

Über Arylsulfophenylchloramide

Von

Erich Gebauer-Fülneegg und Egon Jusa

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Mai 1928)

Die bereits seit längerer Zeit bekannte Klasse der Arylsulfophenylchloramide wurde seit der durch Ch a t t a w a y aufgefundenen einfachen Darstellungsweise¹ bereits zu wiederholten Malen hauptsächlich von dem genannten Autor und einer Reihe von Mitarbeitern eingehend untersucht. Diese Untersuchungen beschäftigten sich auch schon mit den eigentümlichen Umlagerungen, die das am Stickstoff haftende Chloratom unter dem Einfluß verschiedener Agenzien erfährt. Als Endprodukte wurden bei dieser Reaktion im Anilidokern ortho- oder para-Chlor-substituierte Arylsulfanilide gefaßt; die para-Stellung schien bei diesen Umlagerungen die begünstigtere zu sein. Sowohl die Tatsache der Umlagerung als auch die Stelle der Resubstitution wurde als von katalytischen Einflüssen bedingt bezeichnet².

Beim neuerlichen Studium des Wesens dieser Umlagerungen sollte auch die bekannte Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms zu Substitutionen aller Art nach Möglichkeit verwertet werden.

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit konnte festgestellt werden, daß die Stellung, in welche das Chloratom vom Stickstoff in den Anilinkern wandert, von der Azidität, Alkalität, bzw. Neutralität des Reaktionsmittels abhängig ist, wobei jedoch die Menge der entstehenden Produkte wesentlich von den anderen sich gleichzeitig abspielenden Vorgängen abhängt. Diese Beobachtung ermöglicht die willkürliche Beeinflussung der Resubstitution innerhalb gewisser Grenzen und steht auch in guter Übereinstimmung mit Arbeiten von S k r a u p³, der bereits in anderen Fällen darauf hingewiesen hat, daß in saurem Medium Substitution in erster Reihe in Parastellung eintritt, während in neutralem oder alkalischem Medium vorzugsweise Orthoderivate entstehen.

Im vorliegenden Falle entstand bei der spontanen Zersetzung des Stickstoffchlorides (saures Medium) neben geringen Mengen Benzolsulfanilid hauptsächlich Benzolsulfon-*p*-chloranilid. Die gleiche Verbindung bildet das Hauptprodukt der Reaktion, wenn das Stickstoffchlorid mit flüssigem Schwefeldioxyd, worin es leicht löslich ist, zusammengebracht wird.

¹ J. Chem. Soc. London 85, 1181—1187 (1904).

² s. F. D. Ch a t t a w a y, Proc. Chem. Soc. 20, 168—169 (1904).

³ B. 57, 2033 (1925); B. 60, 1074—1077 (1927).

Bei Elektrolyse der so erhaltenen Lösung wurde im Kathodenraum neben Benzolsulfon-*p*-chloranilid auch enthalogeniertes Benzolsulfanilid vorgefunden, während im Anodenraum bloß Benzolsulfon-*p*-chloranilid zu finden war. Wurde jedoch die Zersetzung des Benzolsulfophenylchloramides in Pyridin, Kalilauge oder Natriummethylat vorgenommen, so entstanden progressiv in der genannten Reihenfolge zunehmende Mengen Benzolsulfon-*o*-chloranilid neben abnehmenden Mengen Benzolsulfanilid und Benzolsulfon-*p*-chloranilid. Hingegen bildet sich ausschließlich Orthoderivat, wenn eine ätherische Lösung des Stickstoffchlorides (Ausschluß von Wasser) mit Natrium längere Zeit gekocht wird. Entgegen der ursprünglichen Annahme wurde jedoch bei Umlagerungsversuchen in flüssigem Ammoniak, bzw. beim Schütteln einer ätherischen Lösung des Stickstoffchlorides mit Quecksilber bloß Benzolsulfanilid gefaßt.

Diese Tatsachen finden ihre Erklärung in der Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Reaktionsmittel und dem beweglichen Halogenatom im Verhältnis zur Umlagerungsgeschwindigkeit bei der Bildung der Endprodukte ins Gewicht fällt. In Fällen, in denen das Halogenatom infolge der Reaktionsgeschwindigkeit des betreffenden Vorganges und der Größe des Löslichkeitsproduktes der hiebei entstehenden Verbindungen vorzugsweise mit dem Reaktionsmittel reagiert, kann folglich die Umlagerung nur in beschränktem Maße eintreten. So kommt es einerseits zur reichlichen Bildung von Benzolsulfonchloranilid (ortho: Natriumversuch, para: Schwefeldioxydversuch usw.), andererseits (Quecksilber- und Ammoniakversuch) wird die Umlagerung fast gänzlich zurückgedrängt und fast ausschließlich enthalogeniertes Benzolsulfanilid gefaßt.

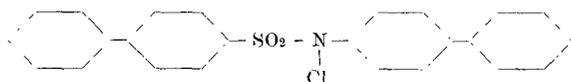
Bei einigen in Aussicht genommenen Substitutionsversuchen sollte das Stickstoffchlorid mit verschiedenen Salzen durch doppelte Umsetzung in Reaktion gebracht werden, wobei darauf geachtet wurde, die Resubstitution möglichst zu vermeiden. Mit Natriumjodid war infolge Umlagerung des bei der Reaktion entstandenen Umsetzungsproduktes Benzolsulfon-*p*-jodanilid erhalten worden, Natriumnitrit ergab analog das entsprechende Benzolsulfon-*p*-nitranilid, welches durch Reduktion in das Benzolsulfon-*p*-aminoanilid und durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür in das Benzolsulfon-*p*-chloranilid übergeführt wurde, dessen Identität mittels Schmelz- und Mischschmelzpunktes mit einem aus Benzolsulfochlorid und *p*-Chloranilin dargestellten Produkte festgestellt wurde.

Die Umsetzung mit Natriumcyanid führte zu schwer trennbaren Gemischen verschiedener Anilide, von denen neben dem enthalogenierten Produkte bisher nur das Benzolsulfon-*p*-chloranilid gefaßt werden konnte. Trotzdem es nicht gelang, das Vorliegen von Benzolsulfoncyananiliden durch

fraktionierte Kristallisation, Vakuumdestillation oder durch Verseifung der Cyangruppe zu beweisen, scheint deren Vorhandensein aus Analogiegründen zu den bisher beschriebenen Reaktionen wahrscheinlich. Dafür spricht auch der Umstand, daß dieselben nach den Angaben von Braun⁴ selbst niedrige Schmelzpunkte besitzen und bei Beimengung nicht cyanierter Produkte weitgehende Schmelzpunktsdepressionen erleiden. Der genannte Autor beschreibt ähnliche, nicht erstarrende Öle, wie sie im vorliegenden Falle beispielsweise bei der Vakuumdestillation erhalten wurden, sowie die Schwierigkeit, daraus einheitliche Produkte zu isolieren.

Beim Versuche, ein substituiertes Benzolsulfodiphenylamid aus dem Benzolsulfophenylchloramid in Gegenwart von Benzol mittels Aluminiumchlorids herzustellen, wurde bloß Benzolsulfon-*p*-chloranilid isoliert, das Aluminiumchlorid hat also hauptsächlich als Umlagerungsmittel gedient. Bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff führte die Friedel-Crafts'sche Reaktion neben Benzolsulfon-*p*-chloranilid zu geringen Mengen eines schwefelhaltigen Körpers, dessen Analysenwerte und Verhalten keinen eindeutigen Schluß auf seine Konstitution zulassen.

In einigen der angeführten Versuche sollte die Bildungsmöglichkeit dimolekularer Körper mit Stickstoff-Stickstoffbindung untersucht werden, deren Dissoziation (Radikalbildung) immerhin denkbar gewesen wäre. Ein gewisser Hinweis auf die Möglichkeit einer derartigen Reaktion hätte in der intermediären, beim Umschwenken wieder verschwindenden Jodabscheidung bei der Umsetzung des Stickstoffchlorides mit Jodnatrium gesehen werden können. In ähnlicher Weise wurde ja nach der Methode von Finkelstein⁵ aus Triphenylchlormethan das Triphenyljodmethan dargestellt, das seinerseits weitgehender Dissoziation anheimfällt. Vorläufig konnte im vorliegenden Falle allerdings, wie bereits erwähnt, bloß Benzolsulfon-*p*-jodanilid isoliert werden. Selbst im Falle des Stickstoffchlorides, welches aus Diphenyl-sulfon-(diphenyl)-imid



beim Schütteln mit Hypochlorit entsteht, war bei der Umsetzung mit Jodnatrium bisher weder ein dimolekularer Körper gefaßt worden, noch scheint die Reaktion mit Jodnatrium überhaupt im letzteren Sinne zu verlaufen; jedenfalls soll diese Reaktion noch eingehender untersucht werden.

In diesem Zusammenhange müssen auch noch die Reaktionen des Benzolsulfophenylchloramides mit Metallen sowie die Elektrolyse seiner Lösung in verflüssigtem Schwefeldioxyd

⁴ B. 37, 2809 (1904).

⁵ B. 43, 1528 (1910).

neuerlich erwähnt werden, die zwar ebenfalls nicht zur Radikalbildung, bzw. zu dimolekularen Verbindungen geführt hatten, wohl aber zur Klärung der Umlagerungserscheinungen, wie bereits eingangs erörtert wurde. Betont sei noch, daß Zink in ätherischer Lösung trotz langer Versuchsdauer mit dem Benzolsulfophenylchloramid nicht in Reaktion trat.

Versuchsteil.

Das nach der Vorschrift von Ch a t t a w a y⁶⁾ dargestellte Benzolsulfophenylchloramid wurde um so haltbarer befunden, je reiner und säurefreier es vorliegt. Ein bei 61° schmelzendes Produkt zeigte selbst nach monatelangem Aufbewahren unter Luftabschluß keine Veränderung, während ein unreines Produkt, bei welchem im Schüttelwasser saure Reaktion nachgewiesen werden kann, sich schnell zersetzt. Gelegentlich konnte bei derartigen Präparaten eine spontane, mit großer Heftigkeit verlaufende Zersetzung beobachtet werden. Aus den Zersetzungsprodukten wurden nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Benzin halogenhaltige farblose Kristalle vom konstanten Schmelzpunkte von 119·5° erhalten, die mit einem bei 121° schmelzenden, auf synthetischem Wege hergestellten Benzolsulfon-*p*-chloranilid durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnten, während die Mischschmelzpunkte mit den stellungsisomeren Benzolsulfonchloraniliden sowie mit Benzolsulfanilid Depressionen von etwa 30° ergaben.

Wurde 1 g Stickstoffchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd, in welchem es leicht löslich ist, in einem geeigneten Gefäß⁷⁾ der Elektrolyse unterworfen, so wurde sowohl bei einer Temperatur von -70° (110 Volt, 1—2 Milliampere), als auch bei -15° (10 Volt, bei Reaktionsbeginn 40 Milliampere, nach 20 Minuten 6 Milliampere) nach dem Verdampfen des Schwefeldioxydes im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzin im Anodenraum ausschließlich Benzolsulfon-*p*-chloranilid (Mischschmelzpunkt mit synthetischem Produkt) vorgefunden. Im Kathodenraum hingegen konnte durch fraktionierte Kristallisation neben dem Vorliegen von Benzolsulfon-*p*-chloranilid auch das von Benzolsulfanilid festgestellt werden.

Beim Eintragen von Benzolsulfophenylchloramid in überschüssiges Pyridin trat bei Zimmertemperatur Lösung ein, die hierbei auftretende Verfärbung wurde nach längerer Zeit intensiver. Zur Aufarbeitung wurde die tiefbraune Lösung tropfenweise in verdünnte Salzsäure ausgegossen, das anfangs ölige Produkt erstarrte nach etwa zwei Tagen und konnte nach dem Umkristallisieren aus Benzin in Benzolsulfon-*p*-chloranilid, Benzolsulfon-*o*-chloranilid sowie Benzolsulfanilid zerlegt werden, wie dies durch Schmelz- und Mischschmelzpunkte mit auf synthetischem Wege hergestellten Vergleichsprodukten bewiesen werden konnte.

Wurde das Benzolsulfophenylchloramid in konzentrierte Kalilauge 3:2 eingetragen, so trat zwar keine Lösung ein, das Produkt änderte jedoch Farbe sowie Konsistenz, indem es sich zu einer harzartigen Masse zusammenballte. Nach intensivem Digerieren des Produktes wurde nach 48 Stunden durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht und dann mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Nach dem wiederholten fraktionierten Umkristallisieren aus Benzin wurden auch hier aus dem Rohprodukte Benzolsulfon-*p*-chloranilid, Benzolsulfon-*o*-chloranilid sowie Benzolsulfanilid isoliert.

Bei der Zersetzung des Benzolsulfophenylchloramides in Natriummethylat und analoger Aufarbeitung des durch Ansäuern abgeschiedenen Reaktionsproduktes konnte ebenso wie bei den vorher beschriebenen Versuchen Benzolsulfon-*p*-chloranilid, Benzolsulfon-*o*-chloranilid und Benzolsulfanilid gefaßt werden. Die schwierige

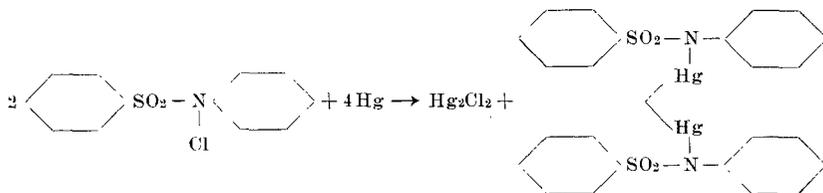
⁶⁾ J. Chem. Soc. London, 85, 1181—1187 (1904).

⁷⁾ Vgl. Monatsh. f. Ch. 47, 199 (1926).

fraktionierte Kristallisation erschwerte die Feststellung der absoluten Mengenverhältnisse, erlaubte jedoch immerhin einen qualitativen Vergleich der relativen Mengen der bei den genannten drei Versuchen entstandenen Anilide. In der beschriebenen Reihenfolge der Versuche entstanden zunehmende Mengen Orthoverbindung neben abnehmenden Mengen Benzolsulfon-*p*-chloranilid und Benzolsulfanilid.

5 g Benzolsulfophenylechloramid wurden in 100 cm³ absolutem Äther gelöst und 2 g Natriummetall in Drahtform eingetragen. Erst nach 50 stündigem Sieden begannen sich am Natrium weiße Krusten zu bilden, nach etwa 60 Stunden wurde die ätherische Lösung filtriert und die weißen Krusten vom Natrium entfernt; dieselben ergaben nach dem Lösen in Wasser, Fällen mit Säure und Umkristallisieren aus Benzin 2 g einer bei 128° konstant schmelzenden Substanz, welche durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit Benzolsulfon-*o*-chloranilid als identisch erkannt wurde. Aus dem obigen ätherischen Filtrat wurden nach dem Vertreiben des Lösungsmittels weitere 2·6 g Benzolsulfon-*o*-chloranilid isoliert und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit reinstem synthetischem Produkt identifiziert.

Aus einer Lösung des Stickstoffchlorides in verflüssigtem Ammoniak wurde nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Eintragen des Rückstandes in Säure bloß Benzolsulfanilid erhalten. Ausschließlich zu Benzolsulfanilid gelangte man auch, wenn 3 g Benzolsulfophenylechloramid in etwa 80 cm³ Äther gelöst und mit 10 g Quecksilber heftig geschüttelt wurden. Nach 10 Stunden wurde der entstandene feinflockige Niederschlag durch Zentrifugieren vom Quecksilberüberschuß befreit und abfiltriert. Das erhaltene Produkt war unlöslich in organischen Solventien und quecksilberhaltig. Mit Lauge färbte es sich sofort schwarz unter Bildung von Mercuroxyd. Aus dem alkalischen Filtrat schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausschließlich Benzolsulfanilid ab, wie durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit reinstem Benzolsulfanilid vom Schmelzpunkt 110° festgestellt werden konnte. Eine weitere Menge Benzolsulfanilid wurde aus dem ursprünglichen ätherischen Filtrate gewonnen. Die Ausbeute betrug in Summe 95% der Theorie. Die Reaktion verläuft also vermutlich nach dem folgenden Schema:



Beim Schütteln mit Zink konnte weder in ätherischer Lösung noch in Chloroform in der Kälte Reaktion beobachtet werden, in der Wärme konnten neben unverändertem Ausgangsmaterial bloß die Zersetzungsprodukte (hauptsächlich Benzolsulfon-*p*-chloranilid) isoliert werden.

Zu einer Lösung von 10 g Benzolsulfophenylechloramid in Aceton wurde eine acetonische Lösung von 6 g Jodnatrium partienweise zugesetzt. Bei jedem Zusatze wurde neben der Abscheidung von farblosen Kristallen eine intensive Braunfärbung der Lösung durch freies Jod wahrgenommen, die beim Umschwenken so lange wieder verschwand, bis auf ein Mol Stickstoffchlorid genau ein Mol Jodnatrium zugesetzt worden war (Möglichkeit der Titration!). Nach dem Erwärmen am Wasserbad und Abfiltrieren der als Natriumchlorid identifizierten Abscheidung wurde das acetonische Filtrat verdampft. Der hinterbliebene Rückstand wurde mehrmals bis zum konstanten Schmelzpunkt, welcher bei (161·5°) lag, aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt betrug 12·6 g, an Rohprodukt 13·5 g.

Da die Spaltung mit konzentrierter Salzsäure auf Schwierigkeiten stieß, wurde zur Konstitutionsaufklärung Benzolsulfon-*p*-jodanilid aus Benzolsulfochlorid

und *p*-Jodanilin hergestellt. Das so erhaltene Produkt zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 161·5° und erwies sich mit dem aus Benzolsulfophenylchloramid und Jodnatrium erhaltenen als identisch. Die Analysen der letztgenannten Verbindung ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{12}H_{10}O_2NSJ$ eines Benzolsulfon-*p*-jodanilides berechneten übereinstimmten.

0·1465 g Subst.:	0·2162 g CO ₂ ;	0·0387 g H ₂ O
0·1504 g „	0·2205 g CO ₂ ;	0·0375 g H ₂ O
0·1955 g „	6·75 cm ³ N (16°, 744 mm)	
0·2001 g „	0·1313 g AgJ;	0·1313 g BaSO ₄
0·1879 g „	0·1227 g AgJ;	0·1220 g BaSO ₄ .

Für $C_{12}H_{10}O_2NSJ$ berechnet:

C 40·10; H 2·81; N 3·90; S 8·93; J 35·35.

Gefunden:

C 40·25; H 2·96; N 3·99; S 9·01; J 35·47;

C 39·98; H 2·79; S 8·92; J 35·30.

Nach dem 60stündigen Schütteln einer 10%igen Lösung des Stickstoffchlorides in Chloroform mit der 1 molaren Menge feinst pulverisierten Natriumnitrits wurde abfiltriert und der Rückstand mittels Chloroforms von organischer Substanz befreit. Die gesammelten Chloroformlösungen hinterließen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels nicht erstarrende Öle, aus welchen geringe Mengen Benzolsulfanilid und Benzolsulfon-*p*-chloranilid isoliert werden konnten. Da diese öligen Produkte mit Alkali intensive Gelbfärbung gaben, eine Erscheinung, die von den zu erwartenden Benzolsulfonnitraniliden bekannt ist, wurde das Vorliegen derselben infolge der Unmöglichkeit der fraktionierten Kristallisation durch Überführung in die entsprechenden Aminoverbindungen und Austausch der Aminogruppe über die Diazoverbindung gegen Chlor erwiesen. Die Reduktion des rohen Reaktionsproduktes wurde mit Zinkstaub und Salzsäure bei Siedehitze vorgenommen, wobei bloß das aus dem Benzolsulfon-*p*-nitranilid entstandene Aminoanilid als Chlorhydrat in Lösung ging, während im Rohprodukt vorhandenes Benzolsulfanilid und Benzolsulfon-*p*-chloranilid unverändert blieben und mit dem überschüssigen Zinkstaub abfiltriert wurden. Diese salzsaure Lösung wurde nun diazotiert und einerseits mit β -Naphthol gekuppelt, wobei ein roter Eisfarbstoff entstand, der auf Grund seiner Ausfärbung mit einem von reinem Benzolsulfon-*p*-nitranilid ausgehend, analog dargestellten Eisfarbstoff identisch sein dürfte, andererseits mit Kupferchlorür nach der bekannten Methode von Sandmeyer behandelt. Nach halbständigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden die sich abscheidenden Flocken abfiltriert und zeigten nach dem mehrmaligen Umkristallisieren aus Benzin den konstanten Schmelzpunkt von 121°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem Benzolsulfon-*p*-chloranilid vom Schmelzpunkt 121° ergab keine Depression, wodurch das Vorliegen von Benzolsulfon-*p*-nitranilid im Rohprodukt erwiesen ist.

Bei der Behandlung des Benzolsulfophenylchloramides mit Natriumcyanid in acetonischer Lösung konnten trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen und Anwendung der verschiedensten Reinigungsmethoden (fraktionierte Kristallisation, Vakuumdestillation und Versuch der Verseifung vorhandener Cyangruppen) Benzolsulfoncyananilide nicht aufgefunden werden, wenn auch das Vorliegen derselben sehr wahrscheinlich ist.

5 g Benzolsulfophenylchloramid wurden in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und 6·3 g Aluminiumchlorid eingetragen. Unter heftiger Salzsäureentwicklung färbte sich das Gemisch violettrot; nach einer halben Stunde wurde das inzwischen braun gewordene Reaktionsgemenge erkalten gelassen, vom Schwefelkohlenstoff, der nach dem Verdampfen keinen nennenswerten Rückstand zeigte, abgegossen und mit verdünnter Salzsäure 1:1 versetzt. Das amorphe braunrote Produkt wurde mit Äther extrahiert, wobei als löslicher, die Haupt-

menge bildender Bestandteil, 4·5 g Benzolsulfon-*p*-chloranilid gefaßt wurde. Der in Äther unlösliche Rückstand, der in der Menge von 0·5 g isoliert wurde, löste sich in Alkalien, Alkohol, Phenol, Anilin und Eisessig; aus der Lösung in Kalilauge konnte die Verbindung durch Füllen mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden werden und schmolz undeutlich bei 217°. Abgesehen von den bei der Analyse gefundenen hohen Schwefelwerten, welche bereits auf das Mitreagieren von Schwefelkohlenstoff hinwiesen, konnte diese Annahme auch durch die Beobachtung gestützt werden, daß bei Anwendung von Benzol anstatt Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel diese Verbindung nicht entstanden war. Der letztgenannte Versuch, bei dem nur Benzolsulfon-*p*-chloranilid erhalten wurde, war für die Synthese eines Benzolsulfondiphenylamides gedacht.
