

Ramanspektren einiger Derivate der Sulfanilsäure*.

Von

A. Maschka und H. Aust.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 9. April 1954.)

Die Ramanspektren von 13 kristallisierten Benzolsulfonsäurederivaten werden mitgeteilt. Unter Mitbenützung bekannter Spektren von Verbindungen mit einer Sulfonylgruppe wird versucht, die Frequenzen der $S \rightarrow O$ -, $S-OH$ -, $S-N$ - und $C-S$ -Bindung anzugeben.

Die Ramanspektren zahlreicher Sulfonamide sind noch nicht beschrieben. Mit dieser Veröffentlichung der Spektren von 13 kristallisierten Benzolsulfonsäureamiden wird ein Beitrag zur Zuordnung vor allem der $S \rightarrow O$ - und $S-N$ -Frequenzen geliefert.

Experimentelles. Die von uns verwendete Versuchsanordnung arbeitet nach der *Gerlachschen* Methode der komplementären Filter und stimmt mit der schon beschriebenen¹ bis auf folgende Abänderung praktisch überein: Das Ramanrohr wird außen mit mehreren Schichten eines Filterlackes belegt, der aus einem Harnstoffeinbrennlack von 30% Trockensubstanz besteht, in dem 2% Rhodamin B 6 GDN Extra gelöst sind. Damit wird das Ramanrohr gleichmäßig bestrichen und der Lack 20 Min. bei 110° C eingebrannt. Er ist nur dann haltbar, wenn er durch Verwendung von Natriumnitrit als Filter gegen UV-Einwirkung entsprechend geschützt wird. In den drei Räumen der Viermantelküvette befinden sich (von außen nach innen): 1. Kühlwasser, 2. mit HNO_3 schwach angesäuerte Praseodymnitratlösung (zirka 30%ig), 3. Natriumnitritlösung (zirka 30%ig).

Die zu untersuchenden Substanzen wurden 2mal aus wäßr. Methanol (2 Vol. Methanol + 1 Vol. Wasser), das erste Mal in Gegenwart von Tierkohle, die Sulfanilsäure allein aus Wasser, umkristallisiert und besaßen die in Tabelle 1 angegebenen Schmelzpunkte.

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ M. v. Stein, A. Maschka, F. Wollrab und W. Gnisen, Z. physik. Chem. 201, 261 (1952).

Tabelle 1. Ramanfrequenzen ν in cm^{-1} und deren Intensitäten
(Schätzwerte in einer 10stufigen Skala).
(In Klammern gebräuchliche Handelsbezeichnungen und Schmelzpunkte.)

1-Aminobenzol-sulfonsäure-(4) (Sulfanilsäure, Schmp. 280°): $\nu = 241$ (0), 333 (0), 512 (1), 586 (0), 606 (1), 706 (2), 753 (1), 891 (1), 930 (2), 1036 (1), 1107 (1), 1219 (0), 1259 (1), 1319 (1), 1438 (1), 1607 (1), 1689 (1), 1780 (0), 1857 (0), 1935 (0), 2234 (0), 2530 (1), 2810 (1), 2937 (1).

1-Aminobenzol-sulfonsäure-4-amid (Sulfanilsäureamid, Schmp. 162°): $\nu = 184$ (1), 259 (2), 309 (1), 372 (2), 431 (1), 500 (0), 565 (1), 646 (1), 693 (2), 729 (0), 841 (1), 925 (1), 1014 (4), 1091 (3), 1132 (3), 1182 (1), 1204 (1), 1307 (4), 1417 (2), 1503 (2), 1591 (4), 1705 (0), 2301 (1), 2431 (1), 3056 (0), 3355 (2), 3445 (2).

1-Aminobenzolsulfonsäure-4-monomethylamid (Sulfanilsäuremonomethylamid, Schmp. 116°): $\nu = 226$ (0), 311 (0), 360 (0), 403 (0), 448 (0), 535 (0), 561 (0), 585 (0), 717 (0), 769 (0), 831 (0), 926 (1), 1021 (1), 1084 (1), 1136 (4b), 1224 (1), 1305 (1), 1412 (2), 1451 (1b), 1596 (8), 1842 (1), 3221 (2), 3265 (3b).

1-Aminobenzol-sulfonsäure-4-dimethylamid (Sulfanilsäuredimethylamid, Schmp. 166 bis 168°): $\nu = 214$ (1), 256 (1), 308 (1), 357 (2), 410 (1), 548 (1), 606 (1), 632 (0), 672 (0), 706 (1), 741 (1), 772 (0), 799 (2), 856 (0), 939 (0), 1066 (1), 1098 (1), 1136 (1b), 1197 (0), 1219 (0), 1337 (1b), 1393 (2), 1595 (3b), 1801 (2), 2060 (1), 2242 (1), 2335 (1), 2499 (2).

Benzol-sulfonsäureamid (Schmp. 152 bis 154°): $\nu = 552$ (1), 584 (1), 685 (1), 646 (3), 672 (1), 696 (2), 829 (2), 846 (4), 871 (1), 897 (1), 947 (1), 979 (1), 1031 (1), 1060 (1), 1163 (1), 1195 (3), 1293 (0), 1311 (1), 1383 (1), 1421 (1), 1493 (1), 1530 (1), 1651 (1), 1679 (1), 1791 (1), 1830 (1), 1989 (1), 2058 (1), 2097 (1), 2183 (1), 2308 (1), 2406 (2), 2519 (1b), 2563 (1), 2752 (1), 2781 (1).

1-Methylbenzol-sulfonsäure-4-amid (p-Toluolsulfamid, Schmp. $137,5^\circ$): $\nu = 296$ (2), 418 (0), 475 (0), 579 (0), 627 (1), 702 (1), 805 (2), 916 (2), 977 (1), 1099 (1), 1149 (4), 1260 (0), 1338 (0), 1454 (0), 1594 (3), 1809 (0), 1909 (1), 1992 (0), 2289 (0).

1-Methylbenzol-sulfonsäure-4-chlorid (p-Toluolsulfochlorid, Schmp. 69°): $\nu = 307$ (4 sb), 370 (4), 393 (2), 416 (1), 440 (1), 475 (0), 497 (1), 517 (1), 565 (1), 611 (1), 685 (1b), 799 (1), 897 (1), 963 (1), 994 (2), 1076 (2), 1163 (7), 1211 (2), 1306 (0), 1373 (0), 1429 (1), 1591 (6), 1617 (1), 1643 (1), 2503 (1), 2736 (1), 2963 (0), 3221 (0), 3363 (0).

1-Aminomethylbenzol-sulfonsäure-4-amid (Marfanil, Medusin, Schmp. 153°): $\nu = 193$ (1), 214 (1), 262 (1), 349 (0), 448 (0), 531 (3 sb), 597 (0), 645 (0), 717 (1), 797 (1), 848 (0), 897 (3), 955 (1), 999 (0), 1057 (0), 1087 (1), 1156 (0), 1334 (2), 1379 (0), 1436 (1), 1472 (1), 1508 (1), 1569 (1), 1576 (1), 1604 (5), 1660 (1), 1704 (1), 1821 (0), 1891 (0), 2113 (3), 2238 (0), 2287 (0), 2397 (1), 2998 (0), 3333 (0).

2-Sulfanilamidothiazol (Sulfathiazol, Cibazol, Eleudron, Thiazamid, Schmp. 200°): $\nu = 169$ (0), 206 (0), 246 (0), 327 (1b), 385 (2), 440 (1b), 536 (1), 636 (2), 687 (0), 721 (1), 746 (0), 774 (0), 845 (0), 1136 (2b), 1187 (1), 1325 (1b), 1381 (1), 1412 (0), 1491 (1), 1535 (1), 1595 (3), 1671 (2), 2308 (1), 2386 (0), 2515 (0), 2728 (1), 2836 (1), 3042 (0), 3221 (0), 3355 (0).

2-Sulfanilamido-guanidin (Sulfaguanidin, Guanicil, Sulfoguanil, Schmp. 190°): $\nu = 327$ (3 sb), 539 (0), 631 (1), 657 (1), 697 (1), 717 (2), 744 (2), 826 (3b), 877 (0), 951 (1), 1189 (1), 1222 (0), 1275 (1), 1313 (1), 1408 (1), 1441 (1), 1595 (7), 1641 (0), 1783 (1), 1834 (0), 1849 (1), 1898 (0), 1998 (0), 2087 (0), 2169 (0), 2925 (0), 3049 (0), 3126 (0), 3199 (0), 3338 (0).

2-Sulfanilamido-pyrimidin (Sulfadiazin, Pyrimal, Schmp. 255°): $\nu = 539$ (0), 596 (0), 622 (1), 644 (1), 662 (1), 691 (1), 738 (2), 1190 (1), 1312 (1), 1371 (0), 1425 (1), 1647 (2), 1908 (3), 1945 (1), 2152 (3), 2255 (3), 2288 (1), 2331 (1), 2324 (1), 2400 (1), 2885 (1), 3232 (1), 3248 (1), 3267 (1).

2-Sulfanilamido-4-methyl-pyrimidin (Sulfamerazin, Percoccide, Schmp. 237°): $\nu = 349$ (0), 437 (0), 502 (1), 537 (1), 577 (3), 599 (1), 642 (0), 671 (1), 700 (1), 756 (0), 846 (1), 980 (1), 1022 (1), 1152 (1), 1174 (1), 1381 (0), 1434 (1), 1502 (0), 1537 (1), 1578 (1), 1825 (1), 2154 (5), 2270 (1), 2285 (1).

2-Sulfanilamido-4,6-dimethyl-pyrimidin (Diazil, Debenal, Sulfamethazin, Sulfamezatin, Schmp. 205°): $\nu = 214$ (1), 252 (1), 292 (1), 340 (3 b), 400 (3), 436 (0), 532 (1), 640 (1), 685 (1), 697 (0), 721 (0), 776 (0), 796 (2), 865 (0), 940 (1), 979 (1), 1025 (0), 1068 (1), 1150 (1), 1168 (1), 1208 (1), 1273 (1), 1401 (0), 1426 (1), 1491 (1), 1654 (2), 1679 (2), 1811 (1), 1921 (4 b), 2000 (1), 2065 (0), 2290 (0), 2324 (1), 2381 (1).

Ergebnisse und Diskussion. Die in Tabelle 1 verzeichneten Zahlen geben die Frequenzen und Intensitäten der Ramanlinien der untersuchten Substanzen an. Aus diesem ermittelten sowie dem in der Literatur bereits vorliegenden Zahlenmaterial haben wir versucht, Frequenzen für einzelne Bindungen anzugeben (Tabelle 2). In die Zusammenstellung (Tabelle 2) wurden Verbindungen mit einem zweiten Ring nicht aufgenommen, weil bei diesen noch unübersichtlichere Verhältnisse vorliegen.

Wie sich zeigt, treten die Frequenzen 1060 bis 1126 und 1132 bis 1180 cm^{-1} in den freien Sulfonsäuren, den Sulfonsäurechloriden und den Sulfonsäureamiden bzw. deren N-Substitutionsprodukten auf. Es ist naheliegend, diese Frequenzen in Übereinstimmung mit *R. Vogel-Högler*² den S \rightarrow O-Schwingungen zuzuschreiben. Daß die Frequenzen der Benzolsulfonsäurederivate um etwa 60 bis 100 cm^{-1} niedriger liegen als die von *Vogel-Högler* für Alkylsulfone gefundenen, kann durch die größere Masse der Substituenten erklärt werden.

Die bei Sulfonsäuren bzw. deren Amiden im Bereich 891 bis 955 cm^{-1} auftretenden Frequenzen dürften der S—OH- bzw. S—N-Schwingung zukommen, weil sie in den beiden Sulfonsäurechloriden, also in Verbindungen, die weder eine S—N-, noch eine S—OH-Bindung haben, fehlten. In diesen Substanzen tritt jedoch eine Linie bei etwa 450 cm^{-1} auf, die möglicherweise der S—Cl-Bindung entspricht².

Andererseits geben aber *Angus* und Mitarbeiter³ auf Grund der Spektren von fünf, die S—N-Bindung enthaltenden Substanzen an, daß die S—N-Frequenz im Bereiche von 1055 bis 1105 cm^{-1} liegen soll. Bei einer dieser Verbindungen, dem N,N'-Dithiopiperidin, liegt sie bei 1055 cm^{-1} . Es muß allerdings bemerkt werden, daß bereits das Ramanspektrum des

² *R. Vogel-Högler*, Acta Physica Austriaca **1**, 323 (1948).

³ *R. W. Angus*, *A. H. Leckie* und *T. I. Williams*, Trans. Faraday Soc. **34**, 793 (1938).

Tabelle 2. Zusammenstellung der lagebeständigen Frequenzen (in cm^{-1}).

(Zeichenerklärung: — Frequenz kann in diesem Molekül nicht auftreten; ? Frequenz nicht gefunden bzw. in der Literatur nicht angegeben.)

	(S—O) sym.	(S—O) asym.	(S—OH)	(S—N)	(S—Cl)	Anmerkung
Benzolsulfonsäure, krist.	1124	1180	896	—	—	<i>Landolt-Börnstein</i> ⁴
Benzolsulfonsäurechlorid, krist.	1076	1168	—	—	457	<i>Landolt-Börnstein</i> ⁴
Benzolsulfonsäureamid, { krist.	1078	1156	—	900	—	<i>Landolt-Börnstein</i> ⁴
	1060	1163	—	897	—	diese Arbeit
1-Methylbenzol-sulfonsäure, krist.	1126	?	?	—	—	<i>Landolt-Börnstein</i> ⁴
1-Methylbenzol-sulfonsäurechlorid, krist. ...	1076	1163	—	—	440 oder 475	diese Arbeit
1-Methylbenzol-sulfonsäureamid in Lösung (Methanol)	1105	?	—	912	—	<i>Angus und Mitarb.</i> ³
	1073	1144	—	915	—	<i>Angus und Mitarb.</i> ³
	1099	1149	—	916	—	diese Arbeit
1-Aminobenzol-sulfonsäure-(4), krist.	1107	?	891	—	—	„ „
1-Aminobenzol-sulfonsäure-4-amid, krist. ...	1091	1132	—	925	—	„ „
1-Aminobenzol-sulfonsäure-4-monomethylamid, krist.	1084	1136	—	926	—	„ „
1-Aminobenzol-sulfonsäure-4-dimethylamid, krist.	1098	1136	—	939	—	„ „
1-Aminomethylbenzol-sulfonsäure-4-amid, krist.	1087	1156	—	955	—	„ „

Piperidins bei 1050 cm^{-1} eine starke Linie aufweist⁴ und daß in den — übrigens relativ linienarmen — Spektren dreier anderer Substanzen in dem von uns für die S—N-Bindung vorgesehenen Bereich ebenfalls Ramanlinien auftreten.

⁴ *Landolt-Börnstein*, Zahlentafeln, 6. Aufl., Bd. I, 2. und 3. Teil. 1951.

*Schreiber*⁵ ermittelte die Ultrarotspektren einer größeren Zahl von Verbindungen mit der Atomgruppierung $-\text{SO}_2-$ im Frequenzbereich oberhalb 1000 cm^{-1} und schreibt auf Grund einer ausführlichen Diskussion eine Reihe von Frequenzen zwischen 1000 und 1500 cm^{-1} der SO_2 -Gruppe zu, was mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopie in Einklang steht.

Hinsichtlich der C—S-Frequenzen schließlich finden sich in den vorliegenden Ergebnissen in dem von *Vogel-Högler*² angegebenen Bereich (700 bis 800 cm^{-1}) ebenfalls starke Ramanlinien.

Den folgenden Firmen, die uns durch Überlassung von Substanzen unterstützten, danken wir bestens: Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen (Sulfanilsäure, Sulfanilsäureamid, Sulfanilsäuremono- und -dimethylamid, Benzolsulfonsäureamid, p-Toluolsulfamid, Marfanil, Eleudron, Debenal), Boots Pure Drug Comp. Ltd., Nottingham (Sulphathiazole, Sulphanilamide, Sulphaguanidine), Herts Pharmaceuticals Ltd., Welwyn Garden City (Sulphathiazole), N. V. Societeit voor Chemische Industrie, Katwijk (Sulfaguanidine), Nyegard & Co., Oslo (Sulfadiazin, Sulfamerazin), Dr. A. Wander G. m. b. H., Wien (Sulfaguanidin, Sulfamethazin) und Cilag-Austria, Wien (Diazil).

⁵ *K. C. Schreiber*, *Analyt. Chemistry* **21**, 1170 (1949).