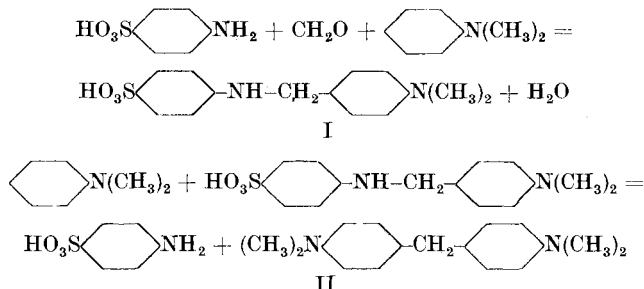


24. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Sulfanilsäure

von H. E. Fierz-David und L. Blangey.

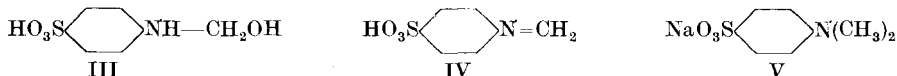
(2. I. 40.)

Das als Ausgangsmaterial für Di- und Triphenylmethanfarbstoffe wichtige 4,4'-Tetramethyl-diamino-diphenylmethan (II) wird technisch meist so hergestellt, dass 1 Mol Formaldehyd mit 2 Mol Dimethylanilin in Gegenwart einer geringen Menge (etwa 1%) Sulfanilsäure erwärmt wird¹⁾. Die Wirkungsweise der Sulfanilsäure ergibt sich ohne weiteres aus den Angaben der D.R.P. 116959²⁾ und 107718³⁾, die wir bei der Nachprüfung bestätigen konnten. Darnach entsteht aus äquivalenten Mengen Sulfanilsäure, Formaldehyd und Dimethylanilin die p-Dimethyl-aminobenzyl-sulfanilsäure (I), die mit weiterem Dimethylanilin unter Bildung von Tetramethyl-diamino-diphenylmethan (II) und Rückbildung von Sulfanilsäure reagiert:



Die regenerierte Sulfanilsäure tritt in gleicher Weise wieder in Reaktion, und der ganze Zyklus wiederholt sich, solange noch Formaldehyd und Dimethylanilin vorhanden sind.

Man muss wohl annehmen, dass bei der durch die erste der vorstehenden Gleichungen dargestellten Reaktion als erstes Zwischenprodukt ein Kondensationsprodukt aus Sulfanilsäure und Formaldehyd auftritt, also eine Oxymethylenverbindung (III) oder eine Schiff'sche Base (IV).



In der Absicht, diese Frage zu klären, liessen wir auf Sulfanilsäure überschüssigen Formaldehyd einwirken. Wenn man mit nicht zu kleinen Mengen (100—200 g) arbeitet, erwärmt sich das Gemisch

¹⁾ Vgl. auch Am. Pat. 1 803 331; C. 1931, II, 633.

²⁾ Frdl. 6, 83. ³⁾ Frdl. 5, 78.

unter zunehmender Orangefärbung von selbst bis auf etwa 50°, und die Sulfanilsäure geht innert etwa einer Stunde vollständig in Lösung. Hält man die Temperatur weiter auf 50°, so ist nach einigen Stunden keine Sulfanilsäure mehr nachweisbar. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, indem man die anfängliche Selbsterwärmung durch Kühlung verhindert, so braucht die Reaktion zu ihrer Vollendung mehrere Tage, sie verläuft aber im gleichen Sinne. Bei der Neutralisation mit konz. Natronlauge entfärbt sich die Lösung, und beim Erkalten tritt reichliche Krystallisation ein. Diese besteht, wie die weitere Untersuchung ergab, aus dem Natriumsalz der Dimethyl-sulfanilsäure (V). Durch den Formaldehyd ist also die Amino-gruppe methyliert worden, wie dies in zahlreichen andern Fällen schon bekannt ist¹⁾. Bisher sind aber solche Methylierungen in der Regel bei höherer Temperatur, meist unter Druck durchgeführt worden; vor einigen Jahren wurde jedoch bekannt, dass p-Toluidin unter ähnlichen Bedingungen, wie wir sie eingehalten haben, bis zu 9% Dimethyl-p-toluidin liefert²⁾. Eine präparative Bedeutung kommt der Reaktion im vorliegenden Falle nicht zu, da die Ausbeute nur etwa 10—15% der angewandten Sulfanilsäure beträgt. Sie lässt sich durch Vermehrung der Formaldehydmenge oder durch Zusatz von Ameisensäure nicht wesentlich steigern. Erhöht man die Temperatur auf ca. 100°, so verschwindet die Dimethyl-sulfanilsäure allmählich wieder unter Abspaltung einer annähernd äquivalenten Menge von Schwefelsäure. Das Produkt dieser weiteren Einwirkung ist bisher nicht näher untersucht worden.

Experimentelles.

Einwirkung von Formaldehyd auf Sulfanilsäure.

173 g (0,88 Mol) reine, ca. 12% Krystallwasser enthaltende Sulfanilsäure werden im Rundkolben mit 150 g (2 Mol) Formaldehyd von 40% übergossen und anhaltend gerührt. Das Gemisch nimmt alsbald kongosaure Reaktion an, und es färbt sich rasch gelb, dann orange. Die Temperatur steigt von selbst ganz allmählich bis gegen 50°, und nach 1 Stunde ist eine sehr viskose, aber klare, tief orange gefärbte Lösung entstanden. Diese enthält noch eine geringe Menge unveränderter Sulfanilsäure, die nur sehr langsam verbraucht wird, wenn man das Gemisch wieder erkalten lässt, die aber nach etwa 2 Stunden vollständig verschwindet, wenn man nach beendeter Hauptreaktion die Temperatur weiter auf ca. 50° hält. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 76,5 cm³ Natronlauge von 40° Bé neutralisiert. Nach Stehen über Nacht und Abkühlen in Eis wurde die entstandene Krystallisation scharf abgesaugt, mit ganz wenig kaltem

¹⁾ Vgl. z. B. D.R.P. 80 520, Frdl. 4, 30; D.R.P. 360 423, Frdl. 14, 1251.

²⁾ Eisner und Wagner, Am. Soc. 56, 1938 (1934).

Wasser gedeckt und im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet: Produkt A, 28 g.

Das Filtrat wurde mit dem doppelten Volumen Alkohol verrührt. Beim Stehen trennte sich das Gemisch in zwei Schichten. Die obere, alkoholische Schicht wurde abgossen, die untere, ölige noch dreimal mit je 100 cm³ Alkohol durchgeschüttelt. Diese alkoholischen Auszüge wurden mit der ursprünglichen alkoholischen Schicht vereinigt. Die darin enthaltene milchige Trübung krystallisierte bei längerem Stehen zu farblosen, sphärisch gruppierten Nadelchen, die abgesaugt, mit 80-proz. Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden: Produkt C, 3,7 g.

Diese Krystallisation ist in Wasser viel leichter löslich als das Produkt A und auch in ihren Reaktionen davon ganz verschieden. Sie gibt mit Bleinitrat ein schwerlösliches Bleisalz und bildet beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Sulfanilsäure zurück. Ihre Konstitution ist bisher nicht ermittelt worden. Das Filtrat von C wurde im Vakuum auf ca. 100 cm³ eingeengt. Beim Erkalten entstand wieder eine geringe Krystallisation, die abgesaugt, mit ganz wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurde: Produkt D, 4,4 g. Dieses Produkt erwies sich nach Löslichkeit und Reaktionen als identisch mit A.

Im Filtrat von D und im öligen Rückstand, der beim Verrühren mit Alkohol zurückgeblieben ist, befindet sich die Hauptmenge der entstandenen Reaktionsprodukte. Sie sind so leicht löslich und zeigen so wenig Neigung zum Krystallisieren, dass auf ihre Trennung und Identifizierung vorerst verzichtet wurde.

Die Fraktionen A und D wurden aus dem doppelten Gewicht Wasser umkrystallisiert. Man erhält so farblose Blättchen oder flache Prismen, die beim Trocknen an der Luft — ebenso auch beim Verreiben mit Alkohol — verwittern. Die lufttrocknen Krystalle verlieren im Dampftrockenschrank nochmals genau $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich ohne Färbung und ohne Fluorescenz. Auch beim Erwärmen dieser Lösung tritt keine sichtbare Änderung ein. Beim Erhitzen an der Luft verkohlt die Substanz und verbrennt dann unter Zurücklassung von Natriumsulfat. Sie enthält also noch die Sulfogruppe. Sie ist nicht diazotierbar; ihre wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Nitrit und Salzsäure gelb, und unter merklicher Entwicklung von Stickoxyden scheidet sich allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Dieser löst sich in Wasser mit hellgelber Farbe, die auf Zusatz von Mineral-säuren fast völlig verschwindet, auf Zusatz von Alkalien dagegen bedeutend tiefer wird. Er zeigt also die Eigenschaften einer Nitro-, nicht einer Nitrosoverbindung, und das ganze Verhalten gegen salpetrige Säure erinnert an dasjenige mancher tertiärer Amine. Die

daraus sich ergebende Vermutung, dass dimethyl-sulfanilsaures Natrium vorliege, wurde durch direkten Vergleich mit einer durch Methylieren von Sulfanilsäure mit Dimethylsulfat nach *Meisenheimer* und *Denner*¹⁾ hergestellten Probe dieser Verbindung bestätigt. Beide Produkte sind nach Krystallform, Löslichkeit und Verhalten gegen salpetrige Säure völlig identisch; beide geben mit Kupfersulfat das gleiche, schwerlösliche, in blassgrünlichen Blättchen krystallisierende Kupfer(II)-salz. Die Analyse des im Hochvakuum bei 100⁰ getrockneten Produkts bestätigte diesen Befund:

	3,712 mg Subst. gaben 5,867 mg CO ₂ und 1,520 mg H ₂ O
	3,822 mg Subst. gaben 0,210 cm ³ N ₂ (20 ⁰ , 728 mm)
	3,218 mg Subst. gaben 1,015 mg Na ₂ SO ₄
C ₈ H ₁₀ O ₃ NSNa	Ber. C 43,05 H 4,48 N 6,28 Na 10,31%
	Gef. „ 43,10 „ 4,58 „ 6,13 „ 10,21%

Die lufttrockene Substanz enthält 4 Mol Krystallwasser:

1,27 g	verlieren beim Trocknen bei 100 ⁰ 0,32 g
Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₃ NSNa + 4 H ₂ O:	0,31 g

Zur weiteren Kontrolle wurde noch die 2-Nitro-dimethylanilin-4-sulfosäure durch Einwirkung von Dimethylamin auf 2-Nitro-chlorbenzol-4-sulfosäure hergestellt und mit dem aus Dimethylsulfanilsäure und salpetriger Säure erhaltenen Produkt völlig identisch befunden.

Dimethylsulfanilsäure aus Sulfanilsäure und Dimethylsulfat¹⁾.

17,3 g (0,1 Mol) reine, krystallwasserfreie Sulfanilsäure wurden in 75 cm³ Wasser unter Zusatz von 19 cm³ (0,21 Mol) Natronlauge von 40⁰ Bé gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur mit 14 g (0,11 Mol) Dimethylsulfat versetzt und geschüttelt, bis keine Öltropfen mehr sichtbar waren. Nach Stehen über Nacht wurde die entstandene reichliche, blättrige Krystallisation abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gedeckt. Das Filtrat wurde nochmals in gleicher Weise mit 10 cm³ Natronlauge von 40⁰ Bé und 14 g Dimethylsulfat behandelt und beide Krystallisationen zusammen aus 20 cm³ Wasser umkrystallisiert.

Erhalten: 8 g reines, lufttrockenes dimethyl-sulfanilsaures Natrium.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-sulfanilsäure.

0,95 g umkrystallisiertes, krystallwasserfreies dimethyl-sulfanilsaures Natrium (aus Sulfanilsäure und Formaldehyd) wurden in 20 cm³ n. Salzsäure gelöst und mit 5 cm³ n. Nitritlösung versetzt. Die Lösung färbt sich leicht gelb, und unter schwacher, aber deut-

¹⁾ *Meisenheimer* und *Denner*, B. **65**, 1803 (1932).

licher Gasentwicklung beginnt die Abscheidung eines krystallinischen, blassgelben Niederschlags, der sich langsam vermehrt. Nach Stehen über Nacht war keine salpetrige Säure mehr nachweisbar. Es wurden weitere 5 cm³ n. Nitritlösung zugegeben und nach nochmaligem Stehen über Nacht abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure und Nitritlösung erhält man schöne, blassgelbe Stäbchen, die sich in Wasser mit derselben Farbe lösen. Auf Zusatz von Alkalien wird die Färbung intensiver; Mineralsäuren dagegen bewirken fast völlige Entfärbung.

2-Nitro-dimethylanilin-4-sulfosäure aus 2-Nitro-chlorbenzol-4-sulfosäure und Dimethylamin.

20 g 2-nitro-chlorbenzol-4-sulfosaures Natrium (Rohprodukt)¹⁾ wurden mit 20 g 33-proz. Dimethylaminlösung übergossen. Unter intensiver Gelbfärbung erwärmt sich das Gemisch von selbst und beginnt orangegelbe, seidenglänzende Kryställchen abzuscheiden. Nachdem die Hauptreaktion beendet war und die Temperatur wieder zu sinken begann, wurde 2 Stunden auf 50°, dann langsam ansteigend schliesslich auf 80° erwärmt. Nach insgesamt zehnstündiger Einwirkung war der Geruch des Dimethylamins verschwunden, aber immer noch Nitro-chlorbenzol-sulfosäure vorhanden. Es wurden daher noch 10 g 33-proz. Dimethylaminlösung zugegeben und weitere 4 Stunden erwärmt. Es war dann eine klare, orangegelbe Lösung entstanden, die beim Erkalten zu einem dicken Brei goldglänzender Blättchen erstarrte. Diese wurden abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gedeckt (Filtrat B, s. u.), dann in 50 cm³ kaltem Wasser wieder gelöst, von einem geringen Rückstand abfiltriert, aufgeköcht und heiss mit verdünnter Salzsäure stark angesäuert. Schon in der Hitze scheiden sich blassgelbe Stäbchen ab, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden: 7,5 g.

Das ursprüngliche Filtrat B wurde zur Entfernung einer Trübung mit Benzol ausgeschüttelt, dann aufgeköcht und heiss mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es wurden so noch 9 g 2-Nitro-dimethylanilin-4-sulfosäure gewonnen.

Beide Fraktionen sind untereinander und mit dem aus Dimethylsulfanilsäure und salpetriger Säure gewonnenen Produkt nach Krystallform, Löslichkeit, Farbe und Farbumschlägen mit Säuren und Alkalien völlig identisch.

p-Dimethyl-aminobenzyl-sulfanilsäure²⁾.

19,6 g (0,1 Mol) reine, 12% Krystallwasser enthaltende Sulfanilsäure wurden mit 12,1 g (0,1 Mol) Dimethylanilin und 200 cm³

¹⁾ Dargestellt nach *Fierz-Blangey*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl., S. 62. ²⁾ Vgl. D.R.P. 116 959, Frdl. 6, 83.

Wasser verrührt, bis alles in Lösung gegangen war, dann wurden 7 cm³ 40-proz. Formaldehydlösung zugegeben und bei gewöhnlicher Temperatur weiter gerührt. Nach etwa ½ Stunde beginnt die Abscheidung farbloser Kryställchen, die sich rasch vermehren, so dass in kurzer Zeit ein dicker Brei entsteht. Nach vierstündigem Rühren wurde der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet. Dabei färbt sich das Produkt etwas gelblich, aber viel schwächer als wenn das Trocknen in der Wärme erfolgt. Erhalten: 27 g.

Beim Stehen des Filtrats über Nacht entstand noch eine geringe Krystallisation in gut ausgebildeten Nadelchen. In gleicher Weise wie die Hauptmenge isoliert, ergab diese noch 0,9 g der gleichen Substanz. Bei weiterem Stehen des Filtrats entstand nur noch eine ganz geringfügige Abscheidung.

Gesamtausbeute: 27,9 g = ca. 90 % der Theorie.

4, 4'-Tetramethyl-diamino-diphenylmethan aus p-Dimethyl-aminobenzyl-sulfanilsäure und Dimethylanilin¹⁾.

10,2 g (1/30 Mol) der wie vorstehend erhaltenen, lufttrockenen p-Dimethyl-aminobenzyl-sulfanilsäure wurden mit 25 g Dimethylanilin übergossen und etwa 16 Stunden auf siedendem Wasserbad erwärmt. Dann wurde die Hauptmenge des Dimethylanilins mit Dampf abdestilliert, der Rückstand mit 5 cm³ Natronlauge von 40° Bé alkalisiert und die Dampfdestillation zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wurde der Destillationsrückstand abgesaugt, mit Wasser gewaschen (Filtrat F s. u.), und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Erhalten 7,4 g Rohprodukt = ca. 87 % der Theorie, Smp. 83—86°. Durch Umkrystallisation aus 15 cm³ Alkohol gewinnt man daraus 6,4 g farblose Blättchen, die bei 88—89° schmelzen, also fast reines 4, 4'-Tetramethyl-diamino-diphenylmethan darstellen.

Das Filtrat F wurde zweimal mit Äther durchgeschüttelt, filtriert und auf dem Wasserbad auf ca. 50 cm³ eingedampft, dann mit konz. Salzsäure versetzt bis eben zur Rötung von Lackmuspapier und von einem geringen, amorphen Niederschlag heiss abfiltriert. Auf Zusatz von weiteren 8 cm³ konz. Salzsäure zum Filtrat trat sofort reichliche Krystallisation farbloser Nadeln ein, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet wurden. Sie zeigen alle Reaktionen der Sulfanilsäure. Ausbeute: 3,7 g = ca. 64 % der Theorie.

Chemisch-technisches Laboratorium der
Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.

¹⁾ Analog D.R.P. 107 718, Frdl. 5, 78.