

erscheinung Salzsäure und flüssiges, rothbraunes Jodmonochlorid bleibt zurück.

Jodmonochlorid greift in Dampfform furchtbar die Schleimbäute der Nase und die Augen an und bewirkt Athembeschwerden in noch höherem Grade als das Trichlorid. Dieses dagegen ist viel ätzender als Jod. Zwischen den Fingern verrieben oder auf die Haut gebracht, trocknet es dieselbe energischer als Jodtinctur ein und bewirkt deren Abstreifung. Die durch Mono- und Trichlorid auf der Haut erzeugten braungelben Flecken werden durch Ammoniak nicht wie die durch Jodtinctur hervorgebrachten entfärbt.

Athen, den 18. Februar 1877.

114. Ludwig Wenghöffer: Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 8. März.)

Unter den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen mit Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid, die eine genauere Kenntniss des chemischen Verhaltens der Sulfurylgruppe gegenüber der Carbonylgruppe bezwecken, habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Einwirkungsprodukte der beiden Körper auf Anilin und Anilide näher zu studiren. Ich erlaube mir, die bis jetzt erzielten Resultate der Gesellschaft mitzutheilen.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf fast alle vom Ammoniak derivirenden Verbindungen in letzteren mit grosser Leichtigkeit Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe COOC_2H_5 substituirt wird. Es ist daher nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob bei den in gleicher Weise angestellten Versuchen mit Aethylschwefelsäurechlorid sich die Analogie der Gruppen SO_2 und CO bewährt.

Ich liess daher zunächst Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin einwirken und hoffte auf diese Weise den Phenylsulfaminsäureäthyläther zu bekommen, analog wie die HH. Wilm und Wischin¹⁾ durch Einwirkung von $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$ auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ den Phenylcarbaminsäureäthyläther oder das Phenylurethan erhalten haben.

Ich liess tropfenweise das Aethylschwefelsäurechlorid zu dem Anilin fliessen, wobei eine sehr heftige Reaction statt fand. Die erhaltene Reactionsmasse war von dunkelgrüner Farbe; sie löste sich vollständig in Alkohol, nur theilweise in Wasser. Nach längerem

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. 147, 157.

Auswaschen mit Alkohol zur Entfernung des reichlich gebildeten salzsauren Anilins hinterblieb ein weisser Körper, der in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser wenig und in siedendem Wasser leichter löslich war. Aus der stark sauer reagirenden Lösung krystallisirte der Körper in ausgezeichneten, klaren, rhombischen Tafeln, die jedoch schon an der Luft verwitterten und sich bräunlich färbten. Durch längeres Erhitzen bei 100° verlor der Körper an Gewicht, blieb aber beim weiteren Erhitzen unverändert und zersetzte sich erst bei einer Temperatur von 215° unter Entweichen von SO₂.

Diese sämmtlichen Eigenschaften führten mich zu der Ansicht, dass ich nicht, wie ich erwartete, einen urethanartigen Körper, sondern wie auch weiter angestellte Reactionen bestätigten, die Sulfanilsäure erhalten hatte.

Die Analyse der entwässerten Substanz ergab 41.43 pCt C, 4.21 pCt. H und 8.31 pCt. N.

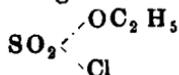
Die Formel



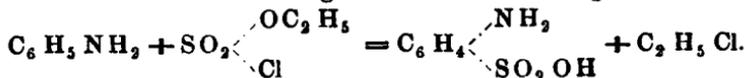
verlangt 41.62 pCt. C, 4.04 pCt. H und 8.09 pCt N.

Die wässrige Lösung der Säure ward mit K₂CO₃ vorsichtig neutralisirt und eingedampft. Das so dargestellte Kalisalz ergab bei der Analyse 18.2 pCt. K. Die Theorie verlangt 18.52 pCt K. Die heiss gesättigte Lösung der Säure wurde schliesslich mit Bromwasser behandelt, wobei sich Tribromanilin in Nadeln absetzte, während die abfiltrirte Flüssigkeit mit BaCl₂ einen Niederschlag von BaSO₄ gab, wodurch der Beweis geliefert wurde, dass wirkliche Sulfanilsäure und nicht die ihr isomere Amidosulfobenzolsäure entstanden war.

Bei einer zweiten Einwirkung von



auf C₆H₅NH₂ wurden die entweichenden Gase durch starke Kühlung verdichtet. Ich erhielt beträchtliche Mengen von Chloräthyl; somit dürfte die Reaction in folgender Weise vor sich gehen



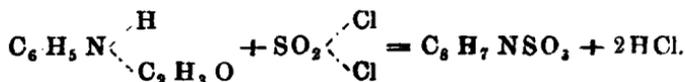
Vielleicht entsteht auch in erster Linie der Sulfanilsäureäther, der dann bei der Heftigkeit der stattfindenden Reaction sofort mit Salzsäure in die freie Sulfanilsäure und Chloräthyl zerfällt.

Interessant ist jedenfalls das Ergebnis, dass die Gruppe SO₂ in diesem Falle nicht analog der Gruppe CO Wasserstoff im Ammoniak, sondern im Benzolkern ersetzt, wodurch die der Anthranilsäure ganz analog constituirte Sulfanilsäure resultirt.

Ich liess ferner Sulfurylchlorid auf Acetanilid einwirken. Die Reaction verlief unter Entweichen von Salzsäuredämpfen, wie vorauszusehen war, wesentlich sanfter, als bei der Einwirkung auf Anilin. Die erhaltene weisse Reactionsmasse wurde zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure und des anhaftenden Sulfurylchlorids vorsichtig erwärmt; sie löste sich in Alkohol, nur theilweise in Wasser. Nach längerem Auswaschen mit Wasser wurde der erhaltene weisse Körper aus Aether umkrystallisirt. Er blieb an der Luft unverändert, verlor nicht an Gewicht beim Erhitzen und schmolz bei 121° .

Die ausgeführten Analysen ergaben im Mittel 48.5 pCt. C 3.82 pCt. H, 7.13 pCt. N. Die Schwefelbestimmung, die mit Schwierigkeiten verknüpft war, wurde nach der Methode von Debus durch Zusammenschmelzen mit chromsaurem Kali ausgeführt und ergab 15.54 pCt. S. Hiernach kommt dem Körper die empirische Formel $C_8 H_7 N S O_3$ zu. Dieselbe verlangt 48.73 pCt. C, 3.55 pCt. H, 7.107 pCt. N und 16.24 pCt. S.

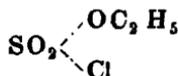
Da die beim Zusammentreten von SO_2 , Cl_2 und $C_6 H_5 N H C_2 H_3 O$ entweichende Gase nur aus Salzsäure bestehen, so verläuft die Reaction nach folgendem Schema:



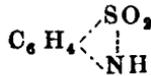
Um die noch in dem Körper vorhandene Acetylgruppe zu eliminiren, behandelte ich denselben längere Zeit mit einer äquivalenten Menge alkalischer Kalilauge in der Hitze bis zum Verschwinden der alkoholischen Reaction. Die alkoholische Lösung wurde hierauf vorsichtig verdunstet, die erhaltene Salzmasse mit Wasser ausgewaschen und ein Theil des eingedampften Filtrats mit KHO und $As_2 O_3$ geschmolzen, wobei sofort der heftige Geruch des Kakodyls auftrat. Der vom essigsauren Kali durch Auswaschen befreite Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Er schmilzt bei 58° und verflüchtigt sich bei ungefähr 83° .

Die Analyse ergab 46.16 pCt. C, 3.28 pCt. H und 8.94 pCt. N. Die Formel $C_6 H_5 N S O_3$ verlangt 46.45 pCt. C, 3.22 pCt. H und 9.03 pCt. N.

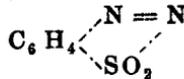
Ich bin gegenwärtig noch damit beschäftigt, die Constitution dieses Körpers festzustellen, für die sich überhaupt wohl nur zwei Möglichkeiten bieten. Die Vermuthung liegt nicht fern, dass der Körper in enger Beziehung zu der durch Einwirkung von



auf $C_6H_5NH_2$ erhaltenen Sulfanilsäure steht, in welchem Falle ihm die Constitutionsformel



zukommt. Es wäre somit eine anhydridartige Verbindung von ähnlicher Constitution, wie die von Schmitt¹⁾ aus der Sulfanilsäure durch Einleiten von salpetriger Säure erhaltene Diazoverbindung



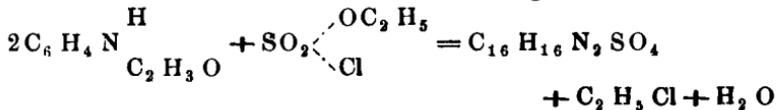
Bereits angestellte Versuche, den Körper durch Aufnahme von H_2O in die Sulfanilsäure überzuführen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

Andererseits kann der Körper analog dem aus dem Phenylurchan durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid erhaltenen Pseudocyan säurephenyl oder Carbanil constituirt sein, in welchem Falle ihm die Formel $SO_2 \equiv N \cdots C_6H_5$ zukäme.

Ich hoffe, dass aus weiter anzustellende Untersuchungen sich die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel ergeben wird.

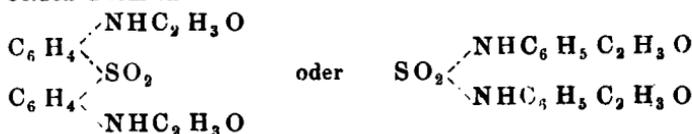
In gleicher Weise liess ich auf Acetanilid Aethylschwefelsäurechlorid einwirken. Die Reaction verlief ohne merkliche Gasentwicklung. Der resultirende Körper wurde mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgefällt und aus Aether umkrystallisirt, aus dem er sich in seidenglänzenden Nadeln abschied. Die naheliegende Vermuthung, dass der entstandene Körper der Acetylsulfanilsäureäthyläther sei, wurde durch die Analyse nicht bestätigt. Dieselbe ergab 57.804 pCt. C, 5.13 pCt. H und 8.71 pCt. N. Diesem Resultate entspricht die empirische Formel $C_{16}H_{16}N_2SO_4$. Dieselbe verlangt 57.83 pCt. C, 4.82 pCt. H und 8.43 pCt. N.

Der Process wird somit nach der Gleichung



verlaufen.

Auch für diesen Körper, dessen Eigenschaften und Reactionen zu studiren ich mir vorbehalte, dürfte die Constitution wohl nur einer der beiden Formeln



entsprechen.

¹⁾ Annalen der Chem. und Pharm. 120, 137.

Die zweite Formel entspricht einem dem Acetylphenylcarbamid analog constituirten Körper und dürfte die Hoffnung wohl einige Berechtigung haben, aus ihm durch Eliminiren der Acetylgruppe zu dem Phenylsulfamid selbst zu gelangen. Ich werde in dieser Richtung Versuche anstellen und hoffe die Constitution dieses Körpers feststellen zu können.

Zugleich werde ich die Arbeit fortsetzen und zunächst Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Dimethylanilin und andere Derivate des Anilins einwirken lassen, um aus der Summe der sich ergebenden Resultate einen Schluss auf das Verhalten der Gruppe SO_2 gegen Anilide ziehen zu können.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

115. Ernst Blankenhorn: Ueber Einwirkung von Sulfoeyan-säure in statu nascendi auf Alkohole.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 10. März.)

Gelegentlich einiger vor kurzer Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf alkoholische Lösungen von Sulfoeyankalium erhielt Hr. L. Lössner durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf in Alkohol gelöstes Sulfoeyankalium einen in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper, für welchen er die empirische Formel:



aufstellte¹⁾. Diese merkwürdige Reaction glaubte ich um so eher einem eingehenden Studium unterwerfen zu können, als Hr. Lössner inzwischen die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Sulfoeyankalium in alkoholischer Lösung zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht hat²⁾.

Im Anschluss an die von Lössner gemachten Angaben liess ich zu einer alkoholischen, kalten Sulfoeyankaliumlösung so lange Phosphorchlorür zutropfen, als noch ein Niederschlag von ausgeschiedenem Chlorkalium entstand. Von letzterem filtrirte ich ab und verjagte den Alkohol durch Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade. Doch war diese Darstellung nur wenig lohnend, da unerquickliche Nebenprodukte, möglicherweise geschwefelte Phosphorsäureäther, nur eine sehr geringe Ausbeute des erwähnten Körpers bedingen. Ergiebiger erwies sich die Anwendung von heisser, concentrirter, alkoholischer Sulfoeyankaliumlösung. Beim Zutropfen von Phosphorchlorür findet

¹⁾ Journal für praktische Chemie VII, S. 474.

²⁾ Journal für praktische Chemie X, S. 235.