

Die vorstehend mitgeteilten Versuche sind im Zusammenhang mit Arbeiten ausgeführt worden, für welche die Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie in dankenswerter Bereitwilligkeit Mittel zur Verfügung gestellt hat.

506. A. Wohl und Franz Koch: Über das Sulfanilid.

(Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.)

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin ist von Wenghöffer¹⁾, auf sekundäre, aromatische Amine von Robert Behrend²⁾ untersucht worden; beide stellten fest, daß sich aus den tiefdunklen, harzigen Reaktionsmassen nichts anderes als Chlorierungsprodukte der angewendeten aromatischen Basen isolieren lassen. Mit sekundären, aliphatischen Aminen dagegen hat Robert Behrend (loc. cit.), mit primärem, Franchimont³⁾ in normaler Reaktion symmetrisch substituierte Sulfamide erhalten, z. B. entsprechend der Gleichung:



Die Reaktion von Sulfurylchlorid auf die Chlorhydrate aliphatischer Amine lieferte Sulfaminsäurechloride, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, die dann mit Ammoniak wie mit Aminen der Fett- oder Benzolreihe zu unsymmetrisch substituierten Sulfamiden kombiniert werden konnten (R. Behrend). Auf einem ähnlichen Wege hat W. Traube⁴⁾ dann auch das symmetrische Diphenyl-sulfamid, das Sulfanilid, über das Phenyl-sulfaminsäurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, dargestellt, das aus phenyl-sulfaminsaurem Kalium mit Phosphorchloriden erhalten worden war. Daß der direkte Weg vom Sulfurylchlorid aus hier versagt, hat noch neuerdings gelegentlich einer auf Anregung von Michaelis unternommenen Arbeit Pflanz⁵⁾ bestätigt. Die Ursache liegt klar; die Dissoziation im Sinne der Gleichung $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$, die das Sulfurylchlorid zu einem so vielfach verwendbaren Chlorierungsmittel macht, beherrscht das Reaktionsbild um so mehr, je leichter die anderen Reaktionsteilnehmer oder -erzeugnisse chloriert bzw. oxydiert werden. Man müßte aber doch die normale Säurechlorid-

¹⁾ Diese Berichte **10**, 441 [1876]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **16**, 448.

²⁾ Ann. d. Chem. **222**, 116 [1884].

³⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas **3**, 417 [1884].

⁴⁾ Diese Berichte **24**, 362 [1891].

⁵⁾ Inauguraldissertation, Rostock 1909.

wirkung auch in diesem Falle mindestens nachweisen können unter Umständen, die diese Umsetzung beschleunigen und das entstandene Produkt vor weiterer Veränderung schützen.

Wie die nachstehenden Versuche zeigen, tritt in der Tat die Bildung von chlorierten und oxydierten Produkten mehr und mehr zurück, wenn man Sulfurylchlorid in passender Verdünnung allmählich auf einen großen Überschuß von Anilin zur Wirkung bringt, so daß das entstandene Sulfanilid als Anilinsalz vorliegt. Unter diesen Bedingungen können bis 60% der Theorie auf verwendetes Sulfurylchlorid an reinem Sulfanilid gewonnen werden. Daneben entstehen bei Verwendung von Äther als Verdünnungsmittel Azobenzol, bei Benutzung von Benzol blaue, mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff schmutziggelbe Farbstoffe.

Eine gewisse Basizität desamins ist ebenso wie für die Reaktion mit Benzolsulfochlorid¹⁾ auch für die Sulfamidbildung mit Sulfurylchlorid notwendig. *p*-Toluidin verhält sich wie Anilin und liefert 4.4-Dimethyl-diphenylsulfamid; Nitranilin, Acetanilid, Anilinchlorhydrat werden ausschließlich chloriert, Monomethylanilin zu dunkelgrünen Farbstoffen oxydiert.

Das so bequem in beliebigen Mengen zugänglich gewordene Sulfanilid bildet ein Dinatriumsalz und eine Mono- und Diacetylverbindung. Überschüssiges Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat spaltet in der Wärme glatt in 2 Mol. Diacetanilid, $C_6H_5.N(CO.CH_3)_2$, und Schwefelsäure; bei Gegenwart freier Schwefelsäure tritt dagegen zum Teil Umlagerung der primär gebildeten Sulfaminsäure in Aminobenzolsulfonsäure ein durch Wanderung des SO_3H -Restes in den Kern. Während das Sulfanilid selbst gegen Säuren wie Alkalien von außerordentlicher Beständigkeit ist, bietet also die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat den Weg zu einem bequemen Spaltungsverfahren.

Den Unterschied zwischen acetylierten Aminen und solchen, die einen aromatischen Sulfosäurerest am Stickstoff enthalten, hat O. N. Witt dahin gekennzeichnet, daß der Benzolsulfosäure-Rest der damit verbundenen Aminogruppe einen phenolischen Charakter verleiht²⁾. Das trifft, trotzdem hier zwei Amidgruppen auf einen Sulfosäurerest kommen, auch für das Sulfanilid zu. Der Zutritt der stark negativen Schwefligsäure-Gruppe macht den Stickstoff negativer, dem Sauerstoff ähnlicher, und dementsprechend reagiert die Gruppe $H[N.SO_2]$ direkt und indirekt, d. h. auch bezüglich der Substituierbarkeit des

¹⁾ Hinsberg, diese Berichte 23, 2964 [1890].

²⁾ Vergl. O. N. Witt, diese Berichte 27, 2374 [1894].

Benzolkerns vielfach wie Hydroxyl oder, was dasselbe sagt, das Sulfanilid wie Phenol. Das zeigt sich im leichten Eintritt von Brom und der Nitrogruppe in 4 bzw. 2 und 4 und in der Kupplungsfähigkeit mit Diazoverbindungen. Nitrierung läßt sich mit freiem Sulfanilid wie beim Phenol nur mit größter Vorsicht ohne stürmische Zerstörung des Molekülkomplexes durchführen; leichter ist die Reaktion bei den Acetylverbindungen zu mäßigen. Der Stellungsnachweis der Brom- und Nitroprodukte wurde mit Hilfe des oben erwähnten Spaltungsverfahrens über die Acetylverbindungen geführt.

Mit Diazoverbindungen kuppelt Sulfanilid in sodaalkalischer Lösung, wie das nach früheren Ergebnissen von O. N. Witt und G. Schmitt¹⁾ an Aniliden von Benzolsulfosäuren wahrscheinlich war. Der Farbstoff wird von ungebeizter Baumwolle mit gelber Farbe aufgenommen, die mit Alkali nach tiefrot umschlägt. Salpetrige Säure führt Sulfanilid leicht in Diazobenzolnitrat über; es läßt sich aber auch eine sehr zersetzliche Dinitrosoverbindung erhalten, die ihrerseits mit Naphthol unter Farbstoffbildung reagiert, ohne die Schwefelsäure abzuspalten, während bei Nitroso-acetanilid usw. Kuppelung stets unter Abspaltung des Acylrestes erfolgt²⁾. Eine weitere Verfolgung dieser Beobachtung auch an anderen Sulfamiden wird nicht ohne Interesse sein.

Endlich ist noch aus Sulfanilidnatrium und Jodmethyl das aus Methylanilin (vergl. oben) direkt nicht erhältliche Dimethyl-diphenyl-sulfanilid dargestellt worden, und zwar wurde sowohl mit dem Natrium- wie mit dem Silbersalz die reine *N*-Methylverbindung erhalten, während Acetanilid im letzteren Falle einen Sauerstoffester liefert.³⁾

Darstellung des Sulfanilids.

110 ccm wasserfreies Anilin, mit 300 ccm über Natrium getrocknetem Äther⁴⁾ gemischt, werden in Kältemischung gekühlt; langsam unter starkem Umschütteln werden 16.4 ccm SO_2Cl_2 in 75 ccm Äther

¹⁾ Diese Berichte **27**, 2372 [1894].

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte **27**, 651 [1894]; Bamberger, diese Berichte **30**, 366 [1897]; Hantzsch, Ann. d. Chem. **325**, 226.

³⁾ Lander, Journ. Chem. Soc. **77**, 737.

⁴⁾ Bei Anwendung gewöhnlichen, wasserhaltigen Äthers führt die Reaktion, wahrscheinlich unter vorübergehendem Auftreten des durch Wasser leicht zersetzlichen Sulfaminsäurechlorids, so gut wie quantitativ zu dem Anilinsalz der Phenyl-sulfaminsäure; die freie Säure wird wie folgt erhalten:

Zu 4.3 g fein gepulvertem und bei 110° getrocknetem, phenylsulfaminsaurem Kalium, das in ca. 30 ccm wasserfreiem Äther suspendiert war, werden

zugetröpfelt. Nach Zugabe ungefähr der Hälfte des Sulfurylchlorids ist die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines nicht krystallisierenden Körpers breiartig erstarrt. (Der ausgeschiedene Körper schmilzt schon bei gelinder Erwärmung. Wahrscheinlich liegt hier eine nur bei niedriger Temperatur beständige Anlagerungsverbindung vor.) Bei vorsichtigem weiterem Zugeben der SO_2Cl_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 verdünnter Salzsäure; dann wird der Äther vollständig abgedampft, mit der zur Bildung des Mononatriumsalzes ausreichenden Menge Lauge versetzt und die Lösung (ca. 200 ccm) aufgeköcht. Es bleibt ein rotes Öl ungelöst, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und bei 68° schmilzt; es ist Azobenzol (ber. N 15.39, gef. N 15.39). Nachdem hiervon abfiltriert ist, wird durch Ansäuern das ziemlich wenig gefärbte Sulfanilid gefällt und aus Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute bis zu 29 g (60 % der Theorie).

Wird statt Äther Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel verwandt, die tief dunkle Mutterlauge mit verdünntem Alkali gekocht und die abfiltrierte, dickflüssige Substanz in Chloroform gelöst, so scheiden sich beim Eindunsten kupferrote Blättchen aus, die beim Extrahieren mit Alkohol zurückbleiben. Beim Umkrystallisieren aus Benzol werden sie ziegelrot; wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkte ($239-240^\circ$) bräunen sie sich.

Die Substanz erwies sich als der von Mohr¹⁾ beim Erhitzen von Benzolhexachlorid mit Anilin auf 130° erhaltene Körper (Schmp. 242°), den er als Trianilo-benzol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$, auffaßt.

0.1367 g Sbst.: 0.4112 g CO_2 , 0.0733 g H_2O . — 0.1102 g Sbst.: 11.8 ccm N (19.5° , 757.5 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3$. Ber. C 81.98, H 6.03, N 11.99.

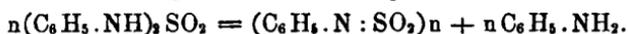
Gef. » 82.04, » 6.00, » 12.28.

Das Diphenyl-sulfamid ist eine weiße Substanz (Schmp. 112°) von unangenehm beißendem Geschmack. Es krystallisiert aus Wasser in prismatischen Nadeln, aus organischen Lösungsmitteln in oft derben Rhomboedern.

1.1 ccm konzentrierter Schwefelsäure gegeben, umgeschüttelt und einige Male aufgeköcht, abgesaugt und schnell mit Äther gewaschen. Das hygroskopische Salz wird mit absolutem Alkohol (zweckmäßiger wohl mit Benzol) zweimal ausgeköcht. Beim Eindunsten der filtrierten, schon an der Luft Feuchtigkeit anziehenden Flüssigkeit im Schwefelsäure-Exsiccator hinterbleibt eine feste, strahlige Krystallmasse, die früher nicht krystallisiert erhaltene Phenyl-sulfaminsäure (Schmp. $77-78^\circ$) (vergl. diese Berichte 23, 1653 [1890]; 24, 362 [1891]; 28, 3160 [1895]). Dünne Nadeln, löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, schwerer in Chloroform und Ligroin; in Äther und Petroläther unlöslich.

¹⁾ Wiener Monatsh. 11, 23.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt beginnt es gegen 170° 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 es nahe, das Auftreten von Sulfimidverbindungen¹⁾ als Zwischenprodukte anzunehmen:



Das Sulfanilid ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem zu ca. 0.6—0.8 % löslich. In Alkohol und Äther ist es sehr leicht, in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Ligroin sehr schwer, sonst leicht löslich. Auch von Essigsäure und konzentrierter Schwefelsäure wird Sulfanilid leicht aufgenommen. Zum Umkrystallisieren verwendet man am besten Chloroform.

0.3534 g Sbst.: 0.7504 g CO_2 , 0.1576 g H_2O . — 0.2367 g Sbst.: 23.6 ccm N (16.6° , 747.5 mm). — 0.2484 g Sbst.: 0.2358 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$. Ber. C 58.03, H 4.87, N 11.29, S 12.92.

Gef. » 57.91, » 4.98, » 11.30, » 13.00.

Gegen verseifende Einflüsse ist das Sulfanilid, wie schon W. Traube hervorhob, sehr beständig. Längeres Kochen mit Alkalien (auch Barythydrat) und Säuren führen nur geringe Spaltung herbei. Auch durch Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 180° wurde es nicht gespalten. Umlagerung konnte auch in konzentrierter Schwefelsäurelösung trotz längeren Stehens nicht beobachtet werden.

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

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

0.334 g auf diese Weise bereiteten, im Vakuum getrockneten Natriumsalzes verbrauchten 18.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (Methylorange). Die abfiltrierte Flüssigkeit enthielt Alkohol in beträchtlicher Menge. Der Verbrauch an Säure berechnet sich:

bei $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2\text{Na}_2$	auf 22.5 ccm
» » + $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$	» 19.7 »
» » + 2 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$	» 17.4 » .

¹⁾ Bei einer großen Reihe von Versuchen, vom Thionylanilin durch Oxydation zu dem Phenyl-sulfimid 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.

Gegen Phenolphthalein verhält sich Sulfanilid wie eine einbasische Säure. Der Umschlag tritt erst allmählich ein.

0.1413 g Sbst. verbrauchten 5.6–6 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, ber. 5.7 ccm.

Monoacetyl-diphenylsulfamid, $C_6H_5.N(CO.CH_3).SO_2.NH.C_6H_5$. Beim Übergießen von Sulfanilid mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure tritt Erwärmung auf, und das Sulfanilid löst sich, um beim Erkalten als Monoacetylverbindung auszukristallisieren. Diese wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Durch Zersetzung des Anhydrids mit Wasser gewinnt man den Rest.

Das Monoacetyl-sulfanilid ist in Alkali löslich. Es sintert bei 155° und schmilzt bei 158 – 159° unter geringer Gelbfärbung. Es kristallisiert in oft derben, rhombischen Krystallen.

0.2532 g Sbst.: 0.2061 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}N_2SO_3$. Ber. S 11.05. Gef. S 11.18.

Diacetyl-diphenylsulfamid, $C_6H_5.N(CO.CH_3).SO_2.N(CO.CH_3).C_6H_5$. Zwecks Darstellung der Diacetylverbindung erwärmt man das Reaktionsgemisch der Monoacetylverbindung 2–3 Stdn. auf 45° , wobei zu vermeiden ist, daß die Monoverbindung zu Beginn auskristallisiert. Durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin, in denen die Monoverbindung schwerer löslich ist, gelingt die Trennung.

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

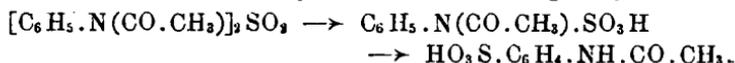
0.2989 g Sbst.: 0.2077 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}N_2SO_4$. Ber. S 9.65. Gef. S 9.54.

Durch die vollständige Besetzung des Sulfanilids mit Säureresten bekommt das vorher so beständige Molekül eine außerordentliche Instabilität. Der saurere Schwefelsäurerest wird von weiteren Acetylgruppen leicht verdrängt, und es resultieren 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 noch 1 g eines Gemisches von Mono- und Diacetylverbindung erhalten werden.

Der Verlauf der Spaltung wird aber insofern kompliziert, als durch die Schwefelsäure die Umlagerung der primär entstehenden Acetyl-sulfaminsäure in Acetyl-sulfanilsäure begünstigt wird:



Erhitzt man 5 g Sulfanilid, 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Schwefelsäure 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 Eisessig läßt sich der Körper von der Flüssigkeit trennen. Er wurde über Kali getrocknet und ergab 3.2 g (75 % der berechneten Menge) Acetyl-sulfanilsäure. Diese läßt sich nach Schröter¹⁾ aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren und wurde titriert.

0.198 g Sbst. verbrauchte 8.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, auf $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet: 7.9 ccm.

Durch Verseifen des Rohprodukts 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 erwärmtem Ligroin ausgezogen wurde. So wurden 2.15 g rohes, schon ziemlich reines Diacetanilid erhalten, 60 % der berechneten Menge (3.54 g). Nach Umkrystallisieren aus Ligroin-Benzol zeigte es den richtigen Schmelzpunkt.

Um die Umlagerung durch Schwefelsäure zu vermeiden, führt man Spaltungen von Sulfanilid-Derivaten zwecks Konfigurationsbestimmung zweckmäßig mit einem Zusatz durch, der die Schwefelsäure bindet, also indem man die Substanz mit ausreichender Menge Natriumacetat und der 3—4-fachen Menge Essigsäureanhydrid ca. 3 Minuten tüchtig kocht. Man gelangt so zu den Diacetylderivaten der den Sulfamiden zugrunde liegenden Amine, die durch partielles Verseifen leicht in Acetylverbindungen und diese wieder in die Amine übergeführt werden können.

N,N'-Dimethyl-diphenyl-sulfamid.

2.5 g Sulfanilid, 0.5 g in Methylalkohol gelösten Natriums, 2 ccm Methyljodid und 25 ccm Methylalkohol werden in einer Einschlußflasche einige Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Das durch ausgeschiedenes Jod nur wenig gefärbte Reaktionsprodukt wird zur Trockne verdampft; in Äther aufgenommen, mit Natriumthiosulfatlösung geschüttelt und entfärbt, liefert es beim Eindunsten das Sulfomethylanilid in langen prismatischen Nadeln, die zu Tafeln auswachsen können; in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bis auf Petrol-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1567 [1906].

²⁾ Bistrzycki und Ulfers, diese Berichte **27**, 91 [1894].

äther leicht löslich, in kaltem Wasser nicht, in heißem unter vor-herigem Schmelzen schwer löslich.

Auffallend ist sein mit dem isomeren *p*-Sulfo-toluidid so gut wie zusammenfallender Schmp. 96—97°. Jedoch weist die starke Depression des Schmelzpunktes (ca. 30°) unzweideutig die Verschiedenheit nach.

0.1940 g Sbst.: 17.4 ccm N (20.2°, 761.5 mm). — 0.1655 g Sbst.: 0.1418 g BaSO₄.

C₁₄H₁₆N₂SO₂. Ber. N 10.15, S 11.61.

Gef. » 10.28, » 11.76.

Die Darstellung des zum normalen Sulfomethylanilid isomeren Sauerstoffäthers gelang nicht. Vielmehr ergab das Schütteln von 1 g Sulfanilid mit 2 g Silberoxyd und 1.2 ccm Jodmethyl in 30 ccm Methylalkohol nach Beendigung der schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell verlaufenden Reaktion ebenfalls die vollständig einheitliche *N*-Verbindung, und zwar ein noch reineres Produkt als das in der Hitze über das Natriumsalz dargestellte. Auch der Schmelzpunkt zeigte keinen Unterschied.

Nitrosierung.

Zu Sulfanilid, das durch Fällung mit Säure aus alkalischer Lösung in mikroskopischen Krystallen 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 Bariumsulfat-Fällung und ergab mit alkalischer β -Naphthollösung versetzt sofort Benzol-azonaphthol (Schmp. 132°).

Es wurde nun eine absolut-ätherische N₂O₃-Lösung (ca. 1.5-n.) hergestellt, die mit Anilinchlorhydrat eingestellt wurde. Das N₂O₃, aus arseniger Säure und rauchender Salpetersäure gewonnen, wurde durch Erwärmen mit arseniger Säure von mitgerissenen Salpetersäure-Dämpfen befreit und mit Calciumnitrat getrocknet.

Das 1.3-fache der berechneten Menge wurde unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer absolut-alkoholischen Lösung des Sulfanilids gegeben. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung weißer, gut ausgebildeter Krystalle, die im Schmelzröhrchen bei 81° explodierten und sich als Diazobenzolnitrat erwiesen. Auch mit Amylnitrit in ätherischer oder Chloroform-Lösung wurde diese Ausscheidung beobachtet.

Durch direktes Einleiten von N_2O_3 in die absolut-ätherische Lösung des Sulfanilids (starke Kühlung, Ausschluß von Feuchtigkeit) entstand 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 $73-74^\circ$. Beim Aufbewahren in Glasgefäßen trat Zersetzung ein. Dieselbe Substanz fiel dann aus der Mutterlauge beim Stehen in Eis langsam aus, so daß man nach einander kleine Mengen davon abfiltrieren konnte; sie muß eine Dinitrosoverbindung darstellen, denn eine Mononitrosoverbindung müßte bei der Spaltung Phenyl-sulfaminsäure oder eine Sulfanilsäure liefern, während sich nur Schwefelsäure nachweisen ließ. Da die Zersetzlichkeit eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren verbot, wurden die Krystalle direkt zur Schwefelbestimmung verwendet; eine Stickstoffbestimmung ließ sich mit der stark explosiven Substanz nicht ausführen.

0.1334 g Sbst.: 0.0918 g $BaSO_4$.

$[C_6H_5.N(NO)]_2SO_2$. Ber. S 10.47. Gef. S 9.45.

Kondensation des Sulfo-nitroso-anilids mit β -Naphthol.

In einem kleinen Rundkölbchen wurde Sulfanilid in Äther oder Chloroform gelöst (etwa 1 g in 10 ccm Flüssigkeit) und unter guter Kühlung, bis ein geringer Überschuß gerade bemerkbar war, N_2O_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 Kongopapier ganz gering bläuten und ein wenig Schwefelsäure enthielten. Ohne Rücksicht auf Ausscheidungen wurde an der Luft abgedunstet. Es hinterblieb ein dickflüssiger, fast schwarzer Rückstand, der mit kalter, verdünnter Kalilauge behandelt, unter Hinterlassung von Benzolazonaphthol in der Hauptmenge in Lösung ging; aus der filtrierten, tief schwarzbraun gefärbten Lösung fällt mit Säuren die schwefelhaltige Substanz amorph aus.

Da in diesem Falle die Alkalilöslichkeit darauf beruhen konnte, daß Umlagerung zu einer *p*-Nitrosoverbindung und Bildung eines Azomethin-farbstoffes,



eingetreten war, so wurden die Versuche mit einem *p*-substituierten Sulfanilid fortgesetzt, bei dem diese Möglichkeit als ausgeschlossen gelten konnte. Es wurde das weiter unten beschriebene 4,4'-Dibrom-sulfanilid in absoluter ätherischer Lösung mit N_2O_3 behandelt und mit β -Naphthol, wie oben geschildert, versetzt. Die Kondensation verlief ganz analog. In ätherischer Lösung hatte sich eine Abscheidung von Brombenzol-azonaphthol gebildet. Die eingedunstete Masse wurde mit ungefähr der berechneten Menge Alkali

bhandelt. Die schwefelhaltige, fast schwarze Substanz löste sich leicht darin. Durch Abfiltrieren und Ausäthern wurde das Brombenzol-azonaphthol entfernt. Überschüssiges Naphthol 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.

Die Substanz konnte nicht umkrystallisiert werden und deshalb wurde das Rohprodukt, das schon bei gelinder Erwärmung erweicht und in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester leicht löslich ist, direkt analysiert.

0.2078 g Sbst.: 0.4215 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.3766 g Sbst.: 17.8 ccm N (17.1°, 769.5 mm). — 0.3731 g Sbst.: 0.1340 g AgBr und 0.0868 g BaSO₄.

Gef. C 55.33, H 3.87, N 5.57, Br 15.29, S 3.20.

Der die Schwefligsäure Gruppe enthaltende Azolarbstoff, (C₁₀H₆O):N.N.(C₆H₄Br).SO₂.(C₆H₄Br)N.N:(C₁₀H₆O), würde 4.5 % Schwefel erfordern, andererseits aber stehen die Werte für Stickstoff, Brom und Schwefel ziemlich genau in dem durch diese Formel verlangten Verhältnis von 4:2:1. Natürlich erlaubt dieses vorläufige Ergebnis kein abschließendes Urteil, es scheinen aber doch danach die Nitrosoverbindungen von Sulfamiden im Gegensatz zu den bisher untersuchten Acylnitrosoverbindungen unmittelbarer Kupplung ohne Abspaltung des Säurerestes fähig zu sein, und da dies für die Chemie der Diazoverbindungen nicht ohne Interesse wäre, soll die Frage an einfacheren aromatischen Sulfamiden (zunächst *p*-Nitrophenyl-benzolsulfamid) weiter geprüft werden.

Kupplung des Sulfanilids mit diazotiertem *p*-Nitrilanilin.

In sodaalkalischer Lösung wurde mit 2 Mol. diazotiertem Nitrilanilin 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 alkalischen Lösung, der ein wenig Glaubersalz zugefügt ist, ungebeizte Baumwolle, so wird diese rot angefärbt. Mit Wasser gewaschen, verblaßt die Farbe zu einem blassen Gelb, beim Anfeuchten mit Lauge tritt jedoch die ursprüngliche Farbe wieder auf. Baumwolle wird also direkt gefärbt.

Nitrierung mit rauchender Salpetersäure.

Der Eintritt der Nitrogruppe in das Sulfanilid erfolgt sehr leicht, aber ebenso leicht tritt auch bei Abwesenheit von Wasser, also bei Anwendung von Eisessig und konzentrierter 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 werden langsam in sehr kleinen Portionen 7.5 g Mono- oder Diacetylsulfanilid eingetragen; beim Zusammenbringen größerer Portionen tritt leicht Feuererscheinung auf. Bei vorsichtigem Arbeiten lösen sich etwa die ersten 5 g des Eingetragenen glatt auf, ohne daß die Farbe der Salpetersäure stark dunkelt. Nach längerem Stehenlassen werden die rein weißen, gut ausgebildeten Prismen durch ein Asbestfilter abgesaugt. Aus dem Niederschlage beim Eingießen des Filtrats in Wasser ließen sich weitere einheitliche Körper nicht isolieren.

Die abgesaugten Krystalle (1.1 g) stellen das 2.4.2'.4'-Tetra-nitro-diphenylsulfamid dar, unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol, Ligroin und Petroläther, löslich in Essigester, Aceton und Eisessig; von Pyridin wird es unter Braunfärbung gelöst. Wasser und wasserhaltige Lösungsmittel färben sich beim Kochen damit gelb, dabei tritt Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelsäure ein; Schn.p. 183°.

Zur Analyse dienten direkt die mit Alkohol ausgekochten Krystalle.

0.1388 g Sbst.: 23.7 ccm N (19.0°, 759.5 mm). — 0.2056 g Sbst.: 0.1134 g BaSO₄.

C₁₂H₈N₆SO₁₀. Ber. N 19.66, S 7.48.
Gef. » 19.61, » 7.57.

Um die Stellung der Nitrogruppen zu bestimmen, haben wir die geringe, noch zur Verfügung stehende Substanzmenge (ca. 0.1 g) mit der ungefähr gleichen Menge Natriumacetat gemischt und mit 1 ccm Essigsäureanhydrid einige Minuten lang heftig gekocht. Bei vorsichtigem Zersetzen des Anhydrids krystallisierte in gelben Nadeln ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 109° schmolz [C₆H₃(NO₂)₂^{2.4}.N(COCH₃)₂, Schmp. 113°¹⁾] und nach dem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure den Schmp. 178° zeigte (2.4-Dinitranilin 181°).

Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure.

5 g Sulfanilid, in 20 ccm Schwefelsäure gelöst, stark abgekühlt, tropfenweise mit einem Gemisch von 2 ccm (ber. 1.66) rauchender Salpetersäure in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und eine Nacht im Eisschrank aufbewahrt, lieferten eine allmählich erstarrende

¹⁾ Ulfers, von Janson, diese Berichte 27, 93 [1894].

Masse, die beim Eingießen in Wasser auch nach der Neutralisation in der Hauptmenge gelöst blieb. Die Lösung wird zur Trockne gedampft und das gepulverte Material im Soxhlet mit Alkohol extrahiert. Daraus scheidet sich beim Eindampfen ein gelbes Salz aus, das, aus Wasser umkrystallisiert, sich als Natriumsalz der Nitranilin-sulfonsäure erwies.

Die durch Spaltung gebildete Nitro-sulfaminsäure geht also beim Stehen infolge der umlagernden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure in Nitro-sulfanilsäure über.

0.2313 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0676 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 9.59. Gef. Na 9.48.

Da in der 2-Nitro-anilin-4-sulfosäure nach P. Fischer durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure Schwefelsäure abgespalten wird, wurde eine Probe mit Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. In dem Reaktionsprodukt konnten freie Schwefelsäure und *o*-Nitranilin (Schmp. 71°) neben viel unzersetzter Substanz nachgewiesen werden.

Die Reduktion der Nitro-sulfanilsäure mit Zinnchlorür lieferte eine Lösung, deren Farbenreaktionen sowohl auf die Gegenwart von *o*- wie von *p*-Diamin deuteten; es liegt also wohl ein Gemenge der Säuren NH_2 , NO_2 , SO_3H : 1.2.4 und NH_2 , SO_3H , NO_2 : 1.2.4 vor.

4.4'-Dibrom-diphenyl-sulfamid.

2.5 g Sulfanilid werden in 30 ccm Chloroform oder Benzol gelöst und 1 ccm Brom hinzugegeben. Es entweichen Ströme von Bromwasserstoff, und bei Sonnenlicht wird die Lösung bald klar gelb. Nach Abdunsten des Lösungsmittels wird die Substanz durch Umkrystallisieren gereinigt. Sie löst sich nicht in kaltem, schwer in heißem Wasser, aus dem sie zunächst wieder ölig ausfällt. Die aus Chloroform und Benzol krystallisierenden Nadeln enthalten Krystall-Chloroform (-Benzol), das man durch mehrmaliges Umlösen aus Äther entfernt. So behandelt, bildet die Substanz Tafeln, Schmp. 124—125°.

0.2645 g Sbst.: 0.2485 g AgBr, 0.1597 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2\text{SO}_2$. Ber. Br 39.39, S 7.90.

Gef. » 39.99, » 8.29.

Bei der Spaltung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde eine Monoacetylverbindung rein dargestellt.

Sie zeigte aus Wasser umkrystallisiert Schmp. 167—168° (*p*-Bromacetanilid, Schmp. 167—168°). Durch Eindampfen mit Salzsäure wurde daraus das Chlorhydrat des *p*-Bromanilins gewonnen, Schmp. 63°.

2.4.4'-Tribrom-diphenyl-sulfamid.

Der Eintritt eines dritten Atoms Brom erfolgt noch ziemlich glatt, weitere Bromsubstitution aber ungemein schwer. Trotz längeren Stehens und mäßigen Erwärmsens blieb von 5 g Sulfanild in 50 g Chloroform von den 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 krystallinisch. Sie wurde aus Benzol umkrystallisiert und zeigte abgestumpfte, tetragonale, recht undeutlich ausgebildete Pyramiden (Schmp. 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'-Tribrom-diphenyl-sulfamid vorlag.

Aus dem Gemenge von Mono- und Dibrom-mono- und -diacetylverbindungen konnte *p*-Brom-acetanilid isoliert werden. Zur weiteren Kennzeichnung diente die Eigenschaft des Dibromanilins, ein beim Erhitzen sich zersetzendes Chlorhydrat zu geben. Auf diese Weise gelang es leicht, sowohl 2.4-Dibrom-anilin, Schmp. 79° (79.5°), wie *p*-Brom-anilin, Schmp. 65° (66.4°) nachzuweisen.

Sulfo-*p*-toluidid, 4.4'-Dimethyl-diphenyl-sulfamid.

32 g *p*-Toluidin und 50 ccm Chloroform werden unter guter Kühlung mit 4.2 ccm SO₂Cl₂ in 15 ccm Chloroform 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 Tetrachlorkohlenstoff und für die Analyse aus Ligroin umkrystallisiert: farblose, prismatische Nadeln, die bei 96—97°, also tiefer als Sulfanilid (112°), schmelzen, in Wasser ein wenig leichter löslich als dieses; die Lösung reagiert sauer. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich.

0.1712 g Sbst.: 0.1430 g BaSO₄. — 0.1709 g Sbst.: 15.6 ccm N (20.8°, 751.5 mm).

C₁₄H₁₆N₂SO₂. Ber. N 10.15, S 11.61.
Gef. » 10.32, » 11.47.