

Hauptmenge erhielt man durch allmähliches, sehr vorsichtiges Zugeben von Wasser zu der alkohol. Lösung. Die Verbindung schied sich hierbei, zumal wenn die Gefäßwandungen fortdauernd mit dem Glasstabe gerieben wurden, krystallinisch ab; zu rasches Zugeben von Wasser fällte den Ester als Öl, das nur schwierig wieder zum Krystallisieren zu bringen war.

Die Krystalle der reinen Verbindung schmolzen bei raschem Erhitzen bei 90°. Der gleiche Ester wurde erhalten auch durch tagelanges Schütteln einer Chloroform-Lösung von Benzylchlorid mit Silbersulfamat. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform usw.; in Wasser ist sie auch bei Siedehitze kaum löslich. Alkalien verseifen sie zu Benzyl-sulfamidsäure.

0.1588 g Sbst.: 0.3547 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O. — 0.2894 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1868 g Sbst.: 0.1555 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NSO<sub>3</sub>. Ber. C 60.68, H 5.46, N 5.06, S 11.56. Gef. C 60.94, H 5.65, N 5.10, S 11.43.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergibt sich, warum die in der Literatur an mehreren Stellen beschriebenen Versuche zur Darstellung des sulfamid-sauren Methyls und Äthyls erfolglos bleiben mußten. Einmal sind Ester der Sulfamid-säure mit kohlenstoffarmen Radikalen offenbar überhaupt nicht existenzfähig. Daß die an ihrer Stelle entstehenden Reaktionsprodukte früher nicht gefaßt wurden, rührt andererseits daher, daß diese Verbindungen gerade durch Alkohole, die bei den Versuchen zu ihrer Isolierung immer benutzt wurden, leicht zersetzt werden.

## 206. K. v. Auwers: Zur Frage nach der Valenz-Beanspruchung organischer Radikale.

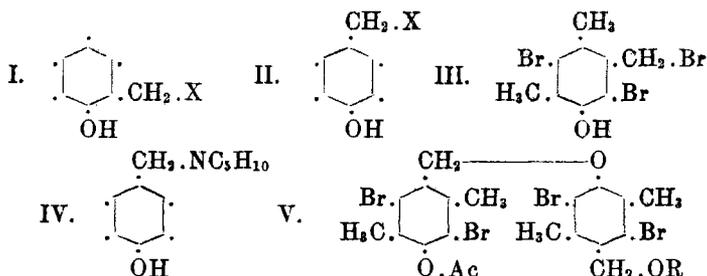
(Eingegangen am 6. Mai 1924.)

Nach verschiedenen Methoden hat man in neuerer Zeit die relative Valenz-Beanspruchung organischer Radikale zu ermitteln gesucht<sup>1)</sup>. Zum Teil hat man dabei die ungleiche Haftfestigkeit der einzelnen Radikale als Maß ihres Affinitäts-Verbrauches angesehen, wie es besonders v. Braun bei seinen systematischen Untersuchungen über diesen Gegenstand getan hat. In Verfolgung dieses Gedankens hat sich kürzlich Schönberg<sup>2)</sup> bemüht, den Einfluß von Substituenten auf die Haftfestigkeit des Phenyls exakt zu bestimmen, und hat gefunden, daß sie durch Halogene geschwächt, durch Methoxyl und die Dimethylamino-Gruppe dagegen verstärkt wird.

Beobachtungen, die in das gleiche Gebiet fallen, sind in großer Zahl bei den ausgedehnten Untersuchungen von Zincke und mir über gewisse Phenol-haloide und verwandte Verbindungen, die der Kürze halber im folgenden gelegentlich unter der früher vorgeschlagenen Bezeichnung »Pseudophenole« zusammengefaßt werden sollen, gemacht worden. Es stellte sich nämlich heraus, daß die an sich schon lose Bindung des Halogens in den Benzylhaloiden durch den Eintritt eines Hydroxyls in *ortho*- oder *para*-Stellung außerordentlich gelockert wird; denn Phenole vom Typus I und II, wo X zunächst ein Halogen bedeuten soll, tauschen fast stets schon

<sup>1)</sup> vergl. z. B. Meerwein, A. 419, 121 [1919]; v. Braun, B. 56, 2165 [1923] — dort auch weitere Literaturangaben —; A. 436, 299 [1924]; Skraup, A. 419, 1 [1919]; Steinkopf, B. 55, 2597 [1922]; Auwers und Wegener, J. pr. [2] 106, 226 [1923].

<sup>2)</sup> A. 436, 205 [1924].



in der Kälte augenblicklich oder in kürzester Frist ihr Halogenatom gegen Reste wie OH, OR, O.Ac, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub> usw. aus. In gleichem Sinne, wenn auch weniger stark als freies Hydroxyl, wirken Alkoxyle, wie Werner<sup>3)</sup> zeigte, Bringt man die Stärke der Verkettung der einzelnen Bestandteile eines Benzylhaloids durch das Schema C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>..X zum Ausdruck, so deutet das Verhalten der Pseudophenole und ihrer Äther darauf hin, daß OR, in Übereinstimmung mit Schönbergs Beobachtungen, die Valenz-Beanspruchung des Phenyls steigert und OH dies in noch höherem Maße tut, denn die größere Reaktionsfähigkeit jener substituierten Haloide läßt auf eine Affinitäts-Verteilung im Sinne der Formeln RO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>2</sub>...X und HO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>2</sub>...X schließen, die wohl ohne Erläuterungen verständlich sind.

Einen starken Einfluß übt auch Methyl aus. Im Gegensatz zu den *ortho*- und *para*-Oxy-benzylhaloiden haben die entsprechenden *meta*-Verbindungen im allgemeinen den Charakter gewöhnlicher Phenole; durch kernständiges Methyl wird aber auch in ihnen die Bindung zwischen dem Halogen und dem organischen Rest so stark gelockert, daß Substanzen mit mehreren Methylgruppen, wie beispielsweise der Körper III, bei der Berührung mit Alkali augenblicklich Halogenwasserstoff abspalten, während *meta*-Phenol-bromide ohne Methyl nicht selten auch bei stundenlangem Stehen in alkalischer Lösung unverändert bleiben<sup>4)</sup>.

Ebenso besteht in vielen Fällen ein enger Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit von Pseudophenolen oder ähnlichen Verbindungen und der Zahl ihrer Methylgruppen im Kern. Zahlenmäßig festgestellt wurde dies z. B. bei den Piperidin-Derivaten vom Schema IV: Methylfreie Bromderivate des [*p*-Oxy-benzyl]-piperidins konnten 1 Stde. mit Ntronlauge gekocht werden, ohne daß sie angegriffen wurden; Derivate mit 1 Methyl wurden unter den gleichen Bedingungen zu 9—13% zersetzt; Verbindungen mit 2 Methylen zu 70—83%<sup>5)</sup>.

Man kann auf Grund dieser Tatsachen Methyl zu den Substituenten rechnen, deren Eintritt die Valenz-Beanspruchung des Phenyls steigert.

Im Einklang damit fanden v. Braun und Engel<sup>6)</sup>, daß die Haftfestigkeit von Phenyl am Stickstoff durch *para*-ständiges Methyl verstärkt wird.

Mit dem Befund Schönbergs, daß umgekehrt Halogene in den von ihm untersuchten Benzophenon-Derivaten die Haftfestigkeit des Phenyls vermindern, läßt sich vergleichen, daß Phenyl-benzyl-äther

<sup>3)</sup> B. 39, 27 [1906].      <sup>4)</sup> Auwers, B. 32, 3583 [1899].

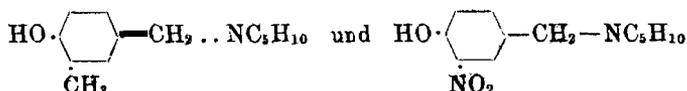
<sup>5)</sup> Auwers, A. 344, 124 [1906].      <sup>6)</sup> A. 436, 299 [1924].

durch kochende Laugen gespaltet werden können, wenn mehrere Bromatome — mindestens drei — in den Phenolrest eingetreten sind<sup>7)</sup>. Man muß dabei allerdings annehmen, daß durch die negativen Substituenten die Affinitätsverhältnisse im Sinne der Formeln



verschoben werden, und die Spaltung zwischen dem Sauerstoff und dem substituierten Phenyl erfolgt, eine Voraussetzung, über deren Zulässigkeit man im Zweifel sein kann.

Ähnlich wirken auch Nitrogruppen auf die Spaltbarkeit derartiger Ester ein<sup>8)</sup>. Dazu stimmt die Beobachtung, daß umgekehrt die Beständigkeit der oben besprochenen Piperidin-Derivate und verwandter Körper durch eine Nitrogruppe im Benzolkern wesentlich erhöht wird<sup>9)</sup>; die Verminderung der Valenz-Beanspruchung des Phenyls durch diese Substitution ermöglicht folgerichtig eine stärkere Bindung des basischen Restes an das zentrale C-Atom. Man könnte also den Unterschied im Verhalten eines methylierten und eines nitrierten *p*-Oxybenzyl-piperidins etwa durch die Formeln



veranschaulichen.

Ebenso ist es ohne weiteres verständlich, daß vielfach substituierte Phenyl-benzyl-äther von der Art der Verbindung V besonders leicht gespaltet werden<sup>10)</sup>; beispielsweise schon durch gelindes Erwärmen mit alkohol. Lauge oder durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid; denn in diesen Substanzen haften 2 Radikale mit hoher Valenz-Beanspruchung am Sauerstoff und an der Methylengruppe, der Zusammenhalt des Moleküls wird daher zwischen diesen beiden Bestandteilen sehr locker sein.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Indifferenz  $\beta$ -ständigen Halogens, wie z. B. im Dibrom-eugenol-dibromid (VI)<sup>11)</sup>, sich zwanglos aus der hier festgehaltenen Grundanschauung ergibt, wie nicht näher dargelegt zu werden braucht. Von dem in  $\gamma$ -Stellung befindlichen Br-Atom der genannten Verbindung hätte man eine mittlere Reaktionsfähigkeit erwarten dürfen, jedoch scheint zwischen dem  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Brom nach den bisher angestellten Versuchen in dieser Hinsicht kein wesentlicher Unterschied zu bestehen.

Die vorstehenden Ausführungen beruhen zum großen Teil auf der Annahme, daß jede Verstärkung oder Verminderung der Valenz-Beanspruchung des Phenyls die Haftfestigkeit des zugehörigen Benzyl-Radikals in umgekehrtem Sinne beeinflusst; ein Gedanke, den u. a. v. Braun (a. a. O.) dazu benutzt hat, um die Haftfestigkeit gewisser Aryle indirekt aus dem Verhalten der betreffenden Aryl-methyl-Radikale abzuleiten. Diese Art zu schließen erscheint logisch unanfechtbar und wird, wie ich einer gefälligen

<sup>7)</sup> Auwers, A. 357, 85 [1907].

<sup>8)</sup> Kempf, A. 224, 96 [1884]; Frische, a. a. O., S. 137.

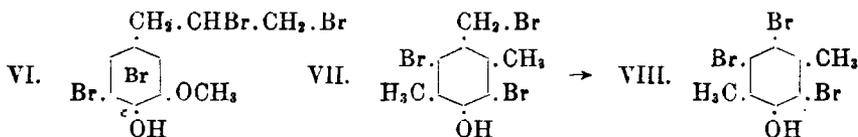
<sup>9)</sup> Auwers und Schröter, A. 344, 257 [1906].

<sup>10)</sup> Auwers, Traun und Welde, B. 32, 3317 [1899].

<sup>11)</sup> Auwers und O. Müller, B. 35, 114 [1902].

brieflichen Mitteilung von Hrn. v. Braun entnehme, durch noch nicht veröffentlichte Versuche in weitem Umfang gestützt. Trotzdem erheben sich Bedenken, an denen man nicht einfach vorübergehen kann.

Wenn die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der *o*- und *p*-Oxy-benzylbromide darauf beruht, daß das substituierte Phenyl einen besonders großen Teil der Affinität des C-Atoms der Seitenkette für sich in Anspruch nimmt, und daher für die Bindung des Halogens nicht mehr viel übrig bleibt, so sollte man meinen, daß eine solche Seitenkette entsprechend fest am Kern haften müßte. Nun wurde aber gefunden, daß feuchtes Brom schon bei Zimmertemperatur aus Pseudophenolen eine in *para*-, mitunter auch eine in *ortho*-Stellung befindliche CH<sub>2</sub>Br-Gruppe zu verdrängen vermag<sup>12)</sup>. Beispielsweise entsteht auf diesem Wege aus dem Körper VII das Tribrom-*p*-xylenol (VIII).



Demselben Widerspruch begegnet man bei den *p, p'*-Dioxy-diphenylmethanen. Läßt man zu einer Lösung der Stammsubstanz in heißem Eisessig Brom tropfen, so entstehen lediglich normale Substitutionsprodukte. Geht man aber von methylierten *p, p'*-Dioxy-diphenylmethanen aus, so werden daneben unter Abspaltung der verbindenden Methylengruppe Bromderivate monocyclischer Phenole gebildet, und zwar findet diese Zerreißung der Kohlenstoffkette um so leichter statt, je mehr Methylgruppen im Molekül der Ausgangssubstanz vorhanden sind<sup>13)</sup>. Der Eintritt von Methyl, der nach den oben gegebenen Darlegungen die Valenz-Beanspruchung des Oxyphenyls steigern soll, schwächt also hier ersichtlich seine Haftfestigkeit am Kohlenstoff.

Es handelt sich hier nicht um vereinzelte Ausnahmefälle, sondern die Neigung, eine zum Hydroxyl *para*- oder *ortho*-ständige Seitenkette abzuspalten, ist geradezu typisch für die Pseudophenole und verwandte Verbindungen. Denn unter den verschiedensten, z. T. sehr milden Bedingungen können 2 Moleküle solcher Substanzen unter Abgabe einer Seitenkette in Form von CH<sub>2</sub>R<sub>2</sub> zu einem Derivat des Diphenylmethans zusammentreten. R kann dabei Hydroxyl oder der Rest einer organischen Base oder das Ion einer organischen oder anorganischen Säure sein. Ich gehe hier nicht näher auf die einzelnen Reaktionen ein, sondern verweise auf die Übersicht, die ich früher über diese eigentümlichen Bildungsweisen von Diphenylmethan-Derivaten gegeben habe<sup>14)</sup>. Bemerkte sei nur, daß z. B. die Verbindung IX in einem indifferenten Lösungsmittel schon bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch in ein Diphenylmethan-Derivat verwandelt<sup>15)</sup>.

Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß steigende Valenz-Beanspruchung eines Radikals keineswegs immer festere Haftung der mit ihm verbundenen Atome oder Gruppen zur Folge haben muß. Man kann sich die Lösung dieses anscheinenden Widerspruchs etwa folgendermaßen denken: In dem

<sup>12)</sup> Auwers und Anselmino, B. 32, 3587 [1899].

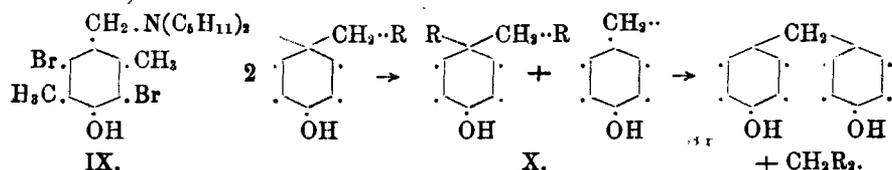
<sup>13)</sup> Auwers und Rietz, A. 356, 152 [1907]. <sup>14)</sup> A. 356, 124 [1907].

<sup>15)</sup> Auwers und Kipke, A. 344, 216 [1906].

gewählten Beispiel vermag die Gruppe  $\text{CH}_2\text{R}$  nur einen Teil der freien

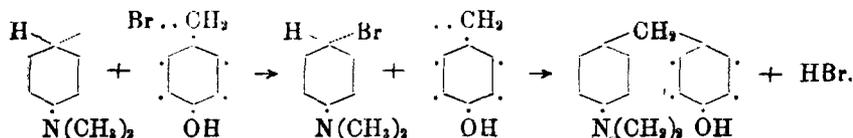
Valenz des Radikals  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot$  abzusättigen. Dieses kann daher mit

dem verfügbar gebliebenen Affinitätsüberschuß das locker gebundene R eines zweiten Moleküls an sich ziehen. Dadurch kommt es zunächst zur Bildung eines Zwischenproduktes, das einen Teils seiner Bestandteile abspalten muß, um in eine existenzfähige Verbindung überzugehen (s. Schema X).



Daß der Austritt des einen C-Atoms tatsächlich in der hier angenommenen Form erfolgen kann, wurde dadurch bewiesen, daß es gelang, beim Zerfall eines Piperidin Derivates neben dem entstandenen Diphenylmethan-Derivat die Verbindung  $\text{CH}_2(\text{N C}_5\text{H}_{10})_2$  nachzuweisen<sup>16)</sup>.

In ähnlicher Weise läßt es sich verstehen, daß *ortho*- und *para*-ständige Wasserstoffatome, die an Radikale von hoher Valenz-Beanspruchung gebunden sind, scheinbar besonders locker haften. Beispielsweise könnte die schon bei Zimmertemperatur augenblicklich eintretende Kondensation eines Phenol-bromids mit *N*-Dimethyl-anilin<sup>17)</sup> nach folgendem Schema verlaufen:



Die eben besprochene Reaktion und manche andere Umsetzungen der Pseudophenole spielen sich mit einer Geschwindigkeit ab, die an Ionenreaktionen erinnert. Ob dies mehr als eine äußere Ähnlichkeit ist, wurde noch nicht experimentell geprüft. Es sei jedoch daran erinnert, daß<sup>18)</sup> Meerwein<sup>18)</sup> in seinen neusten interessanten Arbeiten die Ansicht vertritt, daß die Pinakolin-Umlagerung und andere Isomerisierungen letzten Endes auf Ionisationen beruhen, und damit auch das Problem der Valenz-Beanspruchung mit diesen Erscheinungen verknüpft wird. Solche Zusammenhänge sind anscheinend auch bei den Pseudophenolen vorhanden. Vergleichende Untersuchungen<sup>19)</sup> über die Beständigkeit von Verbindungen des

Schemas  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{R}$  haben seinerzeit ergeben, daß die Natur von R

hierbei eine große Rolle spielt. Der elektrochemische Charakter von R ist nicht das entscheidende; denn diese Oxybenzyl-Derivate können alle Grade von Reaktionsfähigkeit aufweisen, mag R elektro-positiv oder -negativ sein.

<sup>16)</sup> Auwers und Kipke, A. 356, 147 [1907].

<sup>17)</sup> Auwers, A. 334, 264 [1904].

<sup>18)</sup> B. 55, 2508 [1922]; A. 435, 190, 207 [1923].

<sup>19)</sup> vergl. besonders B. 34, 4256 [1901]; 39, 3160 [1906]; A. 344, 93 [1906].

Dagegen ist ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsvermögen von HR und der Haftfestigkeit von R in den betreffenden Verbindungen nicht zu verkennen. Denn R wird am leichtesten abgespalten, wenn es entweder Chlor, Brom, Jod oder der Rest einer sekundären aliphatischen Base ist, während beispielsweise die entsprechenden Cyanide<sup>20)</sup> vollkommen beständige Substanzen sind, und auch die Oxybenzyl-Derivate der schwachen aromatischen Basen nur schwer zersetzt werden. Besonders charakteristisch ist, daß die Rhodanide<sup>20)</sup> sich nicht wie die Cyanide verhalten, sondern den Haloiden ähneln, entsprechend der Tatsache, daß Rhodanwasserstoff im Gegensatz zur Blausäure eine starke Säure ist. Auch die Nitroderivate<sup>20)</sup> nehmen hinsichtlich ihrer Zersetzlichkeit gemäß dem Charakter der salpetrigen Säure eine mittlere Stellung ein. Ein vollkommener Parallelismus zwischen Reaktionsfähigkeit der Pseudophenole und Dissoziationsvermögen der betreffenden Säuren und Basen scheint allerdings nicht zu bestehen.

Aus dem hier kurz skizzierten Beobachtungsmaterial ergibt sich, daß man nicht unter allen Umständen in der relativen Haftfestigkeit von Radikalen einen sicheren Maßstab für deren Valenz-Beanspruchung besitzt. Daß die anderen Verfahren noch unsicherer sind, wurde bereits an anderer Stelle dargelegt<sup>21)</sup>. Es ist daher begreiflich, daß die bisherigen Ergebnisse dieser Forschungen nicht in allen Stücken übereinstimmen<sup>22)</sup>. Aufgabe weiterer Untersuchungen auf diesem Gebiet wird es daher sein, festzustellen, welche Faktoren neben der Valenz-Beanspruchung von Einfluß auf die Haftfestigkeit von Radikalen sein können, wobei in erster Linie an sterische Momente und Ionisationserscheinungen zu denken sein wird.

Marburg, Chemisches Institut.

## 207. W. König und H. Wagner<sup>1)</sup>: Über einige Derivate des 1.8-Naphthsultams.

(Eingegangen am 6. Mai 1924.)

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]

Besonders durch Arbeiten Zinckes<sup>2)</sup>, nächst dem durch Untersuchungen, die der eine von uns gemeinsam mit K. Köhler<sup>3)</sup> durchgeführt hat, ist die große Analogie des sogenannten 1.8-Naphthsultams (I) mit dem  $\alpha$ -Naphthol dargetan worden. Im folgenden soll kurz über einige Reaktionen berichtet werden, welche die weitgehende Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Substanzen aufs neue hervortreten lassen.

Zunächst interessierte uns die Frage, ob das formale Analogon des Friedländerschen 2-Naphthalin-2'-indol-indigos, das innere Anhydrid der 8-Sulfonsäure des 1-Imino-2'-naphthalin-2'-indol-indigos (II, R=H) (welche Verbindung kurz »2-Naphthsultam-2'-indol-indigo« genannt sei) nach den Methoden des eben er-

<sup>20)</sup> Auwers und Schumann, B. 34, 4267 [1901].

<sup>21)</sup> J. pr. [2] 106, 231 [1923].

<sup>22)</sup> vergl. die Übersicht bei v. Braun, B. 56, 2166 [1923], und v. Braun und Engel a. a. O., S. 301 f.

<sup>1)</sup> vergl. die Dr.-Ing.-Dissertation, Teil I, von E. Wagner, Dresden 1921.

<sup>2)</sup> A. 411, 195 [1916], 412, 79 [1917], 416, 55 [1918]. <sup>3)</sup> B. 55, 2139 [1922].