

Dublet

15 in: Oct - 17030⁰₉
4

Ueber Derivate des Sulfanilids.

Spr. v. polst. Kat.

Myer

Von Dipl.-Ing. **Erwin Eugen Weber.**

Von der Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation.



Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl.
Korreferent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg.



Tag der Promotion: 21. Februar 1928.



11 74633

B-ka GPG

D/R-885/22/64

In der in den B. 43, 3295 erschienenen Arbeit von A. Wohl und F. Koch, berichten sie über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin.

Sie stellten fest, daß das Sulfurylchlorid in conc. Form auf die äquivalente Menge, oder einen geringen Ueberschuß von Anilin zur Reaktion gebracht, vornehmlich chlorierend wirkt. Bei einem großen Ueberschuß von Anilin und in größerer Verdünnung gelang es die Reaktion dahin zu leiten, daß die Chlorierung zurückgedrängt wurde, während die Sulfurierung bei einer Ausbeute von 40–60 % als Hauptreaktion vor sich ging.

Von substituierten Anilinen wurde noch die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf das p-Toluidin und das p-Nitranilin untersucht.

Es gelang ihnen mit einer Ausbeute bis zu 55 % das 4–4¹ Dimethyldiphenylsulfamid darzustellen, während sie beim p-Nitranilin nur chlorierte Produkte erhielten.

Das Diphensulfamid ist eine weiße Substanz vom Schmelzpunkt 112,⁰ die aus Wasser in prismatischen Nadeln, aus organischen Lösungsmitteln oft in derben Romboedern kristallisiert. Es ist in kaltem Wasser gar nicht, in heißem Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Ligroin sehr schwer, sonst leicht löslich.

Gegen verseifende Einflüsse ist es sehr beständig.

Durch die stark saure SO₂ Gruppe ist das Diphenylsulfamid eine ausgesprochene Säure geworden, die keine basischen Eigenschaften mehr hat.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Verfolgung der angeführten Erfahrungen.

Folgende Reaktionsbedingungen wurden bei den Versuchen eingehalten: 6 Mol Amin mit ca. der fünffachen Menge abs. Aether verdünnt, wurden im Kältegemisch gekühlt. Sodann wurde 1 Mol Sulfurylchlorid, mit der zehnfachen Menge abs. Aether verdünnt, unter starkem Rühren tropfenweise zugegeben.

Es trat eine stärkere oder schwächere Dunkelfärbung auf. Zugleich fiel ein Niederschlag aus.

Das Reaktionsgemisch wurde zur Erhöhung der Ausbeute in Eis stehen gelassen.

Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Aether ausgewaschen und erwies sich als das Chlorhydrat des in Arbeit genommenenamins.

Das Filtrat wurde mit verd. Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Amins aus der Lösung gewaschen, der Aether abdestilliert, zum Rückstand zur Bildung des Natriumsalzes verdünnte Lauge gegeben, die Lösung filtriert und angesäuert.

Falls die Reaktion in der Richtung der Bildung einer Sulfamidverbindung verlaufen war, mußte hierbei dieses Amid ausfallen.

Dies trat unter obigen Versuchsbedingungen nur in zwei Fällen ein und zwar beim o-Toluidin und p-Chloranilin.

Bei der Einwirkung des Sulfurylchlorids auf α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, p-Anisidin, o-Anisidin, 1-3-2-Xylidin, o-Chloranilin und m-Nitranilin resultierten stets gechlorte Produkte. Bei der Einwirkung auf Amidoazobenzol wurde immer das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

Da A. Wohl und F. Koch angenommen hat, daß das p-Nitranilin, das ebenfalls nur chlorierte Produkte lieferte, trotzdem es noch ein in Wasser beständiges Chlorhydrat zu bilden vermag, zu schwach basisch ist und das Gleiche aus der Reaktion der oben angeführten Amine zu folgern ist, wurde eine zweite Versuchsreihe angesetzt, bei der, zur Erhöhung der Basizität des Mediums, Pyridin zugegeben wurde.

Zunächst wurden die Ausbeuten bei Zusatz von 3, 4, 5 und mehr Mol Pyridin auf 3 Mol Amin untersucht, das mit 1 Mol Sulfurylchlorid zur Reaktion gebracht wurde.

Da ein Zusatz von mehr als 5 Mol Pyridin keine Erhöhung der Ausbeute zur Folge hatte, wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet:

3 Mol Amin und 5 Mol Pyridin wurden in ca. der fünffachen Menge abs. Aether gelöst und unter gutem Rühren und Kühlung in Kältegemisch 1 Mol Sulfurylchlorid, das in der zehnfachen Menge abs. Aether gelöst war, tropfenweise zugegeben.

Die weitere Behandlung des Reaktionsgemisches erfolgte nach der oben angegebenen Vorschrift, wobei also das Pyridin, zusammen mit dem überschüssigen Amin durch Schütteln der ätherischen Lösung an verd. Salzsäure gebunden wird.

Bei Zugabe des Sulfurylchlorids fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach kurzer Zeit verschwand.

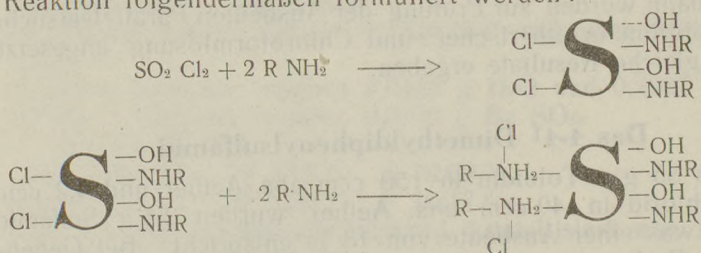
Am Schluß des Vorganges hatte sich am Boden des Gefäßes ein dickflüssiges, braunes Oel abgeschieden, das zum größten Teil aus Pyridinchlorhydrat, Pyridin und dem Chlorhydrat des angewandten Amins bestand.

Unter den angeführten Versuchsbedingungen konnten nun folgende Sulfamide dargestellt werden:

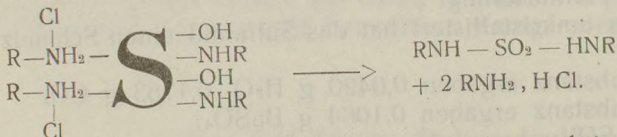
Aus o-Chloranilin, o-Nitranilin, m-Nitranilin und mit geringerer Ausbeute aus 2-4-6-Tribromanilin und - α Naphthylamin.

Beim p-Nitranilin, β -Naphthylamin, p-Anisidin, o-Anisidin, 1-3-2-Xylidin, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, Monomethylanilin und Monoäthylanilin konnten trotz des Pyridinzusatzes teils nur chlorierte Produkte isoliert werden, teils erhielt man die Ausgangsamine unverändert zurück.

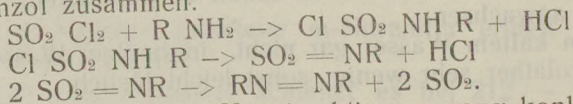
A. Wohl und F. Koch gaben für die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Anilin folgende Reaktionsgleichung an:
 $4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{HN-SO}_2\text{-NH C}_6\text{H}_5 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl}$
 Wie der Einfluß des Pyridins zeigt, ist der Reaktionsverlauf aber nicht so einfach, wie er durch diese, nur den Anfangs- und Endzustand berücksichtigende Gleichung erscheinen könnte. Für die Erklärung der Vorgänge kann auf eine nach Abschluß der Arbeit von F. Egel (B. 60, 2079) erschienenen Abhandlung: „Ueber die Bildung von Additionsverbindungen als Vorstufe chemischer Umsetzungen“ Bezug genommen werden, in der gezeigt wird, daß bei der Einwirkung von Toluol-p-Sulfochlorid auf Anilin bei Gegenwart von Pyridin ein primäres Additionsprodukt unter Aufrichtung der Schwefelsauerstoffbindungen und Anlagerung desamins entsteht, das dann durch weiteres Amin gespalten wird.
 Im Sinne dieser Ausführung kann die oben angeführte Reaktion folgendermaßen formuliert werden:



Nun treten 2 Moleküle salzsaures Anilin unter 1 : 4 Abspaltung aus.



Das Entstehen des Azobenzols in Nebenreaktion ist folgendermaßen zu erklären: Das sich bildende Anilinsulfochlorid stabilisiert sich durch Austritt von Salzsäure in 1 : 4. 2 Moleküle des gebildeten Phenylsulfimids treten nun unter SO_2 Abspaltung zu Azobenzol zusammen.



Mit dem oben angeführten Hauptreaktionsvorgang konkuriert die chlorierende Wirkung, die auf der lockeren Bindung von Cl und S beruht, wobei unter Bildung von SO_2 und HCl, Cl an Stelle von leicht beweglichem Wasserstoff in das Molekül eintritt.

Sind durch die Substituenten die Kernwasserstoffe genügend gelockert, so verläuft die Hauptreaktion in dieser Richtung. Im anderen Fall wirkt das überschüssige Amin oder an seiner Stelle das zugesetzte Pyridin als Bindung für das abgespaltene HCl im Sinne der oben gegebenen Darstellung, wobei sich HCl zwischen beiden entsprechend der Basizität und Konzentration verteilt.

Experimenteller Teil.

Die zur Reaktion angewandten Körper wurden entweder frisch destilliert benutzt, oder, falls sie kristallin waren, im Vakuumexsikkator getrocknet.

Nach A. Wohl und F. Koch ist das Lösungsmittel, in dem man arbeitet, nicht ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf. In Chloroform entstehen bei der Darstellung des Diphenylsulfamids schmutzig braune Farbstoffe, die sich verhältnismäßig leicht durch Umkristallisieren aus Chloroform entfernen lassen. In Aether ist das Arbeiten am saubersten.

Es wurde zunächst in einem Versuch Sulfurylchlorid auf Anilin einwirken gelassen. Ausbeute: 55 %.

Sodann wurden zur Prüfung der Ausbeuten Parallelversuche mit o-Toluidin in ätherischer und Chloroformlösung angesetzt, die fast gleiche Resultate ergaben.

Das 4-4¹ Dimethyldiphenylsulfamid.

Aus 35 g o-Toluidin in 150 ccm abs. Aether und 4,2 ccm Sulfurylchlorid in 40 ccm abs. Aether wurden 2,5 g Sulfamid erhalten, was einer Ausbeute von 18 % entspricht. Bei Gegenwart von Pridin stieg die Ausbeute auf 25,5 %.

Nebenreaktion: Chlorierung.

Aus Chloroform umkristallisiert hat das Sulfamid einen Schmelzpunkt 150°.

0,0787 g Substanz ergaben 0,0420 g H₂O, 0,1763 g CO₂

0,1249 g Substanz ergaben 0,1064 g BaSO₄.

C₁₄ H₁₆ N₂ SO₂.

ber. C 60,87 %; H 5,79 %; S 11,66 %.

gef. C 61,10 %; H 5,97 %; S 11,70 %.

Das 2-2¹ Dimethyldiphenylsulfamid kristallisiert aus Chloroform, in weißen Nadeln, die oft zu schön ausgebildeten, dreiseitigen Prismen anwachsen.

Es ist in kaltem Wasser gar nicht, in heißem Wasser, Ligroin und Petroläther sehr wenig, sonst leicht löslich.

Das 4-4¹ Dichlordiphenylsulfamid.

Aus 7,6 g p-Chloranilin in 50 ccm abs. Aether und 0,8 ccm Sulfurylchlorid in 10 ccm abs. Aether wurden 0,5 g Sulfamid erhalten, was einer Ausbeute von 20 % entspricht.

Bei Gegenwart von Pyridin stieg die Ausbeute auf 30 %.

F 122°.

Nebenreaktion: Bildung von 4-4¹ Dichlorazobenzol.

0,1232 g Substanz ergaben 0,0360 g H₂O und 0,2044 g CO₂.

0,1528 g Substanz ergaben 0,1125 g BaSO₄.

$C_{12} H_{10} Cl_2 N_2 SO_2$.

ber. C 45,43 %; H 3,15 %; S 10,09 %.

gefl. C 45,25 %; H 3,27 %; S 10,11 %.

Das 4-4¹ Dichlordiphenylsulfamid kristallisiert aus Benzol in weißen dreiseitigen Prismen.

In kaltem Wasser ist es gar nicht, in Chloroform, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, und Ligroin wenig, sonst leicht löslich.

Das 2-2¹ Dichlordiphenylsulfamid.

Aus o-Chloranilin und Sulfurylchlorid erhält man nur 2-4 Dichloranilin vom Schmelzpunkt 62°.

Bei Gegenwart von Pyridin erhält man das Sulfamid mit einer Ausbeute von 30 %.

Nebenreaktion: Chlorierung.

Aus Benzol umkristallisiert hat das Sulfamid einen Schmelzpunkt 132,5°.

0,1430 g Substanz ergaben 0,0422 g H₂O und 0,2387 g CO₂.

0,1012 g Substanz ergaben 0,0750 g Ba SO₄.

$C_{12} H_{10} Cl_2 N_2 SO_2$.

ber. C 45,43 %; H 3,15 %; S 10,09 %.

gef. C 45,52 %; H 3,30 %; S 10,17 %.

Das 4-4¹ Dichlordiphenylsulfamid kristallisiert aus Benzol in weißen vierseitigen Prismen.

Es ist in kaltem Wasser gar nicht, in heißem Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Petroläther wenig, sonst leicht löslich.

Das 3-3¹ Dinitrodiphenylsulfamid.

Aus m-Nitranilin und Sulfurylchlorid resultierte stets unverändertes m-Nitranilin.

Bei Gegenwart von Pyridin erhielt man das Sulfamid mit einer Ausbeute von 55 %.

Das nicht in Reaktion getretene m-Nitranilin erhielt man fast alles unverändert zurück.

Aus Aceton umkristallisiert schmilzt es bei 212 — 13° unter Dunkelbraunfärbung.

0,1522 g Substanz ergaben 0,0596 g H₂O und 0,2366 g CO₂.

0,1272 g Substanz ergaben 0,0870 g Ba SO₄.

$C_{12} H_{10} N_4 O_6 S$.

ber. C 42,60 %; H 2,95 %; S 9,46 %.

gef. C 42,39 %; H 3,04 %; S 9,39 %.

Das 3-3¹ Dinitrodiphenylsulfamid ist hellgelb gefärbt. Es kristallisiert aus Aceton in Octaedern.

In kaltem Wasser, Petroläther und Ligroin ist es gar nicht, in heißem Wasser, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol schwer löslich.

Das 2-2¹ Dinitrodiphenylsulfamid.

Aus 21 g o-Nitranilin, 24 g Pyridin in 100 ccm abs. Aether und 4 ccm Sulfurylchlorid in 40 ccm abs. Aether wurde 3,5 g Sulfamid erhalten, was einer Ausbeute von 20 % entspricht. Ein Teil (2,5 g) fiel beim Auswachsen mit verd. Salzsäure aus. Das nicht in Reaktion getretene o-Nitranilin wurde fast alles unverändert zurückerhalten.

Aus Benzol umkristallisiert schmilzt das Sulfamid bei 152° unter Dunkelbraunfärbung.

0,1834 g Substanz ergaben 0,1256 g Ba SO₄.

C₁₂ H₁₀ N₄ O₆ S.

ber. S 9,46 %.

gef. S 9,38 %.

Das 2-2¹ Dinitrodiphenylsulfamid ist zitronengelb gefärbt. Es kristallisiert aus Benzol in vierseitigen Prismen.

In kalten und warmen Wasser ist es gar nicht, in Aether, Ligroin, Petroläther und Aceton schwer löslich.

Das 2-4-6-2¹-4¹-6¹-Hexabromdiphenylsulfamid.

Aus 9 g Tribromanilin, 10 g Pyridin in Chloroformlösung und 1,1 ccm Sulfurylchlorid, das, da eine Chlorierung kaum zu befürchten war, unverdünnt zugegeben wurde, wurden 0,15 g Sulfamid erhalten, was einer Ausbeute von 1,8 % entspricht.

Das Reaktionsgemisch wurde am Schluß 2 Stunden auf 40° erwärmt.

Das nicht in Reaktion getretene Tribomanilin wurde fast alles unverändert zurückerhalten.

Das Sulfamid schmilzt bei 189°.

Es sublimiert bei 200—205° in orange gefärbten Blättchen, die oft zu Büscheln anwachsen.

0,1099 g Substanz ergaben 0,0344 g Ba SO₄.

C₁₂ H₆ Br₆ N₂ SO₂.

ber. S 4,4 %.

gef. S 4,3 %.

Das 2-4-6-2¹-4¹-6¹-Hexabromdiphenylsulfamid ist unlöslich in Chloroform Benzol und Ligroin.

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf α -Naphthylamin.

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf α -Naphthylamin resultierten stets chlorierte Produkte.

Bei Gegenwart von Pyridin wurden aus 43 g α -Naphthylamin 0,015 g Sulfamid erhalten, was einer Ausbeute von 0,05 % entspricht. Bei der geringen Substanzmenge konnte nur nachgewiesen werden, das sie schwefelhaltig ist.

Ich möchte an dieser Stelle nicht unterlassen, meinem hoch-
verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. W o h l für die
Förderung meiner Arbeit zu danken.

Lebenslauf.

Am 26. Januar 1902 wurde ich, Erwin Eugen Weber als Sohn des Kaufmanns Karl Erwin Weber in Lodz geboren. Ich bin ev. Konfession. Nacheinander besuchte ich von 1910 bis 1914 das Russische Staatsgymnasium, von 1915—1919 das Deutsche Privatrealgymnasium in Lodz und von 1919-1921 das Deutsche Privatrealgymnasium in Bromberg, wo ich im Jahre 1921 das Abiturium bestand.

Von 1921 ab war ich an der Technischen Hochschule zu Danzig immatrikuliert, wo ich 1926 die Diplom-Hauptprüfung bestand.

88027

H 74633

2