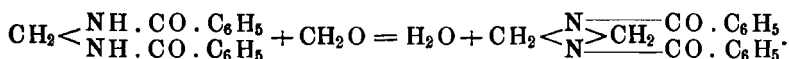


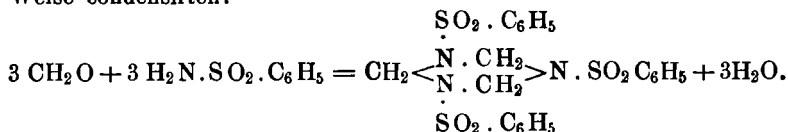
410. A. Magnus-Levy: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzolsulfonamid.

(Eingegangen am 10. August.)

Im Jahre 1874 stellte Nencki¹⁾ durch Condensation von (einem Molekül) Acetaldehyd mit (2 Molekülen) Benzamid einen Körper dar, der sich als Aethylidendibenzamid erwies. Vor Kurzem wies Pulvermacher²⁾ nach, dass Formaldehyd in gleicher Weise mit Benzamid reagirt; er erhielt so das bereits bekannte »Hipparaffin«, die Dibenzoylverbindung des nur in Derivaten bekannten, im freien Zustand wohl nicht existenzfähigen Methylendiamins. Es lag nahe, zu versuchen, ein zweites Molekül Formaldehyd auf das Hipparaffin resp. seine Homologen (Aethylen-Pentamethylendiamindibenzoyl etc.) einwirken zu lassen, und so unter abermaligem Austritt von Wasser zu einem ringförmigen Gebilde, zu einem Iminderivat zu gelangen, nach folgendem Schema:



Eine derartige Reaction konnte trotz Anwendung der verschiedenartigsten Reactionsbedingungen nicht erzielt werden. Das am Stickstoffatom der Benzoylderivate befindliche Wasserstoffatom ist, — auch unter anderen Bedingungen, — nicht mehr durch Aethylradicale ersetzbar. — Dagegen hat Hinsberg³⁾ jüngst gezeigt, dass in den Benzolsulfonsäurederivaten der Amine, auch das zweite Wasserstoffatom vertretbar ist, durch Metalle sowohl, wie durch organische Radicale. Hier war die Möglichkeit gegeben, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Benzolsulfonamid beide Wasserstoffatome des Amids mit dem Aldehyd-Sauerstoff austreten werden, und zwar war nach Analogie der Condensation zwischen Formaldehyd und Benzamid zu erwarten, dass die beiden Wasserstoffatome die mit dem Sauerstoff einer Aldehydgruppe als Wasser austreten, nicht einem, sondern zwei verschiedenen Molekülen des Amids entstammen, und dass deren restirende Wasserstoffatome mit anderen Aldehydgruppen reagiren würden, so dass je 2 oder je 3 Moleküle des Aldehyds und des Amids mit einander unter Ringbildung sich in folgender Weise condensirten:



¹⁾ Diese Berichte 7, 159.

²⁾ Diese Berichte 25, 311.

³⁾ Ann. d. Chem. 265, 178.

In der That konnten aus dem Reactionsproduct zwei (alkali-unlösliche) Körper isolirt werden, denen die gleiche empirische Zusammensetzung $\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_7\text{H}_7\text{NSO}_2$ zukam; der eine besitzt die dreifache Moleculargrösse der empirischen Formel, der andere, der weniger genau untersucht ist, mit grosser Wahrscheinlichkeit die doppelte.

Es handelt sich in diesen Producten um Benzolsulfoderivate eines sechs- resp. viergliedrigen, abwechselnd aus C- und N-Atomen zusammengesetzten Ringes, um ein

Tri-benzolsulfon-trimethylen-triimid, resp. ein

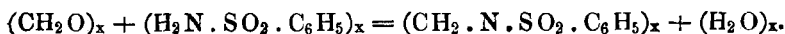
Di-benzolsulfon-dimethylen-diimid.

Der freie sechsgliedrige Ring kann, wenn er überhaupt beständig ist (er kann als ein reducirter Triazinring aufgefasst werden) aus diesem Derivat durch Verseifen mit Salzsäure nicht dargestellt werden, er zerfällt dabei in Ammoniak und Formaldehyd.

Experimenteller Theil.

Benzolsulfonamid wird in alkoholischer Lösung mit einem starken Ueberschuss von 40 procentiger, wässriger Formaldehydlösung und etwas Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, und diese Procedur 1—2 Mal wiederholt. Aus dem Reactionsproduct wird mit wässriger Natronlauge unverändertes Benzolsulfonamid extrahirt, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, es bleibt ein krystallisirtes Product a) ungelöst, fast rein zurück, von dem nur kleine Mengen in den Alkohol übergehen, das alkoholische Filtrat enthält in der Hauptsache einen Körper b), der durch Einengen und fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol von den Beimengungen des Körpers a) leicht befreit wird.

a) Dieser Körper, in Wasser und Alkali unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich, wird, aus Eisessig umkrystallisirt, in schönen weissen Nadeln vom S. P. 217° erhalten. Die Elementaranalyse zeigt, dass zu seiner Bildung gleiche Moleküle Formaldehyd und Benzolsulfonamid zusammengetreten sind:



Analyse: Ber. für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NSO}_2)_x$.

Procente: C 49.70, H 4.14, N 8.28,

Gef. » » 49.90, 49.89, » 4.32, 4.72, » 8.17, 8.16,

Ber. Procente: S 18.94, O 18.94.

Gef. » » 18.75, 18.75.

Die Molecularbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab, dass für diesen Körper die empirische Formel zu verdreifachen ist:

Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$: 507,

Gef.: 479 u. 510.

Es handelt sich bei diesem Tribenzolsulfon-trimethylen-triimid jedenfalls um einen sechsgliedrigen Ring, analog den im Trioxymethylen, in den Trithioaldehyden vorhandenen, nur dass hier die ringförmige Bindung statt durch Sauerstoff- oder Schwefelatome durch Stickstoffatome vermittelt wird. Ob dieser Körper bei Anwendung des Trioxymethylens an Stelle des Formaldehyds ebenfalls und vielleicht ausschliesslich entsteht, wurde nicht untersucht, da Versuche mit Benzamid ergeben hatten, dass stets das gleiche (hier monomoleculare) Product, das Methylen-diamin-dibenzoyl entsteht, gleichgültig, ob man Formaldehydlösung oder festes Oxymethylen benutzt.

Beim Verseifen mit concentrirter Salzsäure im Druckrohr bei 160° wird der Körper vollständig gespalten in Ammoniak (als Salmiak gewonnen), Formaldehyd (Reduction von Silbernitrat) und die Componenten der Benzolsulfosäure; eine organische Base war in den Zersetzungsproducten nicht aufzufinden.

Der alkalienlösliche Körper b) ist in Alkohol leicht löslich und zeigt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in schönen glänzenden Nadeln gewonnen, den Schmelzpunkt 132° . Er besitzt die gleiche empirische Zusammensetzung wie der Körper a, nämlich $C_7H_7 \cdot NSO_2$. (Obgleich die Zahlen hier trotz sorgfältigster Umkrystallisation nicht scharf stimmen, liegt die Möglichkeit einer anderen Zusammensetzung wohl kaum vor).

Analyse: Ber. für $C_7H_7 \cdot N \cdot SO_2$.

Procen-te: C 49.70, H 4.14, N 8.28,

Gef. » » 49.08, 49.33, 49.38, » 4.55, 4.82, 4.92, » 8.29, 7.78,

Ber. Procent: S 18.94, O 18.94.

Gef. » » 18.73.

Der Körper besitzt die doppelte Moleculargrösse der empirischen Formel:

Ber. für $(C_7H_7NSO_2)_2$: 338,

Gef.: 375 u. 388.

Ein Körper, dem die einfache Moleculargrösse zukäme, wurde nicht beobachtet; ebensowenig ein Körper, in dem nach Analogie der Reaction zwischen Formaldehyd und Benzamid ein Molekül des Aldehyds mit zwei Molekülen des Amins in Verbindung getreten wäre; ein solcher Körper, ein Dibenzolsulfo-methylen-diamid müsste nach der Hinsberg'schen Regel in Alkali löslich sein, da er zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome besitzen würde.

Freiburg, Laboratorium von Prof. Baumann.