CO_2 und 0,1576 g $\text{H}_2 \text{O}$.

0,2367 g Subst. gaben bei 16,6^o u. 747,5 mm Hg 23,6 ccm N_2 .

0,2484 g Subst. gaben 0,2358 g Ba SO_4 .

| $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{N}_2 \text{SO}_2$ | Berechnet : | Gefunden : |
|--|-------------|------------|
| C | 58,03 | 57,91 |
| H | 4,87 | 4,98 |
| N | 11,29 | 11,30 |
| S | 12,92 | 13,00 |

Gegen verseifende Einflüsse ist das Sulfanilid, wie schon Traube hervorhob, sehr beständig. Längeres Kochen mit Alkalien (auch $\text{Ba} (\text{OH})_2$) und Säuren führen

nur geringe Spaltung herbei. Auch durch Erhitzen mit Na-Alkoholat auf 180° wurde es nicht gespalten. Umlagernde Einflüsse wurden in der konz. H_2SO_4 -Lösung trotz längeren Stehens nicht ausgeübt.

Diese Beständigkeit gegen verseifende Einflüsse ist analog dem Verhalten von Dimethylsulfat, Sulfurylchlorid und anderen disubstituierten Schwefelsäurederivaten.

Das Sulfanilid, das normale Anilid der Schwefelsäure, ist durch den Einfluss der stark sauren $-SO_2-$ Gruppe eine ausgesprochene Säure geworden, die nicht die geringsten basischen Eigenschaften mehr hat. Acetanilid hat amphoteren Charakter und bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze. Sulfanilid gibt mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure und mit Säuren in wasserfreien Lösungsmitteln keine Fällung.

Es löst sich auch als Monosalz leicht in fixen Alkalien (in Sodalösung und in Ammoniak schwerer) und wird aus der Lösung schon durch Kohlensäure gefällt.

Das Dinatriumsalz ist in Alkohol löslich und kristallisiert aus der mit Benzol und Petroläther versetzten Lösung in haarfeinen, seidigen Nadeln, die Kristallalkohol enthalten.

0,334 g auf diese Weise bereiteten, im Vakuum getrockneten Natriumsalzes verbrauchten 18,6 ccm $\frac{1}{10}$ n HCl (Methylorange). Die abfiltrierte Flüssigkeit enthielt Alkohol in beträchtlicher Menge. Der Verbrauch an Säure berechnet sich:

| | | |
|-------------------------------|----------------|--------------|
| bei $C_{12}H_{10}N_2SO_2Na_2$ | | auf 22,5 ccm |
| " | + C_2H_5OH | " 19,7 " |
| " | + 2 C_2H_5OH | " 17,4 " |

Gegen Phenolphthalein verhält sich Sulfanilid wie eine einbasische Säure.

0,1413 g in 20 ccm $\frac{1}{10}$ n KOH gelöst, verbrauchten beim Rücktitrieren bei Anwendung von Phenolphthalein 14,0—14,4 ccm $\frac{1}{10}$ n HCl. Also waren 5,6—6,0 ccm KOH chemisch gebunden. Berechnet auf $C_{12}H_{10}N_2SO_2 \cdot HNa$ werden 5,7 ccm verbraucht. Der Farbenumschlag erfolgt allmählich.

Lakmus wird gerötet, Methylorange wird nicht beeinflusst.

2. Acetylderivate.

Der Wasserstoff der Imidgruppe ist leicht durch Acyl- und Alkylreste zu ersetzen genau so wie in den aromatischen Iminbasen. Durch die saure Sulfogruppe überwiegt jedoch der phenolartige Charakter der Verbindung.

Das Sulfanilid kann auch in alkalischer Lösung durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden, doch gelingt es nicht, auf diesem Wege Mono- oder Diacetverbindung präparativ darzustellen. Die Acetylierung bleibt nach Bildung des Monoderivates nicht stehen, führt aber auch nicht zum reinen Diacetylderivat, weil das Ausfallende einen grossen Teil des noch nicht Umgesetzten einschliesst und mit sich reisst.

Monoacet-diphenylsulfamid. $C_6H_5N(OCCH_3)SO_2 - HNC_6H_5$. Die Monoacetverbindung darzustellen, gelingt leicht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man Sulfanilid mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid übergiesst und einen Tropfen H_2SO_4 hinzugibt. Sofort tritt Erwärmung auf, das Sulfanilid löst sich, um beim Erkalten als Monoacetverbindung auszukristallisieren. Diese wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Durch Zersetzung des Anhydrides gewinnt man den Rest.

Das Monoacetsulfanilid ist in Alkali löslich. Es sintert bei 155° und schmilzt bei $158-159^\circ$ unter

geringer Gelbfärbung. Es kristallisiert in oft derben rhombischen Kristallen.

| | | |
|--|-------------------------------|-----------|
| 0,2532 g Substanz gaben | 0,2061 g Ba SO ₄ . | |
| C ₁₄ H ₁₄ N ₂ SO ₂ | Berechnet: | Gefunden: |
| S | 11,05 | 11,18. |

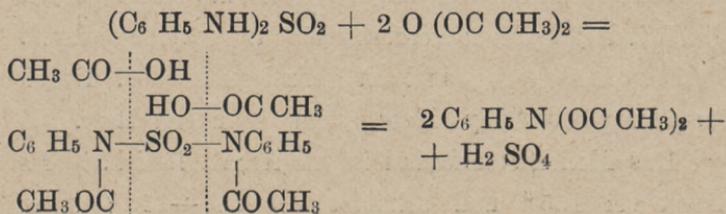
Diacet-diphenylsulfamid. C₆ H₅ N (OC CH₃) — SO₂ — (OC CH₃) C₆ H₅. Zwecks Darstellung der Diacetverbindung erwärmt man das Reaktionsgemisch der Monoacetylverbindung 2—3 Stunden auf 45°, wobei zu vermeiden ist, dass die Monoverbindung zu Beginn auskristallisiert. Durch Umkristallisieren aus C Cl₄ oder Ligroin, in denen die Monoverbindung schwerer löslich ist, gelingt die Trennung.

Diacetsulfanilid sintert gegen 159° und schmilzt unter schwacher Gelbfärbung bei 164°. Es kristallisiert in prismatischen Nadeln.

| | | |
|--|-------------------------------|-----------|
| 0,2989 g Substanz gaben | 0,2077 g Ba SO ₄ . | |
| C ₁₆ H ₁₆ N ₂ SO ₂ | Berechnet: | Gefunden: |
| S | 9,65 | 9,54. |

So einfach obiges Darstellungsverfahren ist, war die Ausarbeitung doch mit Schwierigkeiten verbunden.

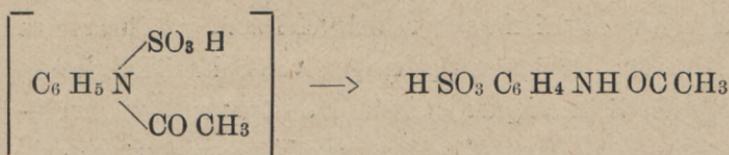
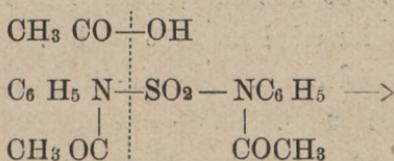
Durch die vollständige Besetzung des Sulfanilids mit Säureresten bekommt das vorher so beständige Molekül eine ausserordentliche Instabilität. Der saurere Schwefelsäurerest wird von Acetylgruppen leicht verdrängt und es resultiert Diacetanilid und freie Schwefelsäure.



Diese Spaltung geht so leicht vor sich, dass schon nach einmaligem Aufkochen von 2,5 g Sulfanilid mit 10 ccm Essigsäureanhydrid kaum 1 g eines Gemisches von Mono- und Diacetylverbindung erhalten wurden. Sogar ein Zusatz von Pyridin, zum Unschädlichmachen der bei der Reaktion entstehenden Essigsäure, konnte den Zerfall trotz kurzen Aufkochens nicht aufhalten, schien ihn sogar noch zu begünstigen.

So war es gelungen, für das unacetyliert so beständige Sulfanilid eine für Konfigurationsbestimmungen sehr gut brauchbare Spaltungsmethode zu finden, die jedoch noch modifiziert werden musste.

Der Verlauf der Spaltung wird nämlich in sofern kompliziert, als durch die entstehende Schwefelsäure die Umlagerung der primär entstehenden Acetylsulfamin-säure (auch ein sehr labiles Gebilde) in Acetylsulfanilsäure begünstigt wird.



Erhitzt man 5 g Sulfanilid, 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm $\text{H}_2 \text{SO}_4$ auf dem Wasserbade, so beginnt bald eine Ausscheidung eines in Wasser sehr leicht löslichen Körpers, die nach etwa einer Stunde beendet ist. Durch Absaugen und Waschen mit Eis-

essig lässt sich der Körper von der Flüssigkeit trennen. Er wurde über Kali getrocknet und ergab 3,2 g (75 % der berechneten Menge 4,3 g) Acetylsulfanilsäure. Diese lässt sich nach Schröter¹ aus konz. HCl umkristallisieren und wurde titriert.

0,198 g verbrauchte 8,0 ccm $\frac{1}{10}$ n KOH, auf $\text{CH}_3\text{CO NH C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}^2$ berechnet; 7,9 ccm.

Durch Verseifen des Rohproduktes mit Salzsäure unter Eindampfen ergab sich, dass sowohl o- wie p-Sulfanilsäure entstanden waren. Sowohl verwitternde Tafeln (p) wie nicht verwitternde Prismen (o) waren vorhanden.

Das bei der Reaktion entstandene Diacetanilid² wurde aus der abgesaugten Mutterlauge isoliert, indem diese nach Versetzen mit der berechneten Menge Natriumacetat im Vakuum zur Trockne gedampft und der Rückstand mit gelinde erwärmten Ligroin ausgezogen wurde. So wurden 2,15 g rohes, schon ziemlich reines Diacetanilid erhalten, 60 % der ber. Menge (3,54). Nach Umkristallisieren aus Ligroin-Bezol zeigte es den richtigen Schmelzpunkt.

Um den durch obige Untersuchungen nachgewiesenen umlagernden Einfluss der Schwefelsäure möglichst zu vermeiden, führt man Spaltungen von Sulfanilidderivaten zwecks Konfigurationsbestimmung zweckmässig mit einem Zusatz von Natriumacetat durch, indem man die Substanz mit ausreichender Menge Na OOC CH_3 und der 3- bis 4 fachen Menge Essigsäureanhydrid ca. 3 Minuten tüchtig kocht.

1) B. 39, 1567.

2) Bistrzycki und Ulfers B. 27, 91.

Man gelangt so zu den Diacetylderivaten der dem Sulfamid zu Grunde liegenden Amine, die durch partielles Verseifen leicht in Acetylverbindungen und diese wieder in die Amine übergeführt werden können. Ich begnügte mich meist mit der Reindarstellung der Acetylverbindungen und der Amine.

3. *N-N'*-Dimethyl-diphenylsulfamid.

Neben der Frage, ob die Imidwasserstoffe des Sulfamids normalen Imidcharakter haben, erweckte es lebhaftes Interesse, ob es gelingen würde, die Methode von L a n d e r¹ auf das Sulfanilid zu übertragen.

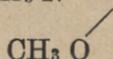
Diesem war die Darstellung des Acetphenylimido-

methyläthers $\text{CH}_3 \text{C} \begin{array}{l} \text{=NC}_6\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ aus Acetanilid durch Ein-

wirkung von Jodmethyl und Silberoxyd geglückt. Dann hätte die interessante Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{S}=\text{NC}_6\text{H}_5$



oder das Mittelding $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{SO}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$



erhalten werden müssen.

Zur Darstellung des normalen **Sulfomethylanilids** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3)_2\text{SO}_2$ konnte man sowohl vom Methylanilin wie vom Sulfanilid ausgehen. Das negative Resultat des ersten Versuches ist oben schon berichtet.

2,5 g Sulfanilid, 0,5 g in Methylalkohol gelösten Natriums, 2 ccm Methyljodid und 25 ccm Methylalkohol

1) C. 1901, I, 1043. Proc. Chem. Soc. 17, 59—60.

wurden in einer Einschlussflasche gefüllt und einige Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Das durch ausgeschiedenes Jod nur wenig gefärbte Reaktionsprodukt wurde zur Trockne gedampft, in Äther aufgenommen, mit Natriumthiosulfatlösung geschüttelt und entfärbt. Beim Eindunsten kristallisierte das Sulfo-methylanilid in langen prismatischen Nadeln, die zu Tafeln auswachsen können.

Es ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bis auf Petroläther leicht löslich. In kaltem Wasser ist es nicht, in heissem unter vorherigem Schmelzen schwer löslich. Es wurde aus Ligroin umkristallisiert.

Auffallend ist sein mit dem isomeren p-Sulfotoluidid so gut wie zusammenfallender Schmelzpunkt 96—97°. Jedoch weist die starke Depression des Mischschmelzpunktes (ca. 30°) unzweideutig die Verschiedenheit nach.

0,1940 g Substanz gaben bei 20,2° und 761,5 mm Hg 17,4 ccm N₂.

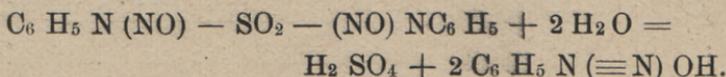
0,1655 g Substanz gaben bei 0,1418 g Ba SO₄.

| C ₁₄ H ₁₆ N ₂ SO ₂ | Berechnet: | Gefunden: |
|--|------------|-----------|
| N | 10,15 | 10,28 |
| S | 11,61 | 11,76 |

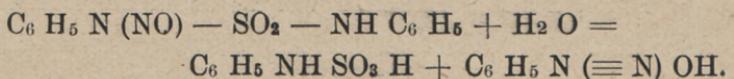
Die Darstellung der oben angedeuteten Isomeren des normalen Sulfo-methylanilids gelang nicht. Vielmehr ergab das Schütteln von 1 g Sulfanilid mit 2 g Ag₂O und 1,2 ccm JCH₃ in 30 ccm Methylalkohol nach Beendigung der schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell verlaufenden Reaktion ein vollständig einheitliches, noch reineres Produkt als das in der Hitze über das Na-Salz dargestellte. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte keinen Unterschied.

4. Nitrosierung.

Die oben erwähnte Verwandtschaft des Sulfanilids mit Phenolen liess es interessant erscheinen, zu prüfen, ob die Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfanilid zu einem ähnlichen Reaktionsverlauf führen würde wie bei jenem, dass also im Sulfanilid anstatt des Imidwasserstoffes die p-Stellung substituiert würde, oder dass zum mindesten eine Umlagerung dahin leicht erfolgen würde. Beides ist nicht der Fall, sondern das Sulfanilid verhält sich in dieser Beziehung wie ein Säureanilid: es bildet ein Acylnitrosamin. Wie jedoch schon beim Diacetylsulfanilid gezeigt wurde, wird durch Besetzung der Imidwasserstoffe mit Säureresten die Beständigkeit der Sulfobindung stark gelockert. So zeigte sich auch hier, dass das entstandene Sulfonitrosanilid ausserordentlich leicht, schon beim Zusammenbringen mit Wasser, verseifbar ist. Wie ja auch Nitrosacetanilid durch Alkali unter Bildung von Diazoniumsalz verseift wird.



Auch war nicht von der Hand zu weisen, dass analog wie beim Diäthylharnstoff¹ nur eine Nitrosogruppe in das ja sehr ähnlich gebaute Sulfanilid einträte. Dann hätte aber die Spaltung durch H_2O unter Bildung von Sulfaminsäure verlaufen müssen, was nicht der Fall war.



1) Fischer B. 9, 114.

Zu Sulfanilid, das durch Fällung mit Säure aus alkalischer Lösung in mikroskopischen Kristallen erhalten war, wurde in essig- oder salzsaurer Suspension unter Eiskühlung überschüssige Natriumnitritlösung gegeben. Es löste sich allmählich auf. (Erleichternd wirkte ein Zusatz von wenig Äther, wodurch das sehr geringe Lösungsvermögen des Wassers vergrößert wurde. Die Lösung zeigte mit Bariumchlorid starke BaSO_4 -Fällung und ergab mit alkalischer β -Naphthollösung versetzt sofort Benzolazonaphthol (F. 132°).

Es wurde nun eine absolut ätherische $\text{N}_2 \text{O}_3$ -Lösung (ca. 1,5 n) hergestellt, die mit Anilinchlorhydrat eingestellt wurde. Das $\text{N}_2 \text{O}_3$, aus arseniger Säure und rauchender Salpetersäure gewonnen, wurde durch Erwärmen mit ars. Sre. von mitgerissenen Salpetersäuredämpfen befreit und mit Calciumnitrat getrocknet.

Das 1,3fache der berechneten Menge wurde unter Feuchtigkeitsausschluss zu einer abs. alkohol. Lösung des Sulfanilids gegeben. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung weisser, gut ausgebildeter Kristalle, die im Schmelzröhrchen bei 81° explodierten und sich als Diazobenzolnitrat erwiesen. Auch mit Amylnitrit in ätherischer oder CHCl_3 -Lösung wurde diese Ausscheidung beobachtet.

Da rein äther. oder CHCl_3 -Lösung einen solchen Verlauf nicht zeigte, scheint auch Alkohol nicht indifferent gegen das Nitrososulfanilid zu sein.

Durch direktes Einleiten von $\text{N}_2 \text{O}_3$ in die Lösung des Sulfanilids (starke Kühlung, Ausschluss von Feuchtigkeit) erhielt ich zunächst eine geringe Fällung eines weissen, sehr hygroskopischen Körpers, der, schnell

abgesaugt und auf Tonteller gestrichen, im Exsiccator unter gewöhnlichem Druck aufbewahrt wurde. Er hielt sich relativ lange und explodierte im Röhrchen bei 73—74°. Beim Aufbewahren in Glasgefässen zersetzte er sich. Dieser Körper fiel aus der Mutterlauge beim Stehen in Eis langsam aus, so dass man nacheinander kleine Mengen davon abfiltrieren konnte. Beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur trat in einem Falle plötzliche, stürmische Reaktion ein, und derselbe Körper fiel aus.

Es wurden zwei Schwefelbestimmungen, die ca. einen Tag auseinander lagen, mit einer Substanzprobe ausgeführt.

1) 0,1396 g Subst. gab 0,0903 g Ba SO₄ = 8,9 % S.

Diese Analyse wurde durch Eintragen der Verbindung in angesäuertes Wasser, Verkochen der Diazoverbindung und Fällen mit Ba Cl₂ ausgeführt. Da es aber nicht ausgeschlossen ist, dass sich ein Teil des Schwefels der Fällung entzogen hat, kann man ihr wohl keine triftige Bedeutung zusprechen.

2) 0,1334 g Subst. gab 0,0918 g Ba SO₄ = 9,45 % S.

Diese Substanz wurde im Rohr mit Salpetersäure behandelt. Eine Stickstoffbestimmung verbot sich wegen der grossen Explosibilität.

(C₆ H₅ N(NO))₂ SO₂ berechnet S % 10,47

NO₂ C₆ H₄ N(NO) — SO₂ — (NO) NC₆ H₅ berechnet S % 9,13.

Beim Eintragen der Verbindung in Wasser und Verkochen mit Schwefelsäure trat Nitrophenolgeruch auf, beim Alkalischemachen zeigte sich ein Farbenschlag ähnlich wie beim o-Nitrophenol, während bei der Wasserdampfdestillation nur wenig undefinierbares überging. Es gelang auch nicht, p-Nitrophenol nachzuweisen.

In wässriger Lösung mit β-Naphtol kondensiert, resultierte nur Benzolazonaphtol. Von vorhandenem Nitrobenzolazonaphtol, das bedeutend höher schmelzen würde, zeigte sich keine Spur.

Man kann daher nicht wohl annehmen, dass durch lange Einwirkung des $N_2 O_3$ eine Nitrogruppe in den Kern getreten ist.

Aus den Mutterlaugen vom Nitrososulfanilid konnten durch Eindampfen nur leicht zersetzliche Öle erhalten werden.

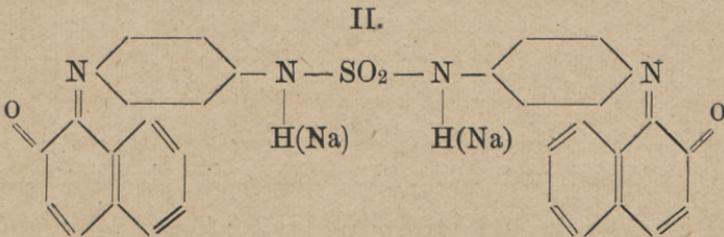
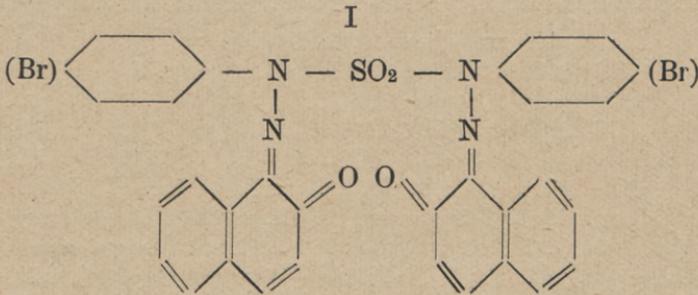
Beim Behandeln des Sulfo-p-bromanilids trat die Abscheidung in Äther nur gering, in $CHCl_3$ nicht auf.

5. *Kondensation des Sulfonylnitrosanilids mit β -Naphthol.*

In einem kleinen Rundkölbchen wurde Sulfanilid in Äther oder $CHCl_3$ gelöst (etwa 1 g in 10 ccm Flüssigkeit) und unter guter Kühlung, bis ein geringer Überschuss gerade bemerkbar war, $N_2 O_3$ eingeleitet. Dazu wurde immer noch unter Kühlung die berechnete Menge (2 Mol.) β -Naphthol auf einmal gegeben und nach einigem Umschütteln zuerst in Kältemischung, dann bei gewöhnlicher Temperatur 1—2 Tage stehen gelassen.

In der Chloroformlösung hatten sich alsdann Wassertropfen abgeschieden, die ganz gering Kongopapier bläuten und ein wenig Schwefelsäure enthielten. Ohne Rücksicht auf Ausscheidungen wurde an der Luft abgedunstet. Es hinterblieb ein dickflüssiger, fast schwarzer Rückstand. Dieser wurde mit kalter verd. Kalilauge behandelt, in der sich die Hauptmenge leicht löste, die tief schwarzbraun gefärbte Lösung filtriert. Beim Versetzen mit Säuren fällt die schwefelhaltige, schmierige Substanz wieder aus. Der hinterbliebene Rückstand ist im wesentlichen Benzolazonaphthol.

Gegen Alkali, in dem sie sich wie gesagt leicht löst, ist die Substanz ziemlich beständig. Sie wurde nicht weiter bearbeitet, da die Untersuchung durch Besetzung der p-Stellungen des Sulfanilids eindeutiger gestaltet werden konnte. Dadurch wurde die immerhin mögliche Umlagerung des normalen Kondensationsproduktes (I) in einen Azomethinfarbstoff (II), dessen Alkalilöslichkeit nichts unerwartetes wäre, sehr unwahrscheinlich gemacht.



So wurde denn das leicht zu erhaltende Sulfo-p-bromanilid mit N_2O_3 behandelt und mit β -Naphtol, wie oben geschildert, versetzt. Die Kondensation verlief ganz analog. In ätherischer Lösung hatte sich eine Abscheidung von Brombenzolazonaphtol gebildet.

Die eingedunstete Schmiere wurde mit ungefähr der berechneten Menge Alkali behandelt. Die schwefelhaltige, fast schwarze Substanz löste sich leicht darin.

Durch Abfiltrieren und Ausäthern wurde das Brombenzolazonaphtol entfernt. Überschüssiges Naphtol wurde nicht bemerkt. Beim Versetzen mit Säure und Ausäthern erhielt man eine rotbraune Lösung, die beim Verdunsten, zuerst an der Luft, dann im Vakuum, nach längerem Stehen erstarrte. Durch Pulvern und weiteres Trocknen wurde Analysensubstanz gewonnen. An der Luft wird sie wieder schmierig. Sie erweicht schon bei gelinder Erwärmung und ist leicht löslich, wenn nicht mischbar, in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester.

Die Analyse ergab jedoch falsche Werte:

0,2078 g Subst. gaben 0,4215 g CO₂ und 0,0718 g H₂O.

0,3766 g Subst. gaben bei 17,1⁰ u. 769,5 mm Hg 17,8 ccm N₂.

0,3731 g Subst. gaben 0,1340 g Ag Br und 0,0868 Ba SO₄.

Gefunden C 55,33%, H 3,87%, N 5,57%, Br 15,29%, S 3,20%.

Diese Werte stimmen auf keine einfache Formel. Jedoch ist auffallend, dass die Zahlen von N, Br. und S in dem geforderten Verhältnis (s. Formel I) von 4:2:1 stehen. Der auf eine Verunreinigung mit Naphtol berechnete Wert von C (62,44) differiert jedoch so bedeutend, dass man es nicht auf die durch Anwesenheit von Brom bedingte Fehlerquelle schieben kann, während der Wasserstoffgehalt wieder stimmt. (Berechnet 3,64.)

Die Untersuchung musste wegen Mangel an Zeit an dieser Stelle abgebrochen werden.

Wenn auch obige Versuche kein abschliessendes Urteil erlauben, so scheinen doch in den beschriebenen Körpern die ersten Vertreter der beim Nitrosoacetanilid nicht zu erhaltenden N-Acyl-„Benzolazonaphtole“ vorzuliegen,¹ denen die Formel I zugeschrieben werden muss. Man hätte also einen Farbstoff vor sich, der bestimmt eine naphtochinonartige Struktur haben muss, und bei dem nicht wie beim „Benzolazonaphtol“ die Umlagerung in die Azoform möglich

1) Bamberger, B. 30, 366 Anm. Hantzsch, A. 325, 226.

ist. Durch Vergleichung der Eigenschaften ergäbe sich alsdann, ob im „Benzolazonaphthol“ ein reiner Azokörper vorliegt oder nicht.

6. Kuppelung des Sulfanilids mit diazotiertem *p*-Nitranilin.

O. N. Witt und G. Schmitt¹ haben zuerst gefunden, dass eine Sulfamingruppe, ähnlich wie eine Phenolgruppe, einen Benzolkern fähig macht, mit Diazoniumchloriden in *p*-Stellung leicht zu kuppeln. Schröter² zeigte, dass auch der Benzolsulfonsulfanilsäure $C_6H_5 - SO_2 - NHC_6H_4SO_3H$ diese Fähigkeit zukommt.

Auch das Sulfanilid kuppelt in schwach saurer, besser noch in Soda-alkalischer Lösung mit diazotiertem *p*-Nitranilin unter Bildung von Azofarbstoff. Da es aber noch zwei Imingruppen enthält, wäre es auch zur Kuppelung mit zwei weiteren Nitrobenzoldiazoniumchlorid-Molekülen befähigt, im Sinne einer Diazoaminoverbindung. Es gelang jedoch nicht, die Bedingungen der gleichzeitigen Aufnahme von 4 Molekülen der Diazoniumverbindung aufzufinden. Wenigstens ging die Reaktion nicht so schnell vor sich, dass beim Titrieren in essigsaurer Suspension nach einer Stunde 4 Moleküle Diazoniumverbindung gekuppelt hatten.

In essigsaurer Suspension scheint die Diazoamido-Kuppelung in den Vordergrund zu treten, denn ein Kuppelungsversuch mit 2 Mol. Nitranilin ergab ein leicht zersetzliches Produkt.

1) B. 27, 2372.

2) B. 39, 1567.

In Soda-alkalischer Lösung wurde mit zwei Mol. diaz. Nitranilin ein in feiner Verteilung gelber, in trockenem Zustande tief schwarzbrauner Farbstoff erhalten, dieser löst sich schwer mit gelber Farbe in Wasser und ist gegen Kochen beständig. Er zeigt eine bedeutende Farbvertiefung nach rot beim Zufügen von Lauge, nicht von Sodalösung. Behandelt man mit solcher alkalischer Lösung, der ein wenig Glaubersalz zugefügt ist, ungebeizte Baumwolle, so wird diese rot angefärbt. Mit Wasser gewaschen verblasst die Farbe zu einem blassen gelb (das Alkali wird also leicht hydrolytisch abgespalten), beim Anfeuchten mit Lauge tritt jedoch die ursprüngliche Farbe wieder auf. Baumwolle wird also direkt gefärbt.

Eine Anwendung als Indikator auf Laugen ist nicht möglich, da die Verbindung in alkalischer Lösung zu leicht ausgesalzen wird.

7. Nitrierung.

Die Nitrierung des Sulfanilids war mit ganz unvorhergesehenen Schwierigkeiten verbunden. Es zeigte sich nämlich, dass die Nitroverbindungen nicht allzu beständig waren. Sie wurden ziemlich leicht in wasserhaltigen Lösungsmitteln unter Bildung von Nitranilinen zersetzt.

Die Nitrierung erfolgt keineswegs schwer. Doch tritt auch bei Abwesenheit von Wasser, also bei Anwendung von Eisessig und konz. Schwefelsäure als Verdünnungsmittel ein tiefgehender Zerfall des Sulfanilids ein, der in Eisessig zu dunkel gefärbten Produkten führt.

Nur durch Eintragen in rauchende Salpetersäure wurde ein reines Produkt erzielt und zwar verlief die Reaktion bei Anwendung der Mono- und Diacetylverbindung am glattesten.

In 10 ccm rauchende, mit Eis gekühlte Salpetersäure wurde langsam in sehr kleinen Portionen Mono- oder Diacetylsulfanilid eingetragen; beim Zusammenbringen grösserer Portionen trat leicht Feuererscheinung auf. Bei vorsichtigem Arbeiten löste sich das Eingetragene glatt auf, ohne dass die Farbe der Salpetersäure stark dunkelte. Nach dem Eintragen von 5 g begann Kristallausscheidung, doch wurden noch weitere 2,5 g hinzugegeben. Nach längerem Stehenlassen wurden die rein weissen, gut ausgebildeten Prismen durch ein Asbestfilter abgesaugt. Die Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen. Doch gelang es nicht, aus dem an und für sich sehr schön aussehendem Produkt weitere einheitliche Körper zu isolieren.

Die abgesaugten Kristalle (1,1 g) erwiesen sich als 2-4-2'-4'-Tetranitrodiphenylsulfamid.

Dieses ist unlöslich in Äther, Alkohol, CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 , Ligroin und Petroläther, löslich in Essigester, Aceton und Eisessig; von Pyridin wird es unter Braunfärbung gelöst.

Mit Wasser und wasserhaltigen Lösungsmitteln gekocht färbten sich diese gelb und zeigten nach kurzem Aufkochen H_2SO_4 -Abspaltung.

Es schmilzt bei 183° , nachdem es sich schon vorher gebräunt hat, unter völliger Zersetzung. Es konnte nicht umkristallisiert werden.

Daher wurde die Substanz einige Male mit Alkohol

ausgekocht und das rein weisse Produkt ohne weitere Reinigung analysiert.

0,1388 g Substanz gaben bei 19,0° und 759,5 mm Hg 23,7 ccm N₂.

0,2056 g Substanz gaben 0,1134 g Ba SO₄.

| C ₁₂ H ₃ N ₆ SO ₁₀ | Berechnet: | Gefunden: |
|--|------------|-----------|
| N | 19,66 | 19,61 |
| S | 7,48 | 7,57 |

Es fragt sich nun, welchen Einfluss übt die Sulfamingruppe auf die Orientierung von Substituenten im Benzolkern aus?

Schon aus der von Flürsheim formulierten Substitutionsregel für monosubstituierte Benzole ergibt sich, dass hier nur o- und p-Substitution in Frage kommen kann. Alle Gruppen, von welchen die Affinität des direkt am Benzolkern haftenden Atoms stark in Anspruch genommen ist, orientieren nach m-, diejenigen dagegen, in welchen das direkt am Benzolkern haftende Atom noch freie Affinität aufweist (ungesättigt ist), orientieren nach o- und p-.

Eine Konfigurationsbestimmung konnte nach der oben erwähnten Spaltungsmethode nur mit sehr geringer Substanzmenge durchgeführt werden. Die Substanz (ca. 0,1 g) wurde mit der ungefähr gleichen Menge Natriumacetat gemischt und mit 1 ccm Essigsäureanhydrid einige Minuten lang heftig gekocht. Bei vorsichtigem Zersetzen des Anhydrids kristallisierte in gelben Nadeln ein Körper aus, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 109° schmolz (C₆H₃2-4-(NO₂)₂N(OCCH₃)₂ F. 113°)¹ und nach dem Er-

1) Ulfers und Jonson, B. 27, 93.

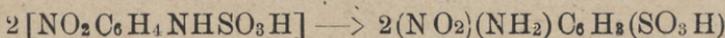
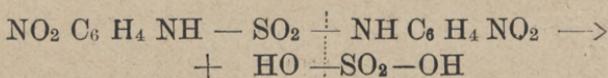
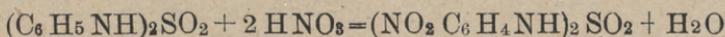
wärmen mit konz. H_2SO_4 den Schmelzpunkt 178° zeigte (2-4-Dinitranilin 181°).

Da aus den beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure entstehenden Produkten keine weitere definierte Substanz erhalten werden konnte, sollte versucht werden, durch Nitrierung mit berechneter Menge (Überschuss) in konz. H_2SO_4 -Lösung zum Sulfomononitranilin zu gelangen. Jedoch verlief die Reaktion durchaus andersartig.

5 g Sulfanilid wurden in 20 ccm H_2SO_4 gelöst, stark abgekühlt, tropfenweise mit einem Gemisch von 2 ccm (ber. 1,66) rauchender Salpetersäure in 5 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und eine Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Nach einigem Stehen erstarrte die Masse. Beim Eingießen in Wasser wurde die Hauptmenge gelöst und blieb es auch nach der Neutralisation. Das Gewicht der braunen abfiltrierten, schwefelfreien Substanz (wahrscheinlich ein Nitranilin) betrug nur 0,8 g.

Da das Hauptprodukt der Reaktion durch Ausschütteln nicht isoliert werden konnte, wurde die Lösung zur Trockne gedampft und das gepulverte Material im Soxhlet mit Alkohol extrahiert. Die rote Lösung schied beim Eindampfen ein gelbes Salz aus, das aus Wasser umkristallisiert sich als Natriumsalz der Nitranilinsulfonsäure herausstellte.

Die Reaktion war im wesentlichen nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Die durch Spaltung gebildete Nitrosulfaminsäure geht beim Stehen infolge der umlagernden Wirkung der konz. Schwefelsäure in Nitrosulfanilsäure über.

0,2313 g bei 120° getr. Substanz gaben 0,0676 Na₂SO₄.

| | | |
|---|------------|-----------|
| C ₆ H ₅ N ₂ SO ₅ Na | Berechnet: | Gefunden: |
| Na | 9,59 | 9,48 |

Zur Konfigurationsbestimmung wurden folgende Versuche unternommen.

Da in dem 2-Nitro-4-sulfosäureanilin nach P. Fischer¹ durch Behandeln mit konz. HCl Schwefelsäure abgespalten wird, wurde eine Probe mit Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. In dem Reaktionsprodukt konnte freie Schwefelsäure und o-Nitranilin (F. 71°) neben viel unersetzer Substanz nachgewiesen werden.

Zur weiteren Aufklärung wurde ein Reduktionsversuch unternommen, um an dem auftretenden o- oder p-Diamin die Stellung der Nitrogruppe zu bestimmen.

Es wurde nach Eger² 1,1 g Na-Salz mit 4 g Zinnchlorür und 3 g konz. HCl auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkelgrün. Eine Probe der nach einiger Zeit auskristallisierten weissen Substanz färbte sich beim Erhitzen auf 120° grün.

Mit der wässerigen Lösung wurden die von Hans Meyer³ aufgeführten Reaktionen auf p-Diamine vorgenommen. Es traten zwar stets Farbreaktionen auf, jedoch meist nicht die erwarteten. Augenscheinlich war das Präparat kein reines p-Diamin.

1) B. 24, 3788.

2) 22, 848.

3) Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb. 1903 S. 548.

p-Diamin wurde auch nach einstündigem Erhitzen mit Rhodanammon nachgewiesen,¹ beim Versetzen des ausgewaschenen Rückstandes mit alkalischer Bleilösung trat Schwarzfärbung auf. Das vorliegende Na-Salz war

wahrscheinlich eine Mischung von C_6H_3 $\begin{cases} /NH_2 & (1) \\ -NO^2 & (2) \\ \backslash SO_3 Na & (4) \end{cases}$

mit gleicher Menge C_6H_3 $\begin{cases} /NH_2 & (1) \\ -SO_3 Na & (2), \\ \backslash NO_2 & (4) \end{cases}$ was auch den

Bedingungen der Entstehung gut angepasst ist.²

8. Bromierung.

Die Bildung des **4-4'-Dibromdiphenylsulfamids** geht sehr leicht vor sich.

2,5 g Sulfanilid werden in 30 ccm $CHCl_3$ (C_6H_6) gelöst und 1 ccm Brom hinzugegeben. Es entweichen Ströme von Bromwasserstoff und bei Sonnenlicht wird die Lösung bald klar gelb. Das Lösungsmittel wird abgedunstet und die Substanz durch Umkristallisieren gereinigt.

Sie löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, aus dem sie zunächst wieder ölig ausfällt. Die aus Chloroform und Benzol kristallisierenden Nadeln enthalten Kristallchloroform (Benzol), das man durch mehrmaliges Umlösen in Äther entfernt. So behandelt kristallisiert die Substanz in Tafeln, F. 124—125°.

1) S. 545.

2) Bamberger B. 30, 654, 2274. Ueber Umlagerung der Sulfaminsäure in Sulfanilsäure.

0,2645 g Substanz gaben 0,2485 g Ag Br u. 0,1597 Ba SO₄.

| C ₁₂ H ₁₀ N ₂ Br ₂ SO ₂ | Berechnet : | Gefunden : |
|--|-------------|------------|
| Br | 39,39 | 39,99 |
| S | 7,90 | 8,29 |

Zur Konfigurationsbestimmung wurde wie oben verfahren. Jedoch wurde nicht das schon beim Erwärmen mit verd. Essigsäure verseifte Diacetbromanilid, sondern die Monoacetverbindung rein dargestellt. Sie zeigte aus Wasser umkristallisiert F. 167—168° (Acet-p-bromanilid F. 167—168°). Durch Eindampfen mit HCl wurde das Chlorhydrat des p-Bromanilins gewonnen, das in Freiheit gesetzt sofort den richtigen Schmelzpunkt 63° zeigte.

2-4-4'-Tribromdiphenylsulfamid.

Die Einführung weiterer Bromsubstituenten bereitete ungeahnte Schwierigkeiten. Trotz längeren Stehens und sanften Erwärmens blieb von 5 g Sulfanilid in 50 g Chloroform von dem angewandten 4 ccm (8 Mol.) Brom ein grosser Teil unverbraucht. Dieses wurde durch Schütteln mit Thiosulfatlösung entfernt, das Chloroform verdunstet. Die zunächst ölige Substanz erstarrte bald kristallinisch. Sie wurde aus Benzol umkristallisiert und zeigte abgestumpfte, tetragonale, recht undeutlich ausgebildete Pyramiden (F. 143°). Ausbeute 85%.

Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Essigester, Äther, Aceton, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Ligroin fast unlöslich in heissem Wasser.

Die Analyse und Konfigurationsbestimmung erwies, dass 2-4-4'-Tribromdiphenylsulfamid vorlag.

0,2247 g Substanz gaben 0,2621 g Ag Br u. 0,1095 g Ba SO₄.

| C ₁₂ H ₉ N ₂ Br ₃ SO ₂ | Berechnet: | Gefunden: |
|---|------------|-----------|
| Br | 49,46 | 49,65 |
| S | 6,61 | 6,69 |

Zur Trennung der beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entstehenden Mono- und Diacetanilide sollte die leichte Verseifbarkeit des Diacetmonobromanilids benutzt werden. Es gelang auch, p-Bromacetanilid nachzuweisen. Jedoch gelang es nicht, auch das Diacetdibromanilid rein zu erhalten. So wurde denn die Eigenschaft des Dibromanilins benutzt, ein sich beim Erhitzen zersetzendes Chlorhydrat zu geben. Auf diese Weise gelang es leicht, sowohl 2-4-Dibromanilin F. 79° (79,5°) wie p-Bromanilin F. 65° (66,4°) nachzuweisen.

Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds.

Bald nachdem A. Wohl¹ im Jahre 1898 zum ersten Mal den Glycerinaldehyd, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$, auch Glycerose genannt, den einfachsten Zucker, der optisch verschiedene Isomere aufweisen kann, dargestellt hatte, sind mannigfache Versuche unternommen worden, ihn in optische Komponenten zu spalten, ohne jedoch zum Ziele zu führen, da die erhaltenen Verbindungen kein Kristallisationsvermögen zeigten.

Am häufigsten wurde bisher zu Spaltungen in der Zuckerreihe die biochemische Methode angewandt, in neuerer Zeit auch die Spaltung durch Enzyme. Beide versagten jedoch bei Anwendung auf den Glyzerinaldehyd. A. Wohl² und Emmerling³ konnten keine Vergährbarkeit beobachten.

Da die biochemische Methode also versagt, bleibt nur noch die Methode der Spaltung auf physikalischer Grundlage durch Kombination mit optisch aktiven Körpern. Sie ist bei aliphatischen Aldehyden schwer durchführbar, da es sich darum handelt, die Aldehyde nach erfolgter Spaltung

1) B. 31, 1796, 2394. B. 33, 3095.

2) B. 31, 1800.

3) B. 32, 544.

wieder zu regenerieren und dabei versagen fast alle Methoden.

Neuberg¹ hat 1904 eine für Spaltungen in der Zuckerreihe brauchbare Methode angegeben und hat zunächst mit Menthylphenylhydrazin, später mit Amylphenylhydrazin² einige Kohlenhydrate in ihre Komponenten zerlegt. Das mit dem Hydrazin entstehende Hydrason wird nach Ruff und Ollendorf³ durch Formaldehyd in das Hydrason des Formaldehyds und den ursprünglichen Aldehyd umgewandelt, der durch Filtrieren und mehrmaliges Eindampfen vom ausgeschiedenen Hydrason und überschüssigen Formaldehyd befreit wird.

Die von Neuberg gespalteten Zucker, Arabinose und Galaktose können nun in sofern nicht mit Glycerinaldehyd in Parallele gestellt werden, als sie verhältnismässig beständig sind. Bei Darstellung des freien Aldehydes als Endprodukt der Spaltung ist es auch nicht ausgeschlossen, dass Autoracemisierung eintritt und dadurch das erzielte Resultat wieder rückgängig macht. Auch das oftmals zu wiederholende Eindampfen der wässerigen Lösung, um den Formaldehyd zu entfernen, wird der freie Glycerinaldehyd nicht unverändert überstehen.

Herr Professor A. Wohl machte mir im Oktober 1908 den Vorschlag, zu den Spaltungsversuchen, die das Ziel meiner Diplomarbeit bildeten, nicht die Aldehydgruppe, die durch Acetalisierung geschützt blieb,

1) B 36, 1192.

2) B. 38, 868.

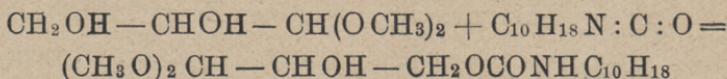
3) B. 32, 3224.

sondern das chemische Verhalten der Alkoholgruppen zu verwenden. Die im Sommer 1909 unterbrochenen Versuche nahm ich im Herbst wieder auf.

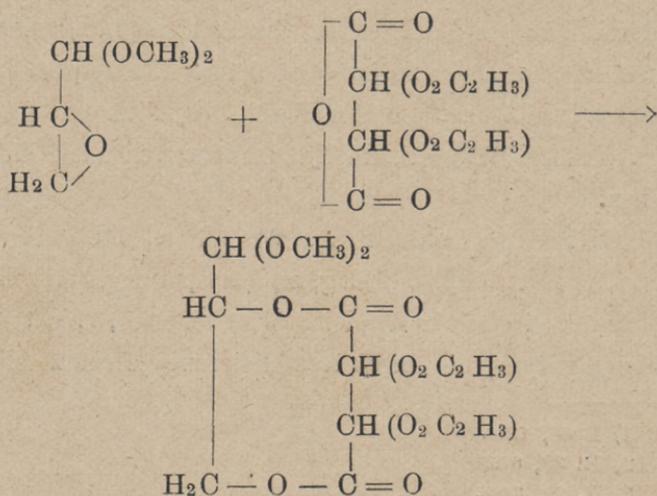
Ich will nur kurz die vergeblichen Versuche anführen, die zu dem Zwecke angestellt waren, vom Glycerinaldehydacetal, einer Flüssigkeit, zu einem kristallisierten, optisch-aktiven Abkömmling zu gelangen.

Herr Dr. Jng. Hecht liess gelegentlich seiner Diplomarbeit Tetraacetylchinasäures Silber auf Oxychlorpropionaldehydacetal wirken.

Ich stellte den Menthylkarbanilsäureester des Glycerinacetals her, indem ich Menthylisocyanat auf Glycerinacetal einwirken liess.

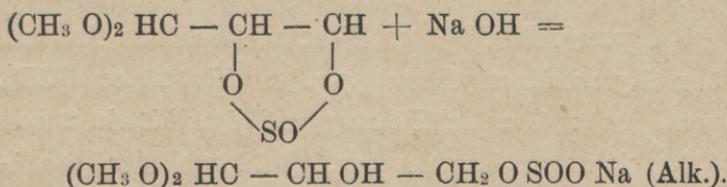


Vergeblich verlief auch der Versuch, aus Diacetylweinsäureanhydrid und Epihydrinacetal zu einer kristallisierten Verbindung zu gelangen.



Auch die von Pickard¹ angegebene Methode zur Spaltung von Alkoholen ergab keine kristallisationsfähigen Produkte. Nach dieser Methode lässt man Phtalsäureanhydrid auf Natriumalkoholate wirken und führt das erhaltene Natriumsalz des sauren Phtalsäureesters in ein Alkaloidsalz über.

Lässt man auf Glycerinacetal Thionylchlorid wirken, so erhält man den von Moers² zuerst dargestellten Diester der schwefligen Säure. Behandelt man diesen mit einem Molekül Alkali, so wird das Natriumsalz des Monoesters gebildet, das man nun in Alkaloidsalze verwandeln kann. Die gut kristallisierenden Salze mit starken Basen waren auch haltbar. Mit den zur Spaltung geeigneten schwachen Alkaloidbasen neutralisiert, bildete die Substanz in Lösung (infolge hydrolytischer Dissociation) leicht SO₂ abspaltende, freie Säure, so dass vielleicht deshalb keine Andeutung einer Spaltung in die stereoisomeren Formen beobachtet werden konnte.



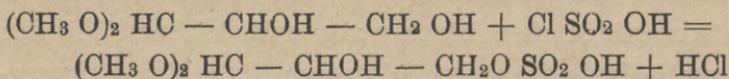
Der letzte Versuch, den ich unternahm, scheint wenigstens ein geeigneter Ausgangspunkt für weitere Versuche zu sein, wenn ich auch mit Rücksicht auf die bereits aufgewendete Zeit die Versuche abbrechen musste.

1) C. 1908, I. 609. J. of Chem. Soc. 1907, 2. 1973.

2) Inaugural-Dissertation Berlin 1907.

Dieser Weg ergab ein sehr gut kristallisierendes, beständige Salze bildendes Derivat. Ich will ihn eingehender anführen, weil er als Methode zur Spaltung von Oxyaldehyden und Alkoholen wohl allgemeinerer Anwendung fähig wäre und es nicht ausgeschlossen scheint, Alkaloidsalze der Verbindung in die optischen Komponenten zu spalten.

Ausgehend von der grossen Kristallisationsfähigkeit und Beständigkeit der Schwefelsäureester lag es nahe, Chlorsulfonsäure auf Glycerinaldehydacetal einwirken zu lassen.



Die grosse Empfindlichkeit der Acetale gegen Säuren gebot sehr vorsichtiges Arbeiten. Nach einigen Versuchen wurde folgendes Verfahren als zweckmässig erkannt.

Glycerindimethylacetal - schwefelsaures Barium.

5 g Glycerindimethylacetal werden mit 20 ccm CCl_4 vermischt und unter Kühlung und Umschütteln 2 ccm Chlorsulfonsäure hinzugegeben. Bald nach der Beendigung des Eintragens versetzt man mit 50 ccm absol. Methylalkohol und lässt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Inzwischen wird eine eisgekühlte Lösung von 2 g Bariumhydroxyd in ca. 200 g Wasser hergestellt. In diese wird die Reaktionsmasse eingegossen, so dass stets alkalische Reaktion vorherrscht. Der überschüssige Baryt wird mit Kohlensäure ausgefällt. Durch Filtrieren oder Absaugen gelingt es leicht, ein klares Filtrat zu

erhalten, das nur geringe oder gar keine Reaktion beim Kochen mit Fehlingscher Lösung zeigt.

Durch die kurze Behandlung und nachheriges Stehenlassen mit Alkohol ist also die Acetalgruppe so gut wie vollständig erhalten geblieben. Auf dem Wasserbade wird nun eingedampft bis die Ausscheidung von Bariumchlorid beginnt. Durch Absaugen, Waschen mit Alkohol und Wiederholung der Prozedur gelingt es, das Bariumchlorid vollständig zu entfernen. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum scheiden sich nacheinander Kristallisationen des Salzes aus, die nach dem Abfiltrieren durch Umkristallisieren aus Alkohol weiter gereinigt werden.

Das erhaltene Ba-Salz zeigt erst nach dem Erwärmen mit Säuren reduzierende Wirkung auf Fehling'sche Lösung, enthält also die Acetalgruppe unversehrt.

Der Schwefelsäureester ist nicht allzu leicht verseifbar. Jedoch gelingt es, ihn vollständig zu verseifen, wenn man das Salz erst in Wasser löst, dann mit dem 3 bis 4fachen der berechneten Menge alkohol. Lauge versetzt und 24—36 Stunden stehen lässt. Die Acetalgruppe wird von Alkali nicht angegriffen.

0,2657 g Subst. gaben 0,2027 g CO_2 u. 0,1025 g H_2O .

0,2039 g Subst. gaben 0,0821 g Ba SO_4 .

0,3561 g Subst. gaben 0,2832 g Ba SO_4 .

Die gefundenen Werte stimmen am besten mit den berechneten nach der Annahme überein, dass der Körper ein Molekül Kristallwasser enthält. Damit steht in Einklang, dass er sich beim Erhitzen schon unter 100° unter starker Schwarzfärbung und Auftreten von Kalomelgeruch zersetzt.

| $C_{10} H_{22} O_{14} S_2 Ba$ | $C_{10} H_{24} O_{15} S_2 Ba$ | |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------|
| Berechnet: | Berechnet: | Gefunden: |
| C 21,13 | 20,48 | 20,81 |
| H 3,91 | 4,13 | 4,32 |
| S 11,29 | 10,95 | 10,92 |
| Ba 24,19 | 23,46 | 23,70 |

Die Anwendbarkeit der Glycerinacetalschwefelsäure, die selbstverständlich nur als Salz in neutraler oder schwach alkalischer Lösung beständig ist, steht ausser Frage. Die Substanz ist eine ziemlich starke Säure, so dass auch bei Anwendung schwacher Basen (Alkaloide) eine Hydrolyse nicht zu befürchten ist. Das in kleinem Masstabe hergestellte Strychninsalz war leicht zu erhalten und gut kristallisiert, lieferte aber bei dem vorläufigen Versuch keine optisch-aktiven Lösungen.

Vorliegende Arbeiten wurden von Herbst 1909 bis Herbst 1910 im organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Danzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor A. W o h l, für liebenswürdige Unterstützung und vielseitige Anregungen auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

Lebenslauf.

Im Jahre 1884 als Sohn des Rentiers Franz Koch zu Cöthen (Anhalt) geboren, besuchte ich, Franz Koch, nach Bestehen der Reifeprüfung des Herzogl. Ludwigs-Gymnasiums zu Cöthen die Hochschulen: Universität München, Danzig, Leipzig, Danzig. Ostern 1908 legte ich in Danzig die Diplom-Hauptprüfung ab.





Nachtrag.

Seite 8, 1. Absatz fällt weg. Dafür ist zu lesen:
„Durch Auffindung geeigneter Katalysatoren machten
Wohl und Ruff¹ diese nun sehr glatt verlaufende
Reaktion der Technik zugänglich.“

Seite 50, Zeile 6 von unten:

„Lösung von 11 g Bariumhydroxyd.“



38805

Politechniki Gdańskiej

Nachtrag.

Seite 8, 1. Absatz fällt weg. Dafür ist zu lesen:
„Durch Aufnahme geeigneter Katalysatoren machen
Wohl und Ruff; diese nun sehr statt verlaufende
Reaktion der Technik zugänglich.“
Seite 50, Zeile 6 von unten:
„Lösung von 11 g Bariumhydroxyd.“