

Sulfonsäure-Derivate: Herstellung und Verwendbarkeit als Mottenschutzmittel*)

VON ZAKI EL-HEWEHI und FRANZ RUNGE

Inhaltsübersicht

Eine Reihe von Sulfonamiden¹⁾, Disulfimiden, Sulfonsäure-hydraziden wurde hergestellt und nach ihrer Eignung zum dauerhaften Schutz von Wolle gegen Mottenfraß untersucht.

Die Epidermis der Wirbeltiere enthält beträchtliche Mengen Keratine, die sich durch die Anwesenheit von 8—16% Cystin auszeichnen. Keratine kommen in Wolle, Haar, Horn und Federn vor, ferner in der Haut von Säugetieren.

Von den Tieren vermögen lediglich die Insekten, wie z. B. die Larven der Kleidermotte (*Tineola bisselliella*), des Teppichkäfers (*Attagenus piceus*) und des Pelzkäfers (*Anthrenus vorax*), Keratine zu verdauen.

Wollschädlinge richten großen Schaden an. Die Nachkommen eines einzigen weiblichen Mottenschmetterlings vermögen etwa 30 kg Wolle im Jahre zu verzehren. Daher ist ein organisierter Kampf gegen diese Schädlinge von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Außerdem sorgt die zunehmende Konkurrenz der künstlichen Fasern dafür, daß die Anstrengungen zu qualitativer Verbesserung der wollenen Güter gesteigert werden.

Nach ihrer Wirkungsweise können die Mottenschutzmittel in 5 Gruppen eingeteilt werden:

1. Vergällungsmittel mit vorübergehender Wirkung wie z. B. Naphthalin und Kampfer.
2. Abschreckende Mittel mit Dauerwirkung wie z. B. Eulan NK, Eulan Neu und Eulan CN.
3. Fraßgifte wie z. B. Eulan BL und Mitin FF.
4. Kontaktgifte wie z. B. DDT, Methoxychlor und Dieldrin.

*) Diese Arbeit ist Gegenstand von Patent-Anmeldungen.

¹⁾ Vgl. Z. EL-HEWEHI u. F. RUNGE, Wiss. Z. d. Univ. Halle 1959, 1013—1024.

5. Atemgifte: Zum Vergasen oder Bestreuen wie z. B. Blausäure (Zyklon B), Äthylenoxyd, chloriertes Naphthalin, p-Dichlorbenzol und Hexachloräthan.

Wegen des hohen Dampfdruckes dieser Mittel ist deren Wirkung zeitlich begrenzt.

Mottenschutzmittel mit Dauerwirkung müssen neben der abtötenden oder abschreckenden Wirkung für die Schädlinge die Eigenschaft des „Aufziehens“ auf das Gewebe besitzen. Die Entwicklung von Mottenschutzmitteln²⁾, die auf die Wolle aufziehen und diese hierdurch dauernd vor Keratin-Schädlingen schützen, begann mit der Entdeckung eines mottenechtmachenden Farbstoffes, das Martiusgelb (2,4-Dinitro- α -naphthol).

Eine hervorragende Stellung unter den Mottenschutzmitteln nehmen heutzutage die Sulfonamide³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾ ein.

Sulfonamide (s. Tab. 1)

Bekanntlich werden unsubstituierte Sulfonamide von der Formel $R\ SO_2NH_2$, wobei $R =$ Alkyl- bzw. Aryl, durch die Umsetzung von Sulfochloriden mit überschüssigem Ammoniak bzw. mit dem Komplex ($2\ NH_3 \cdot NH_4\ NO_3$) — erhalten durch das Einleiten von trockenem Ammoniak in Ammoniumnitrat bei 15° bis zur Verflüssigung des letzteren — oder durch das Erwärmen eines innigen Gemisches von Sulfochlorid mit überschüssigem Ammoniumcarbonat gewonnen.

Diese Umsetzungen führen unter Umständen zur Bildung eines Gemisches von Sulfonamid, Disulfimid und dem Ammoniumsalz des Disulfimids. Alkylsulfonamide bzw. Chloralkylsulfonamide zeichnen sich durch ihre Wasserlöslichkeit aus.

Die Herstellung von substituierten Sulfonamiden erfolgte nach dem folgenden Schema:

²⁾ H. STÖTTER, *Angew. Chem.* **59**, 145 (1947).

³⁾ H. LÜTTINGHAUS, *Am. Dyestuff Rep.* **37**, 57—62 (1948).

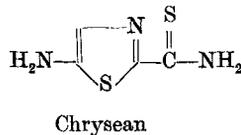
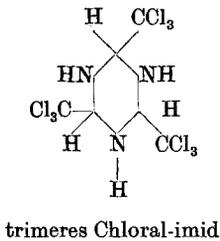
⁴⁾ K. MATSUI, *Chem. Abstr.* **51**, 10414f u. 16325b (1957); *Chem. Zbl.* **1958**, 8790 bis 8795.

⁵⁾ I. G. Farbenindustrie D.R.P. 506988 (1930); J. R. Geigy A.G., Schweizer P. 217159 (1940); *Engl. P.* 545452 (1942); *Farbenfabriken Bayer D.B.P.* 828458 (1952); 839278 (1952); 859236 (1952); 869136 (1953); 876932 (1953); 890883 (1953); 1049622 (1959); 1062238 (1959).

⁶⁾ H. BENTHER, *Prakt. Chem.* **9**, 137, 150 (1958); E. ZINKERNAGEL, *Melliand Textilber.* **1959**, 86.

Verfahren	Lösungsmittel	HCl-bindendes Mittel
1	Äther, Tetrahydrofuran, Benzol bzw. Chlorbenzol	Überschuß-Base
2	Äther, Tetrahydrofuran, Benzol bzw. Chlorbenzol	Pyridin bzw. Triäthylamin
3	Pyridin bzw. Triäthylamin	Pyridin bzw. Triäthylamin
4	Wasser	Na ₂ CO ₃
5	Schmelzverfahren	Überschuß-Base

Verfahren 1, 2 und 4 haben allgemeine Geltung bei aliphatischen, araliphatischen und aromatischen sowie heterocyclischen Aminen, mit starkem basischen Charakter, versagen jedoch im Falle von schwachen Basen z. B. Nitroanilinen, höher chlorierten Anilinen, Carbazol, Thialdin und den nur mangelhaft beschriebenen trimerem Chloral-imid und Chrysean:



Für die Herstellung von Aryl- bzw. Alkylsulfonamiden aus schwachen Basen eignet sich Verfahren 3. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bessere Ausbeuten mit Pyridin erzielt werden können als mit Triäthylamin.

Bei der Verwendung von Pyridin muß beachtet werden, daß das Pyridin keine höheren Homologe enthält und absolut wasserfrei ist, sonst findet keine Umsetzung statt.

Es wurde außerdem beobachtet, daß Kondensation in Gegenwart von Pyridin als HCl-bindendes Mittel, zur Bildung von tieffarbigem Nebenprodukten führt, was auf die Aufspaltung des Pyridin-Ringes und die Bildung von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zurückzuführen ist:

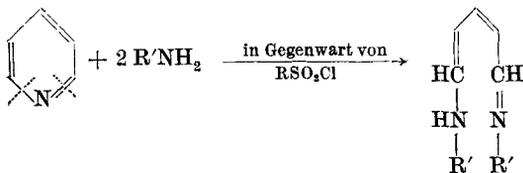
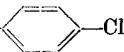
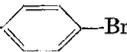
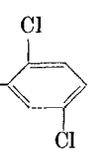
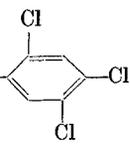
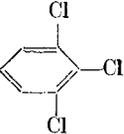
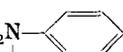
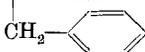


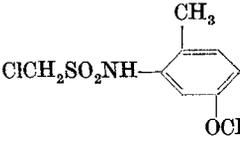
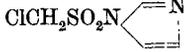
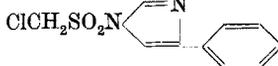
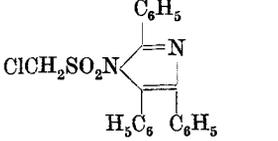
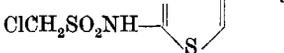
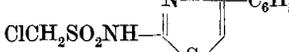
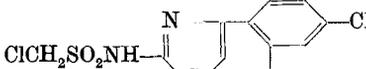
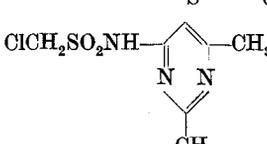
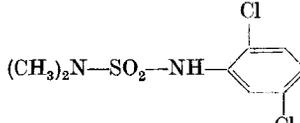
Tabelle I

RSO ₂ Cl (R)	Sulfonamid	Ver- fahren	umkrist. aus
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NH ₂	1	Äther
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NHC ₄ H ₉ -n	1	—
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NHC ₈ H ₁₃ -iso	1	—
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NH(CH ₂) ₁₇ CH ₃	1	Aceton + Leichtbenzin
ClCH ₂	[ClCH ₂ SO ₂ NH(CH ₂) ₃] ₂	1,2	Äthanol
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$	1,4	Äthanol + Wasser
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NH- 	1,4	CCl ₄
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NH- 	1,4	Wasser
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NH- 	1	schwach gel- bes visk. Öl
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NH- 	2,3	Äthanol + Wasser
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NH- 	3,5	Äthanol + Wasser
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ NH- 	3	Äthano + Wasser
ClCH ₂	ClCH ₂ SO ₂ N-  CH ₂ - 	1	Äthanol

(Fortsetzung)

Kristallform	Schmp.	Aus- beute %	Summenformel	Mol- Gew.	Analyse
farblose Prismen	78°	8,9	$\text{CH}_4\text{ClNO}_2\text{S}$	129,6	ber.: C 9,26; H 3,09; N 10,80; S 24,7 gef.: C 9,29; H 3,26; N 10,71; S 25,0
farbloses visk. Öl	Sdp.161°/ 8 mm	36,6	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ClNO}_2\text{S}$	185,7	ber.: C 32,34; H 6,53; N 7,54 gef.: C 32,82; H 6,55; N 7,80
farbloses visk. Öl	Sdp.168- 171°/8mm	24,4	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ClNO}_2\text{S}$	213,8	ber.: C 39,33; H 7,56; N 6,55 gef.: C 40,28; H 7,86; N 6,74
weiße Mikro- kristalle	74°	43,0	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{ClNO}_2\text{S}$	382,1	ber.: C 59,72; H 10,57; N 3,66; S 8,4 gef.: C 59,53; H 11,83; N 4,27; S 8,3
kleine Prismen	114—115°	51,0	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$	341,3	ber.: C 28,15; H 5,33; N 8,20; S 18,7 gef.: C 27,46; H 5,95; N 8,13; S 18,8
farblose Prismen	70°	3,8	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}$	254,6	ber.: N 5,50; S 12,5 gef.: N 5,49; S 12,8
gelbliche Prismen	75—78°	83,0	$\text{C}_7\text{H}_8\text{ClNO}_2\text{S}$	205,7	ber.: C 40,88; H 3,93; N 6,80; S 15,6 gef.: C 41,58; H 4,26; N 6,68; S 15,6
farblose Prismen	104—105°	45,8	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$	240,2	ber.: N 5,83; S 13,3 gef.: N 6,28; S 13,3
farblose Kristalle	Sdp.230- 235°/ 14 mm Schmp.48°	19,0	$\text{C}_7\text{H}_7\text{BrClNO}_2\text{S}$	284,6	ber.: N 4,92 gef.: N 4,85
farblose Prismen	110—112°	28,0	$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}$	274,6	ber.: C 30,62; H 2,22; N 5,09; S 11,6 gef.: C 30,82; H 2,56; N 4,93; S 11,8
dkl. braune Prismen	113°	45,3	$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{S}$	309,0	ber.: C 27,21; H 1,65; N 4,53; S 10,3 gef.: C 27,98; H 1,85; N 5,07; S 10,5
bräunliche Prismen	147°	24,5	$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{S}$	309,0	ber.: C 27,21; H 1,65; Cl 45,9; S 10,3 gef.: C 27,32; H 1,65; Cl 45,6; S 10,3
weiße Nadeln	128°	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2\text{S}$	295,8	ber.: C 56,84; H 4,78; N 4,74 gef.: C 56,32; H 4,36; N 5,79

Tabelle 1

RSO ₂ Cl (R)	Sulfonamid	Ver- fahren	umkrist. aus
ClCH ₂		1	n-Butanol
ClCH ₂		1	CCl ₄
ClCH ₂		1	Äther + Pe- trolläther
ClCH ₂		1	Dioxan + Wasser
ClCH ₂		1	n-Butanol
ClCH ₂		1	Xylol
ClCH ₂		1	Äthanol + Wasser
ClCH ₂		1	Methanol + Äther
(CH ₃) ₂ N		1	Äthanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHSO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2$	1	Wasser
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHSO}_2\text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	1	—

(Fortsetzung)

Kristallform	Schmp.	Ausbeute %	Summenformel	Mol-Gew.	Analyse
große farbl. Prismen	109°	—	$C_9H_{12}ClNO_3S$	249,7	ber.: C 43,28; H 4,85; N 5,69 gef.: C 43,93; H 4,71; N 5,35
weiße Rauten	63–64°	43,8	$C_4H_5ClN_2O_2S$	180,6	ber.: C 26,59; H 2,80; N 15,51 gef.: C 27,39; H 2,55; N 16,21
weiße Nadeln	81°	23,3	$C_{10}H_9ClN_2O_2S$	256,7	ber.: C 46,78; H 3,54; N 10,91 gef.: C 46,94; H 3,23; N 10,06
feine Nadeln	153–154°	27,7	$C_{22}H_{17}ClN_2O_2S$	408,9	ber.: N 6,85 gef.: N 6,99
feine Nadeln	183°	61,4	$C_5H_7ClN_2O_2S_2$	226,7	ber.: C 26,48; H 3,12; N 12,35 gef.: C 25,83; H 3,05; N 12,78
farblose Nadeln	165–166°	—	$C_{10}H_9ClN_2O_2S$	288,8	ber.: C 41,58; H 3,15; N 9,70 gef.: C 41,14; H 3,56; N 9,21
bräunliche Prismen	184–196°	56,2	$C_{10}H_7Cl_3N_2O_2S_2$	357,7	ber.: N 7,84 gef.: N 8,33
farblose Prismen	190–193°	80,3	$C_7H_{10}ClN_3O_2S$	299,7	ber.: C 36,06; H 6,07; S 10,7 gef.: C 35,70; H 5,77; S 10,5
farblose Prismen	120°	33,2	$C_8H_{10}Cl_2N_2O_2S$	269,2	ber.: Cl 26,3; N 10,40; S 11,9 gef.: Cl 26,2; N 10,30; S 11,5
weiße Kristalle	105–107°	—	$C_{10}H_{22}Cl_2N_2O_4S_2$	369,4	ber.: N 7,56 gef.: N 8,14
farbl. Öl	Sdp. 90–100°/1mm	57,5	$C_6H_{14}ClNO_2S$	199,7	ber.: N 7,01 gef.: N 7,25

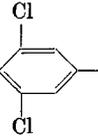
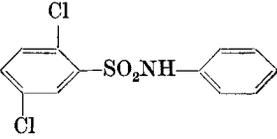
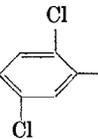
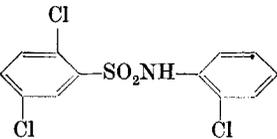
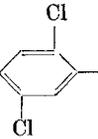
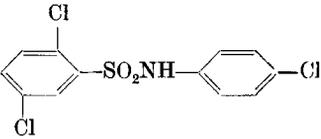
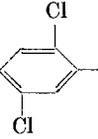
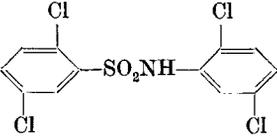
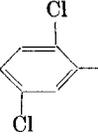
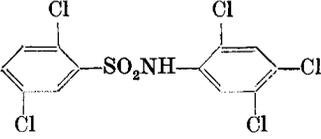
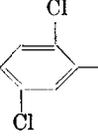
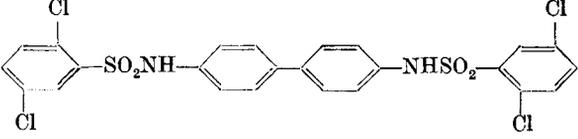
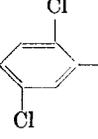
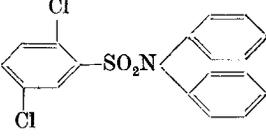
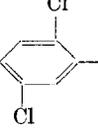
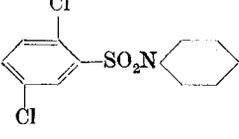
Tabelle 1

RSO ₂ Cl (R)	Sulfonamid	Ver- fahren	umkrist. aus
<chem>CC(Cl)C</chem>	<chem>CC(Cl)CS(=O)(=O)N1CCCCC1</chem>	1	—
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	<chem>Clc1ccc(Cl)cc1S(=O)(=O)N</chem>	1	Äthanol
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	<chem>Clc1ccc(Cl)cc1S(=O)(=O)NCCO</chem>	5	Äthanol + Wasser
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	<chem>Clc1ccc(Cl)cc1S(=O)(=O)NCCCl</chem>	5	Benzol + Leichtbenzin
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	$\left[\text{Clc1ccc(Cl)cc1S(=O)(=O)NCC} \right]_2$	5	Aceton + Benzol
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	$\left[\text{Clc1ccc(Cl)cc1S(=O)(=O)N(C)C} \right]_2$	5	Benzol + Leichtbenzin
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	<chem>Clc1ccc(Cl)cc1S(=O)(=O)N(C)C</chem>	5	—
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	<chem>Clc1ccc(Cl)cc1S(=O)(=O)NCC</chem>	5	Leichtbenzin
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	<chem>Clc1ccc(Cl)cc1S(=O)(=O)NCCO</chem>	5	Wasser

(Fortsetzung)

Kristallform	Schmp.	Ausbeute %	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
gelbl. visk. Öl	160°/24 mm	28,3	$C_7H_{14}ClNO_2S$	211,8	ber.: N 6,61 gef.: N 6,21
glänzende Schuppen	182—184°	36,6	$C_6H_5Cl_2NO_2S$	226,1	ber.: C 31,88; H 2,25; Cl 31,3; N 6,18 gef.: C 32,60; H 1,99; Cl 32,3; N 6,56
farblose Schuppen	123—125°	98,0	$C_8H_5Cl_2NO_3S$	270,2	ber.: C 35,56; H 3,36; N 5,18; S 11,8 gef.: C 35,67; H 3,36; N 5,42; S 11,0
gr. farbl. Prismen	75°	—	$C_8H_5Cl_3NO_2S$	288,6	ber.: Cl 36,8; N 4,85; S 11,1 gef.: Cl 35,2; N 4,86; S 10,9
farblose Prismen	191—193°	35,4	$C_{14}H_{12}Cl_4N_2O_4S_2$	478,3	ber.: N 5,85; S 13,4 gef.: N 6,07; S 13,2
farbl. Prism. m. bräunl. Schimmer	115°	54,3	$C_{18}H_{20}Cl_4N_2O_4S_2$	534,0	ber.: N 5,24 gef.: N 5,82
farbloser Öl	Sdp. 110-135°/1mm	—	$C_8H_5Cl_2NO_2S$	254,2	ber.: S 12,6 gef.: S 13,5
farblose Prismen	89—90°	58,8	$C_{10}H_{13}Cl_2NO_2S$	282,2	ber.: C 42,55; H 4,64; N 4,96; S 11,3 gef.: C 42,68; H 5,30; N 5,56; S 10,5
farblose Nadeln	76°	51,0	$C_{10}H_{13}Cl_2NO_4S$	314,2	ber.: N 4,45; S 10,2 gef.: N 4,92; S 9,7

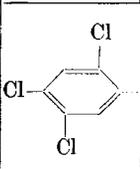
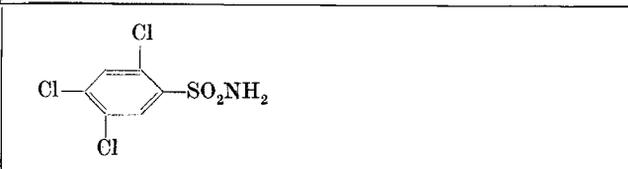
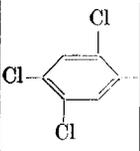
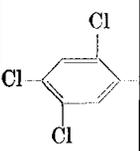
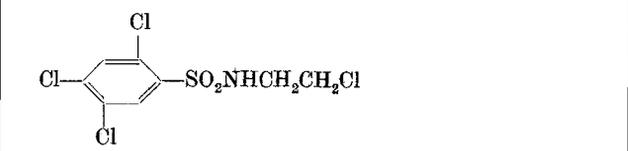
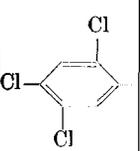
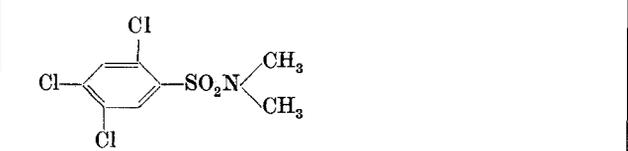
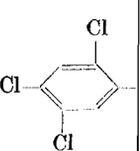
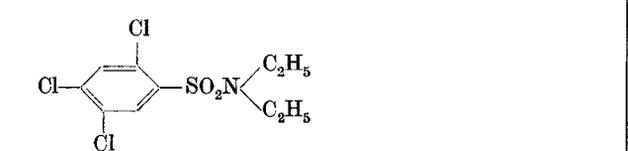
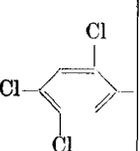
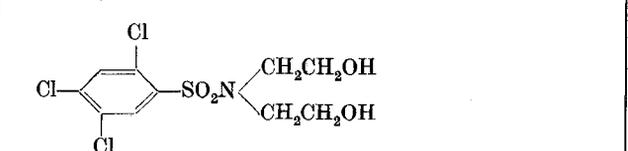
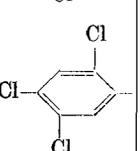
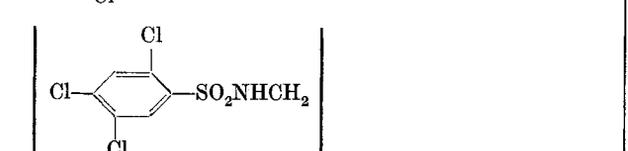
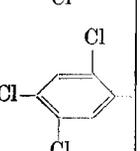
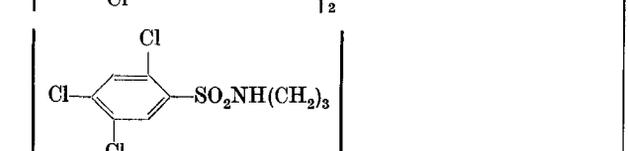
Tabelle 1

RSO ₂ Cl (R)	Sulfonamid	Ver- fahren	umkrist. aus
		5	Äthanol
		5	Benzol + Leichtbenzin
		5	Aceton + Leichtbenzin
		5	Wasser
		5	Aceton + Leichtbenzin
		5	Aceton
		5	Aceton + Leichtbenzin
		5	Äthanol

(Fortsetzung)

Kristallform	Schmp.	Ausbeute %	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
farbl. Prismen m. bräunlichem Schimmer	158—161°	82,7	$C_{12}H_6Cl_2NO_2S$	302,2	ber.: C 47,68; H 3,01; N 4,63; S 10,6 gef.: C 47,80; H 3,17; N 4,72; S 10,7
veilchenblaue statisch aufgeladene Schuppen	154—155°	88,2	$C_{12}H_6Cl_3NO_2S$	336,7	ber.: N 4,15 gef.: N 4,53
stat. aufgelad. gaue Prismen	148—149°	9,5	$C_{12}H_6Cl_3NO_2S$	336,7	ber.: C 42,92; H 2,11; N 4,17; S 9,5 gef.: C 42,83; H 2,50; N 4,92; S 9,4
farblose Prismen	220°	5,4	$C_{12}H_7Cl_4NO_2S$	371,1	ber.: N 3,77; S 8,6 gef.: N 3,57; S 9,2
farbl. Prismen m. bläul. Schimmer	134—136°	71,6	$C_{12}H_6Cl_5NO_2S$	405,6	ber.: C 35,52; H 1,50; N 3,45; S 7,9 gef.: C 36,07; H 2,03; N 3,77; S 7,8
farblose Prismen	222°	99,9	$C_{24}H_{16}Cl_4N_2O_4S_2$	602,4	ber.: S 10,6 gef.: S 9,6
farblose Prismen	110—111°	57,3	$C_{18}H_{13}Cl_2NO_2S$	378,3	ber.: Cl 18,7; S 8,4 gef.: Cl 19,0; S 8,4
glänzende Blättchen	104°	57,1	$C_{11}H_{13}Cl_2NO_2S$	293,2	ber.: C 45,05; H 4,46; N 4,77; S 10,0 gef.: C 44,79; H 4,56; N 4,79; S 10,2

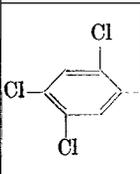
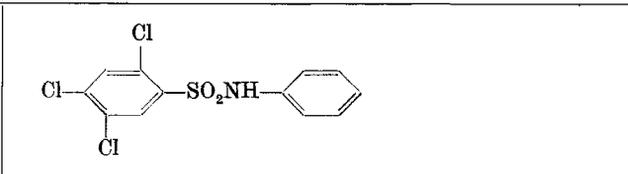
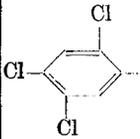
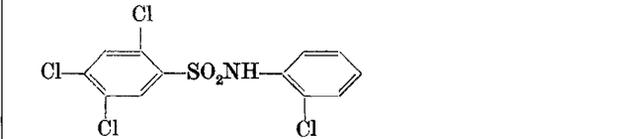
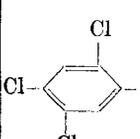
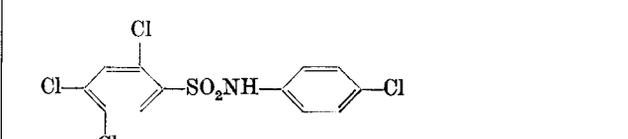
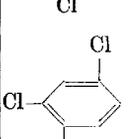
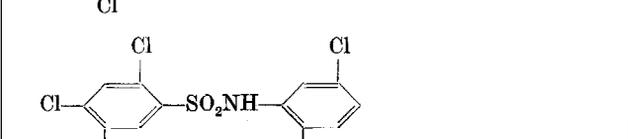
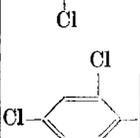
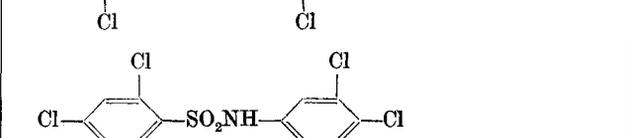
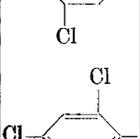
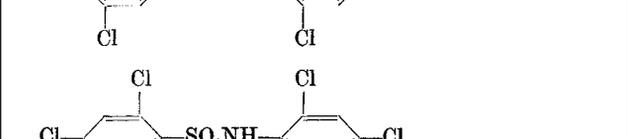
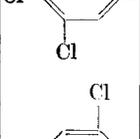
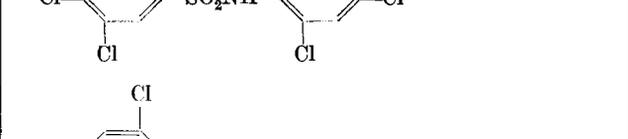
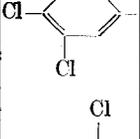
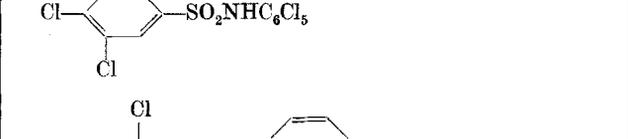
Tabelle 1

RSO ₂ Cl (R)	Sulfonamid	Ver- fahren	umkrist. aus
		1	Äthanol
		5	Wasser
		5	Äthanol
		5	Aceton + Wasser
		5	Leichtbenzin
		5	Äthanol
		5	Dioxan
		5	Äthylcello- solve + Was- ser

(Fortsetzung)

Kristallform	Schmp.	Ausbeute %	Summenformel	Mol-Gew.	Analyse
feine glänzende Blättchen	199°	72,3	$C_8H_4Cl_3NO_2S$	260,6	ber.: C 27,66; H 1,53; Cl 40,8; N 5,37 gef.: C 27,97; H 1,73; Cl 40,3; N 5,38
farbl. glänz. Schuppen	129—131°	67,2	$C_8H_8Cl_3NO_3S$	304,6	ber.: Cl 34,9; N 4,59; S 10,5 gef.: Cl 35,1; N 4,54; S 9,7
farblose Prismen	151—152°	72,2	$C_8H_7Cl_4NO_2S$	323,1	ber.: C 29,74; H 2,19; N 4,33; S 9,1 gef.: C 30,52; H 2,53; N 4,52; S 9,8
farblose Prismen	94—95°	63,0	$C_8H_8Cl_3NO_2S$	288,6	ber.: N 4,85; gef.: N 4,27
farblose Prismen	82—84°	59,5	$C_{10}H_{12}Cl_3NO_2S$	316,7	ber.: N 4,42; S 10,1 gef.: N 4,88; S 10,1
feine filzige Nadeln	112—116° 161—163°	20,6	$C_{10}H_{12}Cl_3NO_4S$	348,7	ber.: N 4,01; S 9,2 gef.: N 4,53; S 8,8
farblose Prismen	232—233°	17,3	$C_{14}H_{10}Cl_6N_2O_4S$	547,2	ber.: N 5,11; S 11,7 gef.: N 5,12; S 11,1
bräunl. Mikrokristall.	174° (Zers.)	21,9	$C_{18}H_{18}Cl_6N_2O_4S$	603,3	ber.: Cl 35,2; N 4,64; S 10,6 gef.: Cl 34,6; N 4,81; S 9,8

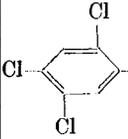
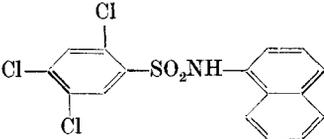
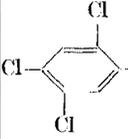
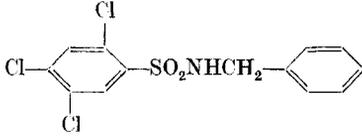
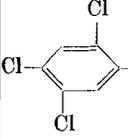
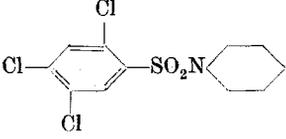
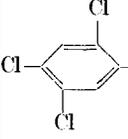
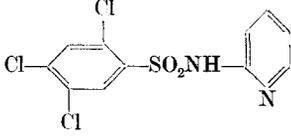
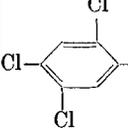
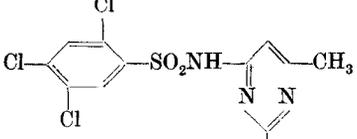
Tabelle 1

RSO ₂ Cl (R)	Sulfonamid	Ver- fahren	umkrist. aus
		5	Äthanol
		5	Wasser
		5	Wasser
		5	Aceton + Wasser
		5	CCl ₄ + Leichtbenzin
		5	Aceton + Leichtbenzin
		5	Aceton
		5	Äthanol

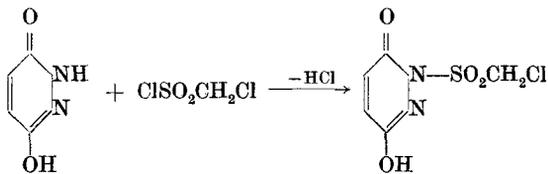
(Fortsetzung)

Kristallform	Schmp.	Aus- beute %	Summenformel	Mol- Gew.	Analyse
tbl. Prismen m. bräunl. Schimmer	153–155°	81,5	$C_{12}H_8Cl_3NO_2S$	336,7	ber.: C 42,79; H 2,40; N 4,15; S 9,5 gef.: C 43,74; H 2,57; N 4,62; S 9,4
farblose Schuppen	241–255°	37,1	$C_{12}H_7Cl_4NO_2S$	371,1	ber.: N 3,77; S 8,6 gef.: N 3,91; S 7,8
farblose Schuppen	330–345° (Zers.)	—	$C_{12}H_7Cl_4NO_2S$	371,1	ber.: N 3,77; S 8,5 gef.: N 3,87; S 7,9
farblose Prismen	131°	—	$C_{12}H_6Cl_5NO_2S$	405,6	ber.: N 3,45; S 7,9 gef.: N 3,76; S 7,9
hellgraue Rosetten	132–133°	73,0	$C_{12}H_5Cl_6NO_2S$	440,0	ber.: C 32,75; H 1,15; N 3,15; S 7,3 gef.: C 33,34; H 1,76; N 3,28; S 7,0
dkl. violette Prismen	185°	—	$C_{12}H_5Cl_6NO_2S$	440,0	ber.: C 28,31; H 1,73; Cl 55,7; N 2,75 S 6,3 gef.: C 28,51; H 0,58; Cl 54,6; N 2,92; S 6,0
graue Prismen	208–210°	—	$C_{12}H_3Cl_8NO_2S$	508,9	ber.: Cl 55,7; N 2,75; S 6,3 gef.: Cl 54,6; N 2,87; S 5,8
grünl. gelb. Pulver	152°	28,3	$C_{18}H_{12}Cl_3NO_2S$	412,8	ber.: N 3,39; S 7,7 gef.: N 4,05; S 7,0

Tabelle 1

RSO ₂ Cl (R)	Sulfonamid	Ver- fahren	umkrist. aus
		5	Äthanol
		5	Äthanol
		5	Äthanol
		5	Dimethyl- formamid
		5	Methanol + Wasser

Verfahren 4 zeichnet sich durch seine Einfachheit aus. Die Base wird in wäßriger Soda-Lösung gelöst bzw. suspendiert und bei 0° mit der berechneten Menge Sulfochlorid tropfenweise versetzt:

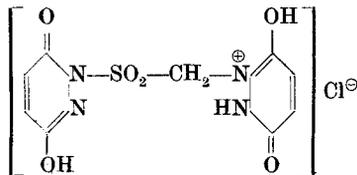


(Fortsetzung)

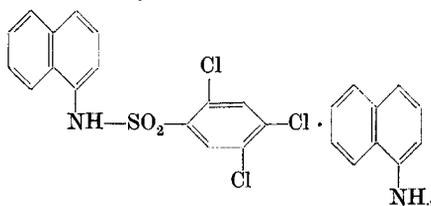
Kristallform	Schmp.	Ausbeute %	Summenformel	Mol-Gew.	Analyse
hellbraune Kristalle	176°	—	$C_{16}H_{10}Cl_3NO_2S$ $C_{10}H_9N$	529,9	ber.: N 5,28; S 6,1 gef.: N 5,73; S 6,9
farblose Blättchen	141°	98,5	$C_{13}H_{10}Cl_3NO_2S$	350,7	ber.: C 44,51; H 2,88; N 3,99; S 9,1 gef.: C 44,07; H 2,98; N 4,19; S 9,2
tbl. Prismen m. bräunl. Schimmer	108—109°	57,1	$C_{11}H_{12}Cl_3NO_2S$	328,7	ber.: N 4,25; S 9,7 gef.: N 4,34; S 9,5
farblose Prismen	273°	64,2	$C_{11}H_7Cl_3N_2O_2S$	337,7	ber.: C 39,11; H 2,10; N 8,29; S 9,5 gef.: C 39,10; H 2,17; N 8,22; S 9,4
gelbliche Rosetten	143° (unscharf)	54,5	$C_{13}H_{10}Cl_3N_3O_2S$	366,7	ber.: S 8,7 gef.: S 8,8

Maleinsäure-hydrazid

Bei der Anwesenheit von überschüssigem Maleinsäurehydrazid und bei Zimmertemperatur entstand ein Quaternär-Ammonium-Salz von der vermutlichen Formel:

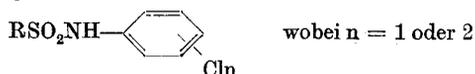


Eine Komplex-Verbindung von der Formel:



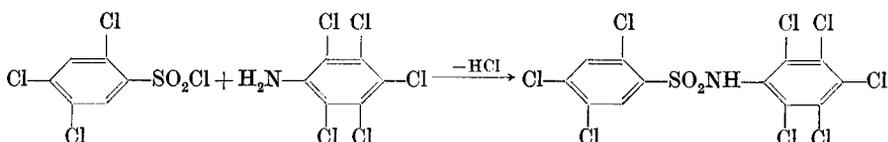
wurde durch die Umsetzung von α -Naphthylamin mit Trichlorbenzolsulfochlorid erhalten (Tab. 1).

Sulfonsäure-arylamide von der Formel:



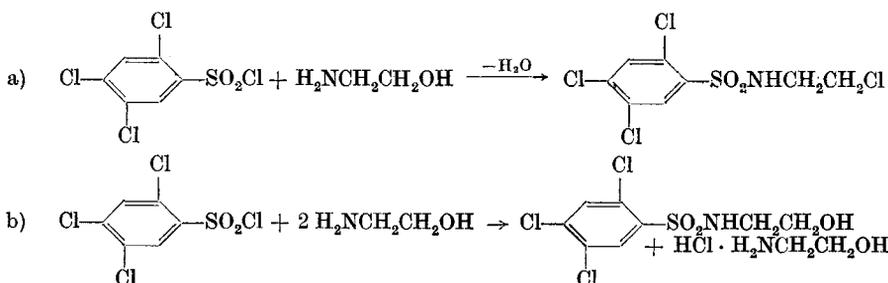
können nach diesem Verfahren hergestellt werden, jedoch scheitert diese Methode bei höher chlorierten Anilinen und bei schwach basischen Aminen. Für die Herstellung von aliphatischen und aromatischen Alkyl-, Chloralkyl- bzw. Aryl-sulfonamiden wurde eine einfache und elegante Methode gefunden (Verfahren 5), die darin besteht das Sulfochlorid mit überschüssiger Base zusammenschmelzen.

Schwer zugängliche Arylsulfonsäure-arylamide konnten nach diesem Verfahren leicht hergestellt werden:



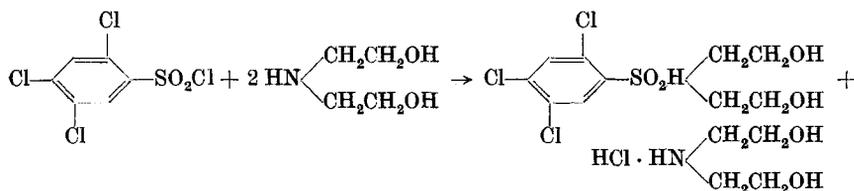
Bemerkenswert ist die Tatsache, daß beim Schmelzen von chlorierten Benzol sulfochloriden mit höher chlorierten Anilinen außer dem Sulfonamid geringe Mengen eines violetten Farbstoffes entstehen.

Das Zusammenschmelzen von 2,4,5-Trichlorbenzolsulfochlorid mit Äthanolamin⁷⁾ führt je nach den Reaktionsbedingungen zu den folgenden Produkten:

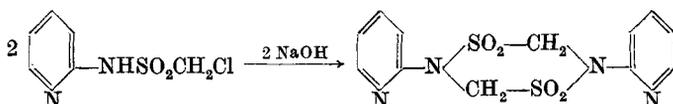


⁷⁾ Vgl. K. H. SLOTTA u. R. BEHNISCH, J. prakt. Chem. [2] **135**, 230 (1932).

Das durch Erhitzen von 2,4,5-Trichlorbenzolsulfochlorid mit überschüssigem Diäthanolamin gewonnene Sulfonamid existiert in 2 Formen: die erste vom Schmp. 112–116°, während die zweite Form bei 161–163° schmilzt:



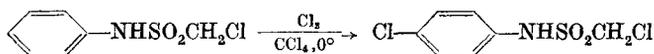
Sulfonamide von der Formel $\text{RSO}_2\text{NHR}'$ zeigen saure Eigenschaften. Sie lösen sich in Laugen – aber nicht in Carbonaten – unter Bildung von wasserlöslichen Salzen. Alkylsulfonamide bzw. Aralkylsulfonamide sind im allgemeinen besser löslich in wäßrigen Laugen als Arylsulfonamide. Sulfonamide die sich von α -Chloräthylsulfonsäure ableiten, schmelzen im allgemeinen niedriger als die entsprechenden Chlormethylsulfonamide. In Gegenwart von Laugen zersetzen sich Alkylsulfonanilide langsam. Ein Geruch von Aryl-isocyanid macht sich bemerkbar. Das Chloratom in α -Chloralkylsulfonamiden ist fest gebunden und reagiert nur in seltenen Fällen¹⁾:



Während Chlor in β -Stellung zur Sulfon-Gruppe reaktionsfreudig ist:



Es gelang uns Kern-Chlorierung von Sulfonaniliden vorzunehmen:

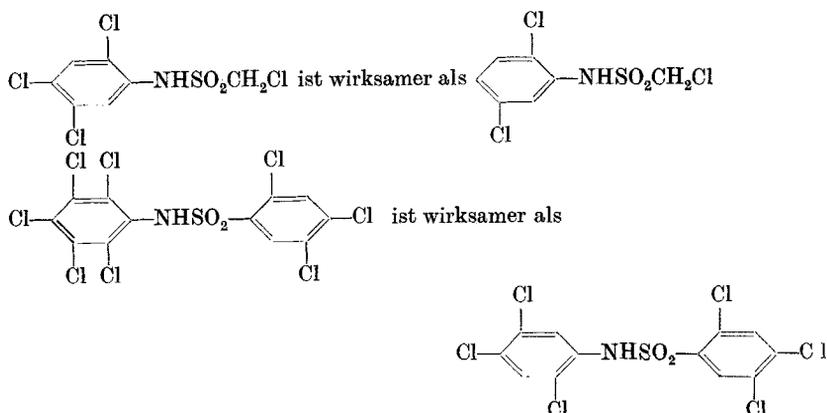


Die Einführung von Chlor erfolgt in Gegenwart von ZnO oder FeCl_3 ⁸⁾ als Katalysator. Chlor im Sulfonamid-Molekül scheint eine entscheidende Rolle zu spielen⁹⁾, die Mottenschutz-Wirkung sowie die Phytotoxizität

⁸⁾ Farbenfabriken Bayer, D.B.P. 1049622 (1959).

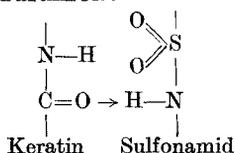
⁹⁾ H. MARTIN, *Chimia* **12**, 191–216 (1958); *Textilrundschaу* (St. Gallen) **13**, 571 (1958).

nehmen mit zunehmender Zahl der Chloratome zu:

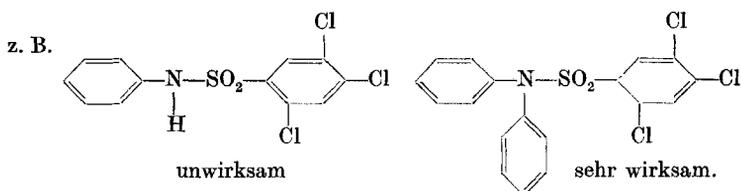


Chlor in p-Stellung des Benzol-Kernes der Sulfonamide ist wirksamer als in o- oder m-Stellung. Unsymmetrie begünstigt die Wirksamkeit, z. B. Chlormethylsulfon-2,4,5-trichloranilid ist bedeutend wirksamer als das entsprechende 2,4,6-Derivat. Entscheidend für die Toxizität ist die Anwesenheit von Chlor im Sulfonsäure-Rest und nicht im Amin-Rest.

Das Aufziehvermögen der Sulfonamide auf die Wollfasern ist vor allem auf die Anhäufung der Chloratome im Molekül, was eine Erhöhung der Polarität zur Folge hat, ferner bei aktiv-wasserstoffhaltigen Sulfonamiden auf die Bildung von Wasserstoff-Brücken zwischen dem Wasserstoff-Atom, enthalten in der Sulfonamid-Gruppe des Mottenschutzmittels und dem Sauerstoff-Atom, enthalten in der Peptid-Bindung der Keratin-Kette, zurückzuführen:

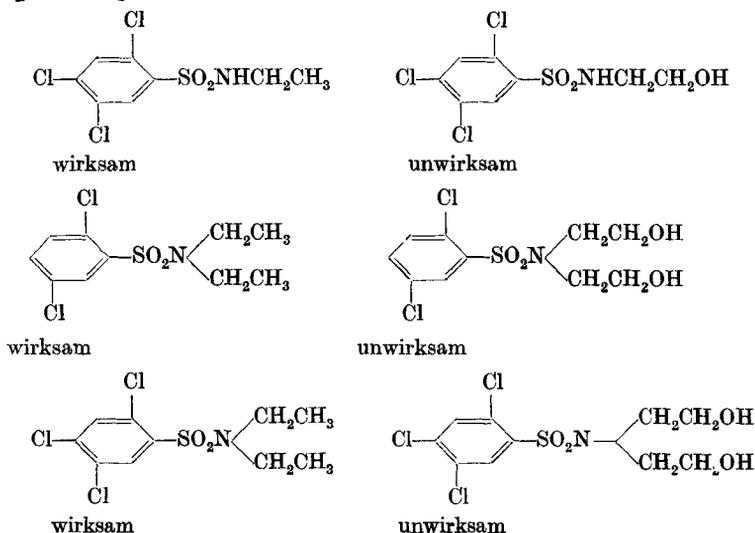


Ferner wird die Wirksamkeit mit zunehmender Zahl der aromatischen Kerne im Sulfonamid-Molekül verstärkt:

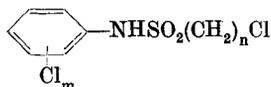


Bei den Arylsulfon-alkylamiden wurde festgestellt, daß die Einführung der OH-Gruppe in den Alkyl-Rest des Sulfonamids eine Herabsetzung der Mottenschutzwirkung zur Folge hatte, wie die folgenden

Beispiele zeigen :



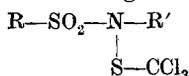
Von der Firma Geigy wurde kürzlich die Verwendung von Chlor-methylsulfon-3,5-dichloranilid zur Bekämpfung des Kartoffelkäfers (*Leptinotarsa decemlineata*) und dessen Entwicklungsstadien empfohlen¹⁰). Ferner schlugen die Farbenfabriken Bayer A.G. die Verwendung von Sulfonamiden von der Formel:



worin m eine Zahl von 2 bis 4 und n 1 oder 2 bedeutet, zum Schutze von Materialien gegen Termitenfraß, vor¹¹).

Die im Rahmen dieser Arbeiten hergestellten Sulfonamide besitzen zum Teil bakterizide und fungizide Eigenschaften (s. Tab. 3). Ferner zeigen α -Chloralkylsulfonamide mit Chlor im Benzol-Kern selektive herbizide Wirkung gegen Dikotyledonen.

In Gegenwart von wäßrigen Laugen reagieren Sulfonamide, die aktiven Wasserstoff enthalten, bereitwillig, mit Perchlormethylmercaptan unter Bildung von Verbindungen von der allgemeinen Formel:



die sich durch hervorragende fungizide Eigenschaften auszeichnen¹²).

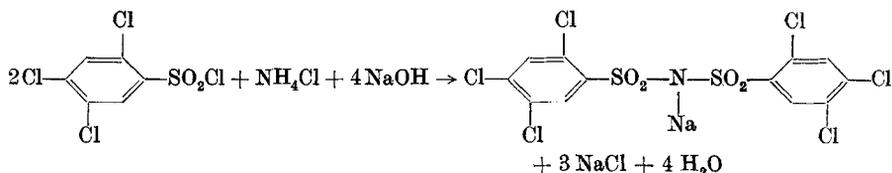
¹⁰ J. R. Geigy A.G., D.B.P. 972 737 (1957).

¹¹ Farbenfabriken Bayer, D.A.S. 1077 475 (1960).

¹² R. WAEFFLER u. a., *Experientia* (Basel) **11**, 265 (1955); J. R. Geigy A.G., *Engl. P.* 749543 (1956); E. R. ERBACH, *Dissert. Bonn* (1959).

Disulfimide

Von den Sulfonsäure-Derivaten weisen einige Disulfimide Mottenschutzwirkung auf:

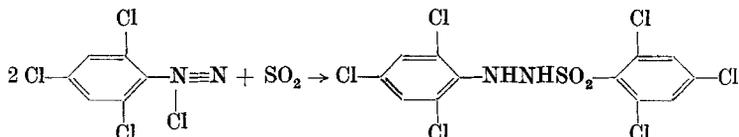


Disulfimide sind starke Säuren und eignen sich unter anderem zur Identifizierung von Aminen¹³⁾.

Sulfonsäure-hydrazide (s. Tab. 2)

Werden durch die Umsetzung von Alkyl- bzw. Arylsulfochloriden mit 100proz. Hydrazin-hydrat bzw. substituierten Hydrazinen in der Kälte erhalten.

Durch die Einwirkung von SO_2 auf Trichlorphenyldiazoniumchloride gelang es, die entsprechenden Trichlorbenzolsulfonsäure-trichlor-phenylhydrazide herzustellen¹⁴⁾:



Versuche, Pentachloranilin in das entsprechende Hydrazid überzuführen, verliefen negativ.

2,4,5-Trichlorbenzolsulfonsäure-hydrazid ist dimorph: die labile Form schmilzt bei 127° und verwandelt sich durch weiteres Umkristallisieren aus n-Butanol in die stabile Form vom Schmp. 184°C (u. Zers.).

Sulfonsäure-hydrazide sind thermischen Einflüssen gegenüber nicht sehr beständig und schmelzen unter Stickstoff-Entwicklung. In den orientierenden Versuchen zeigten einige Sulfonsäure-hydrazide dauerhafte Mottenschutzwirkung (s. Tab. 4).

Vorprüfung auf Mottenschutzwirkung (s. Tab. 3 und 4)

Wollene Güter gelten als mottenfest, wenn die dem Mottenfraß ausgesetzten Muster einen Gewichtsverlust von höchstens 12% des Gewichtsverlustes einer unbehandelten Probe vorzuweisen haben. Die wollenen

¹³⁾ F. RUNGE u. F. PFEIFFER, Chem. Ber. **90**, 1757 (1957).

¹⁴⁾ Vgl. G. DITTMAR, Dissert. Marburg (1949).

Muster wurden mit einer Lösung des Wirkstoffes bei 70° eine Stunde behandelt und anschließend 3mal gewaschen.

Die Einsatzmenge betrug 5% des Wollgewichtes. Als Köder wurde Pferde-Kot verwendet. Die Prüfung erfolgte bei 26° ± 2° und dauerte 14 Tage.

Beschreibung der Versuche

I. Amine

I. 1. Aromatische Amine

I. 1.1. 2,4,5-Trichloranilin: In einem 4-Literkolben wurden 1970 cm³ Methanol und 100 g 2,4,5-Trichlornitrobenzol vorgelegt, zum Sieden gebracht, wobei jedoch keine vollständige Lösung eintrat. Zu dieser Suspension wurden unter ständigem Rühren 50 cm³ konz. HCl und portionenweise 85 g (5mal zu je 17 g) Eisenspäne gegeben. Danach wurden 150 cm³ konz. HCl eingetropt. Nach 4stündigem Kochen wurden abermals 30 cm³ konz. HCl zugefügt und weitere 4 Stunden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 30 cm³ konz. HCl wurde 8 Stunden gekocht, das Methanol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Das trockene Produkt wurde aus Leichtbenzin umkristallisiert. Schmp. 95–96°. Ausbeute 67 g (78% d. Th.).

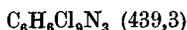
I. 1.2. Pentachloranilin aus 2,4,5-Trichlornitrobenzol

I. 1.2.1. Chlorierung: In einem 1-Liter-3-Halskolben versehen mit Rührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr wurden 226,5 g (1 Mol) 2,4,5-Trichlornitrobenzol, 1,2 g Jod und 500 g Chlorsulfonsäure vorgelegt, dann wurde bei 65° chloriert bis eine Gewichtszunahme von 71 g erreicht wurde (7 Stunden). Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen, abfiltriert, neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ. Das aus CS₂ umkristallisierte Produkt schmolz bei 152–158°.

I. 1.2.2. Reduktion: Erfolgte wie vorher beschrieben. Ausbeute 75% d. Th. Nach dem Umkristallisieren aus CCl₄ schmolz das Amin bei 232–234°.

I. 2. Heterocyclische Amine

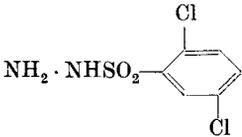
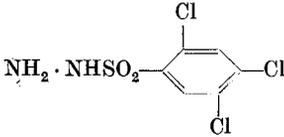
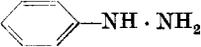
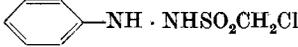
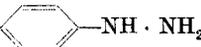
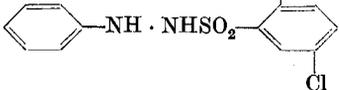
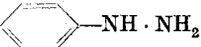
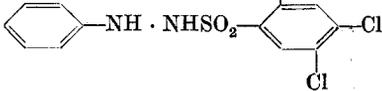
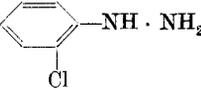
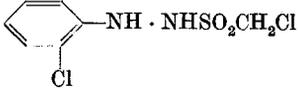
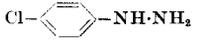
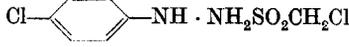
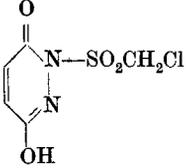
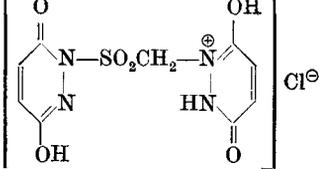
I. 2.1. Trimeres Chloral-imid¹⁵⁾: 147,5 g (1 Mol) Chloral und 77,1 g (1 Mol) Ammonium-acetat wurden langsam in einer Porzellanschale auf offener Flamme zum Sieden gebracht. Nach 10minütigem Kochen wurde die inzwischen hellbräunlich gewordene Schmelze auf 500 g Eis gegossen. Die anfänglich gelbe zähe Masse wurde nach einigen Stunden Stehen fest. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wurde das Produkt aus Äthanol umkristallisiert. Feine Nadeln vom Schmp. 145–148° (u. Trübung). Ausbeute 5% d. Th.



ber.: C 16,41; H 1,38; Cl 72,6; N 9,56;
gef.: C 17,30; H 1,78; Cl 73,8; N 10,05.

Durch 10minütigem Kochen des obigen Präparates mit der 10fachen Menge Pyridin und anschließendes Gießen auf Eis, wurde eine isomere Form erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol + Wasser bei 94–95° schmolz. Feine Nadeln.

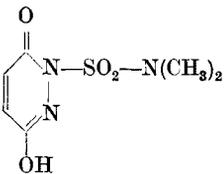
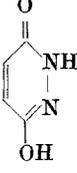
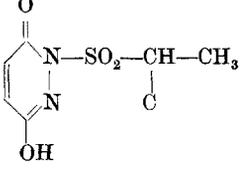
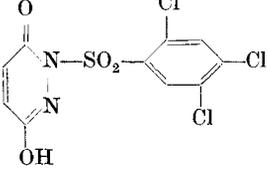
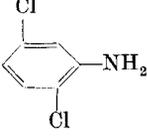
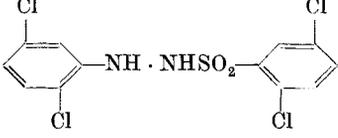
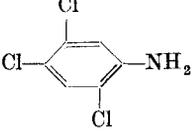
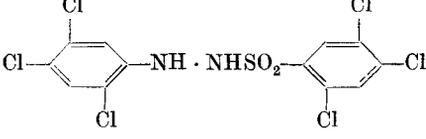
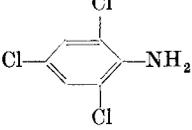
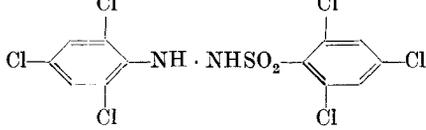
¹⁵⁾ Vgl. R. SCHIFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 167 (1877); G. **21**, I, 492; vgl. A. PINNER u. FR. FUCHS, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1068 (1877).

Base	Sulfonsäure-hydrazid	umkrist. aus
$\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$		n-Butanol
$\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$		1 · n-Butanol 2 · n-Butanol
		Benzol + Benzin
		Wasser
		Äthanol + Wasser
		CCl_4
		Benzol + Petroläther
		Wasser
		Wasser

(Fortsetzung)

Kristallform	Schmp.	Ausbeute %	Summenformel	Mol. Gew.	Analyse
farblose Prismen	112°	87,1	$C_6H_6Cl_2N_2O_2S$	241,1	ber.: N 11,61; S 13,2 gef.: N 11,61; S 12,8
farblose Prismen	127 bzw. 184° (Zers.)	72,9	$C_6H_5Cl_3N_2O_2S$	275,6	ber.: Cl 38,6; N 10,15; S 11,6 gef.: Cl 38,4; N 10,15; S 11,2
farblose Prismen	107,5° (Zers.)	23,6	$C_7H_9ClN_2O_2S$	220,7	ber.: N 12,69 gef.: N 13,15
farbl. Prismen m. br. Schimmer	180—181°	28,3	$C_{12}H_{10}Cl_2N_2O_2S$	317,2	ber.: N 8,82; S 10,1 gef.: N 9,46; S 9,9
bräunliche Schuppen	191°	63,8	$C_{12}H_9Cl_3N_2O_2S$	351,7	ber.: N 7,96; S 9,1 gef.: N 8,21; S 9,2
f. seidg. glänzd. Nadeln	101—102°	11,5	$C_7H_8Cl_2N_2O_2S$	255,2	ber.: C 32,95; H 3,17; N 10,98 gef.: C 31,96; H 2,83; N 11,80
schw. viol. gefärbte Blättchen	117° (Zers.)	28,6	$C_7H_8Cl_2N_2O_2S$	255,2	ber.: C 32,95; H 3,17; N 10,98 gef.: C 31,78; H 3,73; N 11,37
farblose Prismen	145—146°	33,3	$C_5H_5ClN_2O_4S$	224,7	ber.: N 12,46; S 14,2 gef.: N 12,47; S 14,2
farblose Prismen	195—196°	44,5	$C_9H_9ClN_4O_6S$	336,8	ber.: N 16,62; S 9,5 gef.: N 15,61; S 9,7

Tabelle 2

Base	Sulfonsäure-hydrazid	umkrist. aus
		Wasser
		Wasser
		Aceton + Wasser
		Methanol + Leichtbenzin
		Benzol + Methanol
		Methanol

 $C_6H_6Cl_3N_3$ (439,1)

ber.: C 16,41; H 1,38; Cl 72,6; N 9,56;

gef.: C 16,44; H 1,12; Cl 73,4; N 9,59.

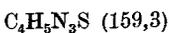
I. 2.2. Chrysean¹⁶): 528 g (8 Mol) Cyankali wurden in einem 1-Literkolben mit 160 cm³ Wasser übergossen und nun wurde bei Raumtemperatur und unter Rühren H₂S

¹⁶) Vgl. O. WALLACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 952 (1874).

(Fortsetzung)

Kristall-Form	Schmp.	Aus- beute %	Summenformel	Mol- Gew.	Analyse
farblose Prismen	164°	—	$C_6H_9N_3O_4S$	219,3	ber.: N 19,11 gef.: N 19,03
farblose Prismen	104°	58,3	$C_8H_7ClN_2O_4S$	238,7	ber.: N 11,73; S 13,4 gef.: N 10,58; S 12,4
farblose Prismen	194—206°	49,1	$C_{10}H_5Cl_3N_2O_4S$	355,6	ber.: N 7,87; S 9,0 gef.: N 6,33; S 9,2
cremfarb. Nädelchen	126° (Zers.)	70,5	$C_{12}H_8Cl_4N_2O_2S$	386,1	ber.: C 37,32; H 2,09; N 7,25; S 8,3 gef.: C 37,31; H 1,97; N 7,42; S 8,5
hellorange Prismen	154°	70,0	$C_{12}H_6Cl_6N_2O_2S$	455,0	ber.: N 6,15; S 7,1 gef.: N 6,25; S 6,6
gelbliche Prismen	120—122°	33,5	$C_{12}H_6Cl_6N_2O_2S$	455,0	ber.: C 31,67; H 1,34; N 6,15; S 7,1 gef.: C 32,72; H 1,39; N 6,33; S 7,4

eingeleitet. Nach 2 Stunden wurde die anfänglich farblose Paste gelb. Die Gewichtszunahme betrug nach 36stündigem Einleiten von H_2S 145 g. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol + Wasser umkristallisiert. Ausbeute 12 g. Goldene Schuppen die bei 204° (Zers.) schmolzen.



ber.: C 30,13; H 3,20; N 26,42; S 40,2;
gef.: C 31,42; H 3,27; N 25,29; S 40,8.

Tabelle 3

Biologische Eigenschaften der Sulfonamide

— keine Wirkung + wirksam ++ sehr wirksam

Formel	Bakterizid	Fungizid	Herbizid	Mottenschutz
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$	—	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHSO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	—	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	—	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{SCCl}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	—	+	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$	—	+	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$	—	+	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{SCCl}_3)-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$	—	+	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	—	+	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{SCCl}_3)-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	—	++	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)$	—	—	—	—

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Formel	Bakterizid	Fungizid	Herbizid	Mottenschutz
<chem>ClCH2SO2NH-c1ccc(Cl)cc1</chem>		+	+	
<chem>ClCH2SO2NH-c1ccc(Cl)cc1</chem>		+	+	
<chem>ClCH2SO2NH-c1ccc(Cl)cc1</chem>	+	+	+	-
<chem>ClCH2SO2N(c1ccc(Cl)cc1)SCCl3</chem>	++	++		
<chem>ClCH2SO2NH-c1cc(Cl)cc(Cl)c1</chem>		++	++	+
<chem>ClCH2SO2N(c1cc(Cl)cc(Cl)c1)SCCl3</chem>	++	++	-	
<chem>ClCH2SO2NH-c1cc(Cl)cc(Cl)c1</chem>	++	++	++	++
<chem>ClCH2SO2NH-c1cc(Cl)cc(Cl)c1</chem>	+	-	+	++
<chem>ClCH2SO2NH-c1cc(Cl)cc(Cl)c1</chem>			++	++
<chem>ClCH2SO2NH-c1ccc2ccccc12</chem>		+		

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Formel	Bakterizid	Fungizid	Herbizid	Mottenschutz
<chem>ClCH2SO2NH-C1=CC=C2C=CC=C12</chem>		+		
<chem>ClCH2SO2NH-C1=CC=NC=C1</chem>		—	—	
<chem>ClCH2SO2N-C1CCNCC1</chem>				—
<chem>ClCH2SO2N-C1CCNCC1</chem>		++		
<chem>ClCH2SO2N-C1CCOCC1</chem>				—
<chem>ClCH2SO2N-C1=CC=NC=C1</chem>	—	+		
<chem>ClCH2SO2NH-C(=S)N(C)C</chem>	++	++	—	—
<chem>ClCH2SO2NH-C(=S)N(C)C1=CC=CC=C1</chem>				—
<chem>ClCH2SO2NH-C(=S)N(C)C1=CC=C(Cl)C=C1</chem>	++	+	—	++
<chem>ClCH2SO2NH-C1CCNCC1</chem>				—
<chem>ClCH(Cl)SO2N(C)C</chem>	—	—		—
<chem>ClCH(Cl)SO2NHCH2CH2NHSO2CH(Cl)CH3</chem>	—	—		—
<chem>ClCH(Cl)SO2NH-C1=CC=C(C=C1)-C2=CC=C(C=C2)NHSO2CH(Cl)CH3</chem>	—	—		—

Tabelle 3 (Fortsetzung)

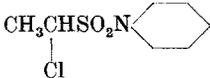
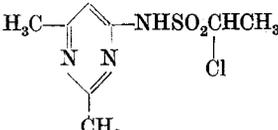
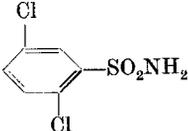
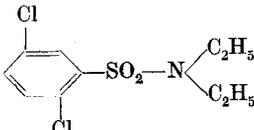
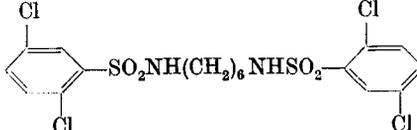
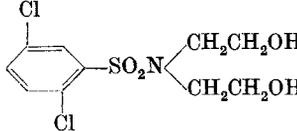
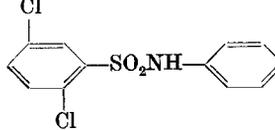
Formel	Bakterizid	Fungizid	Herbizid	Mottenschutz
 <chem>ClCC(=O)NS1CCCC1</chem>	-	+	-	-
 <chem>CC1=CN(C)C(=N1)NS(=O)(=O)CCCl</chem>	-	-	-	-
 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1NS(=O)(=O)N</chem>	-	-	-	-
 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1NS(=O)(=O)N(CC)CC</chem>	-	-	-	+
 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1NS(=O)(=O)NCCN(S(=O)(=O)c2cc(Cl)ccc2Cl)</chem>	-	-	-	-
 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1NS(=O)(=O)N(CCC)N(S(=O)(=O)c2cc(Cl)ccc2Cl)</chem>	-	-	-	-
 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1NS(=O)(=O)N(CCOC)CCOC</chem>	-	-	-	-
 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1NS(=O)(=O)Nc2ccccc2</chem>	-	-	-	-

Tabelle 3 (Fortsetzung)

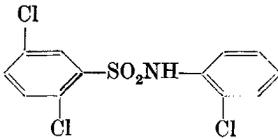
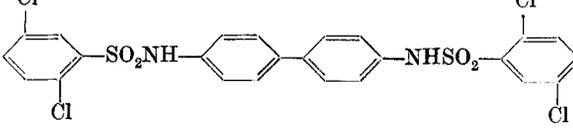
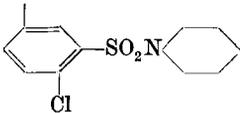
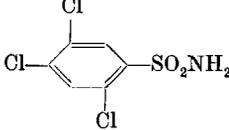
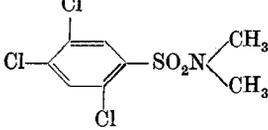
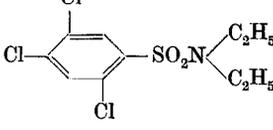
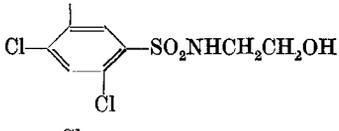
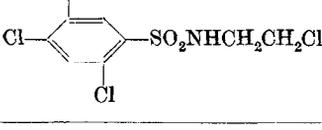
Formel	Bakterizid	Fungizid	Herbizid	Mottenschutz
	-	-	+	-
	-	-	-	-
	-	-	-	-
	-	+	-	-
	-	-	+	++
	-	-	-	++
	-	-	-	-
	-	-	-	-

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Formel	Bakterizid	Fungizid	Herbizid	Mottenschutz
	-	+		
	-	-	-	-
	-	-	-	-
	-	-	-	-
	-	-	-	-
	++	++	++	
	+	-	-	++
	-	-	-	++

Tabelle 3 (Fortsetzung)

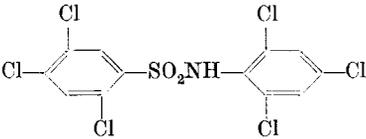
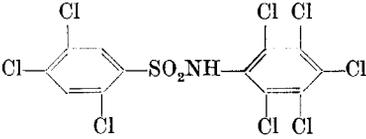
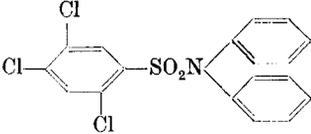
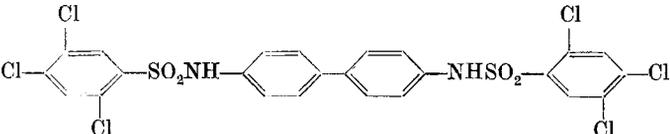
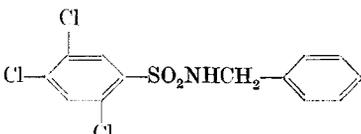
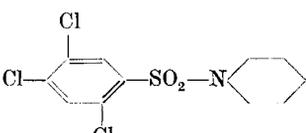
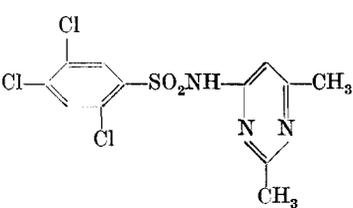
Formel	Bakterizid	Fungizid	Herbizid	Mottenschutz
				++
	-	-	+	++
	-	-	-	++
	-	-	-	-
				-
	-	-	-	-
			-	

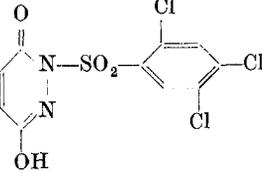
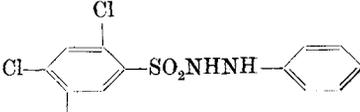
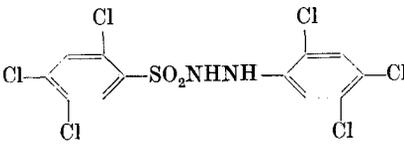
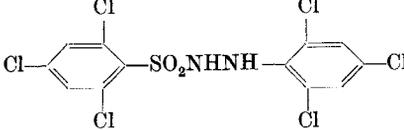
Tabelle 4

Biologische Eigenschaften der Sulfonsäure-hydrazide

— keine Wirkung + wirksam ++ sehr wirksam

Formel	Bakteri- zid	Fungi- zid	Herbi- zid	Insek- tizid	Mot- ten- schutz
<chem>ClCH2SO2NH2NH-C6H5</chem>					—
<chem>ClCH2SO2N(C6H5)NH-C6H5</chem>	—	—	—		+
<chem>ClCH2SO2NHNH-C6H4-NO2</chem>					++
<chem>ClCH2SO2NHNH-C6H3(Cl)</chem>					+
<chem>O=C1C=CC(=N1)N(S(=O)(=O)CCl)O</chem>	—	—	—		
<chem>ClCC(S(=O)(=O)NHNH-C6H5)C</chem>	+	+	—		+
<chem>CC(C)S(=O)(=O)NHNH-C6H5</chem>	—	—	—	+	—
<chem>ClC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)NHNH2</chem>	—	—	—	—	—
<chem>ClC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)NHNH-C6H5</chem>	+	+	—		—
<chem>ClC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)NHNH2</chem>	—	—	—		—

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Formel	Bakteri- zid	Fungi- zid	Herbi- zid	Insek- tizid	Mot- ten- schutz
	—	—	—		—
	+	+	—		—
	—	—	—		—
	—	—			+

II. Sulfonamide

II. 1. Unsubstituierte Sulfonamide (s. Tab. 1)

II. 1.1. Chlormethylsulfonamid: In eine bei -5° gekühlte Lösung von 149 g (1 Mol) Chlormethylsulfochlorid in 500 cm^3 abs. Äther wurde ein starker Ammoniak-Strom 2 Stunden eingeleitet, dann wurde vom Ammonium-chlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 30° eingengt. Durch Versetzen mit Leichtbenzin schied sich das Sulfonamid kristallin aus.

II. 1.2. 2,5-Dichlorbenzolsulfonamid: In einem 1-Liter-3-Halskolben wurden 350 g Ammoniak-Lösung (27%) vorgelegt, auf 60° erwärmt und ein starker Ammoniak-Strom eingeleitet. In diese Lösung wurden langsam 245,5 g (1 Mol) Dichlorbenzolsulfochlorid gelöst in 500 cm^3 Benzol eingetropft. Nach beendeter Zugabe von Sulfochlorid, wurde die Mischung 1 Stunde gekocht und über Nacht stehen gelassen. Das nach dem Abdestillieren des Benzols erhaltene Produkt wurde abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert.

II. 1.3. 2,4,5-Trichlorbenzolsulfonamid: a) Aus Ammonium-nitrat: 400 g (5 Mol) NH_4NO_3 wurden in einem 2-Liter-Kolben vorgelegt, bei $0-5^{\circ}$ abgekühlt und dadurch unter Rühren trockenes Ammoniak eingeleitet. Nach 5tündigem Einleiten hatte sich eine farblose Flüssigkeit gebildet. Dazu wurden 180 g 2,4,5-Trichlorbenzolsulfochlorid gelöst in 300 cm^3 Äther bei 0° tropfenweise zugefügt. Nach 3tündigem

Rühren bei 0° wurde das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen gelassen und anschließend vom Äther durch Erwärmen befreit. Die ausgeschiedenen weißen Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 199°. Die Ausbeute betrug 120 g (72,3%).

b) Aus Ammonium-carbonat: 28 g (0,1 Mol) 2,4,5-Trichlorbenzolsulfochlorid¹⁷⁾ wurden im Mörser fein pulverisiert, mit 100 g (1 Mol) Ammonium-carbonat innig vermischt, 2 Stunden in einem 2-Liter-Kolben bei Zimmertemperatur stehen gelassen und anschließend 5 Stunden bei 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 2 Liter Wasser eingehührt, abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert.

II. 2. Substituierte Sulfonamide (s. Tab. 1)

II. 2.1. Verfahren 1

II. 2.1.1. 7,3 g (0,1 Mol) n-Butylamin wurden in 125 cm³ abs. Äther gelöst und unter Rühren und Eiskühlung mit einer Lösung von 7,5g (0,05 Mol) Chlormethylsulfochlorid in 25 cm³ abs. Äther versetzt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag von Butylamin-hydrochlorid aus. Nachdem die Reaktionsmischung Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der weiße Rückstand wurde mehrmals in verd. HCl suspendiert, wobei sich ein farbloses Öl ausschied, das in wenig Äther gelöst, mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende farblose Öl der Vakuumdestillation unterworfen.

II.2.1.2. 7,8 g (0,1 Mol) Imidazol wurden in 150 cm³ abs. Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren und Eiskühlung 7,5 g (0,05 Mol) Chlormethylsulfochlorid gelöst in 50 cm³ abs. Tetrahydrofuran langsam eingetroppt. Augenblicklich bildete sich ein weißer Niederschlag von Imidazol-hydrochlorid. Das Reaktionsgemisch wurde auf Zimmertemperatur gebracht, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit verd. HCl und Äther ausgeschüttelt, die ätherische Schicht mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und der Äther im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl erstarrte bald zu einem Kristallbrei.

II. 2.2. Verfahren 2

II. 2.2.1. 12 g (0,1 Mol) Hexamethylen-diamin wurden in 150 cm³ Benzol gelöst, mit 8 g (0,2 Mol) Pyridin versetzt und unter Eiskühlung und ständigem Rühren eine Lösung von 30 g (0,2 Mol) Chlormethylsulfochlorid in 100 cm³ abs. Benzol langsam eingetroppt. Es wurde noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt, dann 3 Stunden bei 100° gekocht. Nach 6stündigem Stehen wurde Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit verd. HCl verrührt, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

II. 2.2.2. 81 g (0,5 Mol) 2,5-Dichloranilin und 50,5 g (0,5 Mol) Triäthylamin wurden in 250 cm³ Chlorbenzol gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und dann langsam 74,5 g (0,5 Mol) Chlormethylsulfochlorid gelöst im gleichen Volumen Chlorbenzol zugeetroppt. Bei 0° wurde 4 Stunden gerührt, dann 2 Stunden bei 20°, anschließend 4 Stunden bei 60°. Nach dem Einrühren in Eiswasser wurde die Chlorbenzol-Schicht abgetrennt, mit 10proz. Natronlauge mehrmals ausgeschüttelt und die wäßrige Phase dann möglichst rasch mit verd. HCl angesäuert. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und umkristallisiert.

II. 2.3. Verfahren 3

In einem 3-Halskolben versehen mit Thermometer, Tropftrichter sowie Rührer wurden 20 g (0,1 Mol) 2,4,5-Trichloranilin in 100 cm³ abs. Pyridin gelöst, auf 0° abgekühlt und

¹⁷⁾ Vgl. N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, F. P. 1119189 (1954); W. V. FARRAR, J. chem. Soc. (London) 1960, 3065.

dann langsam unter Rühren 14,9 g (0,1 Mol) Chlormethylsulfochlorid zugetropft. Danach wurde 2 Stunden bei 0°, anschließend 10 Stunden bei 95° gerührt. Nach einigen Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Rückstand wurde mit Benzol und 10proz. Natronlauge ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht abgetrennt, schnell angesäuert und schließlich mit Kochsalz ausgesalzen. Nach 2 Stunden wurde abfiltriert und umkristallisiert.

II. 2.4. Verfahren 4

II. 2.4.1. 93 g (1 Mol) Anilin wurden in einer Lösung von 106 g (1 Mol) Natriumcarbonat in 250 cm³ Wasser suspendiert, die Suspension auf 0° abgekühlt und unter Rühren 149 g (1 Mol) Chlormethylsulfochlorid langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe vom Sulfochlorid wurde 30 Minuten bei 0° und anschließend 2 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt. Nach 6stündigem Stehen wurde mit verd. HCl angesäuert und das ausgeschiedene Produkt abgenutscht. Die Ausbeute betrug 83% d. Th.

II. 2.4.2. 12,75 g (0,1 Mol) p-Chloranilin wurden in 100 cm³ Aceton gelöst, mit einer Lösung von 10,6 g (0,1 Mol) Soda in 50 cm³ Wasser versetzt und unter Eiskühlung und Rühren 14,9 g (0,1 Mol) Chlormethylsulfochlorid eingetropt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 0° gerührt, 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und das Aceton im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit verd. HCl verrührt, abgesaugt, getrocknet und aus CCl₄ umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 52% d. Th.

II. 2.5 Verfahren 5

II. 2.5.1a. Herstellung von 2,4,5-Trichlorbenzolsulfon-β-chloräthylamid:

In 61 g (1 Mol) Äthanolamin vorgelegt in einem Rundkolben wurden langsam und unter Eiskühlung 280 g (1 Mol) feinpulverisiertes 2,4,5-Trichlorbenzolsulfochlorid zugesetzt.

Die Reaktion ist stark exotherm. Nach beendeter Zugabe des Sulfochlorids wurde der Kolbeninhalt 5 Stunden bei 130° erhitzt. Die anfänglich flüssige Masse erstarrte bald. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt umkristallisiert.

II. 2.5. 1b. Durch Erhitzen von 2,4,5-Trichlorbenzolsulfochlorid mit überschüssigem Äthanolamin wurde 2,4,5-Trichlorbenzolsulfon-β-oxyäthylamid erhalten. Zur Überführung in das entsprechende 2,4,5-Trichlorbenzolsulfon-β-Chloräthylamid wurde das Produkt mit Phosphorpentachlorid umgesetzt.

16,2 g (0,05 Mol) 2,4,5-Trichlorbenzolsulfon-β-oxyäthylamid wurden mit 41,7 g (0,2 Mol) PCl₅ in einer Reibschale innig vermischt und die Mischung in einem Rundkolben vorgelegt. Nach 5stündigem Erhitzen bei 100° wurde auf Eis gegossen, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Das bei 149—150° schmelzende Produkt ergab in der Mischprobe mit authentischem 2,4,5-Trichlorbenzolsulfon-β-chloräthylamid keine Schmelzpunkterniedrigung. Die Ausbeute betrug 52,6% d. Th.

II. 2.5.2. Ein Gemisch von 39,3 g (0,2 Mol) 2,4,5-Trichloranilin und 14,9 g (0,1 Mol) Chlormethylsulfochlorid wurde langsam auf 120° gebracht, bei dieser Temperatur 5 Stunden erhitzt, anschließend wurde das Reaktionsprodukt, zwecks Entfernung des überschüssigen Amins, der Wasserdampfdestillation unterworfen.

22 g 2,4,5-Trichloranilin wurden zurückgewonnen. Der zähe braune Rückstand wurde aus Äthanol + Wasser umkristallisiert. Ausbeute 14 g (45,3% d. Th.).

Gelbliche Kristalle vom Schmp. 105—106°.

C₇H₅Cl₄NO₂S (309,0)

ber.: N 4,53; S 10,3;

gef.: N 4,64; S 10,1.

II. 2.5.3. 53,1 g (0,2 Mol) Penta-chloranilin und 28 g (0,1 Mol) 2,4,5-Trichlorbenzolsulfochlorid wurden innig vermischt und die Mischung 5 Stunden lang bei 200—210° erhitzt

Da die Entfernung des überschüssigen Pentachloranilins aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation oder durch Sublimation im Vakuum sich als unzweckmäßig erwies, wurde versucht die Reinigung des rohen Sulfonamids durch Chromatographie an Al_2O_3 (nach BROCKMANN) vorzunehmen. Es wurden 2 Fraktionen erhalten:

Fraktion I (Pentachloranilin):

Eluiert mit Leichtbenzin + Benzol (1:2), schwefelfreie dunkelbraune Spieße die nach dem Umkristallisieren aus CCl_4 bei 229–231° schmolzen.

Fraktion II (2,3,4-Trichlorbenzolsulfon-pentachloranilid): Eluiert mit Benzol. Graue Prismen (aus Aceton), die bei 208–210° schmelzen.

Umsetzungen von Perchlormethylmercaptan mit Sulfonamiden

0,1 Mol Sulfonamid wurde in einer 10proz. wäßrigen Lösung von 0,2 Mol Natronlauge bei 10° gelöst bzw. suspendiert und dann wurde 0,1 Mol Perchlormethylmercaptan in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln eingetroppt. Nach 4stündigem Stehen wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und umkristallisiert. Ausbeute nahezu quantitativ.

Mit Chlormethylsulfonamid: Farblose Schuppen aus Äthanol. Schmp. 136–137°.

$C_8H_7Cl_4NO_2S_2$ (355,1) ber.: C 27,06; H 1,97; N 3,94; S 18,0;
gef.: C 27,94; H 1,80; N 3,85; S 18,1.

Mit Chlormethylsulfon-p-chloranilid: Farblose Rosetten aus wäßrigem Äthanol, die bei 110–111° schmelzen.

$C_8H_6Cl_5NO_2S_2$ (398,1) ber.: N 3,59; S 16,4;
gef.: N 4,29; S 16,5.

Mit 2,4,5-Trichlorbenzolsulfon- β -chloräthylamid: Farblose Prismen aus Benzol + Leichtbenzin, Schmp. 136–137°.

$C_9H_6Cl_7NO_2S_2$ (472,5) ber.: C 22,87; H 1,29; Cl 52,5; N 2,96; S 13,5;
gef.: C 23,92; H 1,13; Cl 52,7; N 2,97; S 13,8.

Chlorierung von Sulfonamiden

20,6 g (0,1 Mol) Chlormethylsulfonamid wurden in 250 cm³ CCl_4 heiß gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt, 10 g ZnO-Pulver zugefügt und ein starker Chlor-Strom bei 0° eingeleitet. Nach 1stündigem Einleiten wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol + Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an bei 105–108° schmelzendem Chlormethylsulfon-p-chloranilid betrug 41,6% d. Th.

III. Disulfimide

III. 1. Entstehen als Nebenprodukte bei der Herstellung von Sulfonamiden. Die Ausbeuten an Disulfimiden können durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verwendung eines Überschusses an Sulfochlorid gesteigert werden.

III. 1.1. N-[2,5-Dichlorphenyl]-bis[chlormethyl]-disulfimid.

Durch die Einwirkung von Chlormethylsulfochlorid auf 2,5-Dichloranilin.

Die aus Benzol + Leichtbenzin erhaltenen farblosen Prismen schmelzen bei 138–141°.

$C_8H_7Cl_4NO_4S_2$ (387,1) ber.: C 24,82; H 1,83; S 16,04;
gef.: C 24,93; H 2,09; S 16,30.

III. 1.2 N-[2,4,5-Trichlorphenyl]-bis-[chlormethyl]-disulfimid

Aus der Umsetzung von Chlormethylsulfochlorid mit 2,4,5-Trichloranilin. Farblose Prismen aus Äthanol + Wasser. Schmp. 150–152°.

$C_8H_6Cl_5NO_4S_2$ (421,6) ber.: C 22,79; H 1,44; S 15,16;
gef.: C 23,53; H 1,60; S 15,20.

III. 2. Eine Lösung von 26,75 g (0,5 Mol) Ammonium-chlorid in 280 cm³ Wasser wurde mit einer Lösung von 1 Mol Sulfochlorid in 120 cm³ Aceton gemischt, auf 0° abge-

kühlt, dann wurden langsam 2,0 Mol Natronlauge (30proz. wäßrige Lösung) so eingetroppt, daß der pH-Wert bei 8 blieb. Nach 5stündigem Rühren bei 0° ließ man die Temperatur auf Zimmertemperatur steigen und dann wurde der Rest der Natronlauge zugesetzt. Nach 6 Stunden wurde der Aceton im Vakuum abdestilliert und das Produkt abfiltriert. Das so erhaltene Natrium-Salz wurde aus Wasser umkristallisiert. Durch Ansäuern der warmen wäßrigen Lösung des Natrium-Salzes, schied sich beim Erhalten das freie Disulfimid aus.

III. 2.1. Bis[2,4,5-Trichlorbenzol]-disulfimid:

Feine Prismen aus Wasser, die bis 340° nicht schmelzen. Ausbeute 36,4% d. Th. $C_{12}H_3Cl_6NO_4S_2$ (504,1)

ber.: N 2,77; gef.: N 2,51.

IV. Sulfonsäure-hydrazide (s. Tab. 2)

IV. 1. 112 g (1 Mol) Maleinsäure-hydratzid wurden in einer Lösung von 106 g (1 Mol) Natrium-carbonat in 500 cm³ Wasser bei 40° gelöst, dann wurde auf 10° abgekühlt und unter kräftigem Rühren 149 g (1 Mol) Chlormethylsulfochlorid langsam eingetroppt. Nach 2stündigem Rühren bei 10° wurde auf Zimmertemperatur erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert.

IV. 2. 44 g (0,31 Mol) o-Chlorphenylhydrazin wurden in 200 cm³ absol. Äther gelöst und unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 22,4 (0,15 Mol) Chlormethylsulfochlorid in 50 cm³ absol. Äther langsam eingetroppt. Schon nach kurzer Zeit hatte sich ein gelblicher Niederschlag gebildet. Nachdem der Kolbeninhalt Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde der Äther bei 30° im Vakuum abdestilliert.

Eine erhöhte Temperatur ist zu vermeiden, wegen der eintretenden Zersetzung. Der gelbbraune Rückstand wurde mit verd. HCl so lange verrührt, bis die Salzsäure sich nicht mehr färbte. Das Rohprodukt (10,5 g) wurde getrocknet und aus CCl₄ umkristallisiert.

IV. 3. 28 g (0,1 Mol) 2,4,5-Trichlorbenzolsulfochlorid wurden in 100 cm³ Benzol gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und 20 cm³ 100proz. Hydrazin-hydrat-Lösung tropfenweise eingetragen. Nach 4stündigem Stehen bei 0° wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus n-Butanol umkristallisiert.

IV. 4. 19,65 g (0,1 Mol) 2,4,6-Trichloranilin wurden in 200 cm³ konz. HCl in der Wärme gelöst, dann wurde auf -5° abgekühlt und unter Rühren und guter Kühlung durch einen in die Flüssigkeit eintauchenden Tropftrichter eine Lösung von 10 g NaNO₂ in 50 cm³ Wasser auf einmal zufließen gelassen. Dabei stieg die Temperatur bis +5°. Die auf -5° abgekühlte, durch eine Glasfritte filtrierte Diazonium-Lösung wurde nun in einem Guß in 200 cm³ einer gesättigten Lösung von SO₂ in Eisessig gegeben.

Die sofort einsetzende N₂-Entwicklung war nach 30 Minuten beendet. Nach 1stündigem Stehen wurde der hellgelbe Niederschlag des Hydrazids abgesaugt, mit wenig Wasser, anschließend mit wenig Äther gewaschen und umkristallisiert.

Wolfen, Chemisch-Biologisches Institut des VEB Farbenfabrik.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1961.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

△ Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 38/62