

Mengen des löslichen Stoffes in hübschen Nadelchen. In dem Medium Benzol, welches den Säurechloridresten gegenüber Nebenvalenzen nicht zur Geltung bringt, bleibt das trimere Phosphorstickstoffgerüst des ursprünglichen Moleküles also erhalten, es wird, wenn wir eine cyclische Formel annehmen, durch das Ammoniak zwar der Ring geöffnet, aber nur die beiden äußersten Chloratome werden durch die Aminogruppe ersetzt, wenn der Ring nicht überhaupt erhalten bleibt.

Ganz anders verläuft die Reaktion in Pyridin-Lösung. Auffälligerweise färbt sich die Reaktionsmasse kurz nach dem Beginn des Ammoniak-Einleitens gelb, und schließlich wird sie dunkelbraun. Man wird unwillkürlich an die von Zincke entdeckte Einwirkung von 2,4-Dinitro-chlor-benzol auf Pyridin und die Spaltung des Anlagerungsproduktes durch Amine erinnert, die zu gefärbten Derivaten des Glutaconaldehydes führt, oder an die Reaktion von Pyridin mit Bromcyan und anderen Halogenverbindungen. Sicher tritt auch in unserm Falle das Pyridin in Reaktion unter primärer Bildung eines Phosphornitril-pyridiniumchlorides, welches durch Ammoniak aufgespalten und in eine stark gefärbte Verbindung verwandelt wird, welche sich von dem Glutaconaldehyd ableiten läßt. Dadurch ist wohl der Beweis für die Zulässigkeit unserer Anschauung über die Konstitution der Chlorphosphorstickstoffe erbracht.

Neues Material, welches die hier angeschnittenen Fragen noch weiter zu klären gestattet, hoffen wir, schon in der allernächsten Zeit beibringen zu können.

### 288. Adolf Sonn und Ernst Schmidt: Über die Darstellung von Sulfinssäure-aniliden mit Hilfe der Grignardschen Reaktion.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 30. Juni 1924.)

Erst vor einem Jahre sind Amide von aromatischen Sulfinssäuren durch vorsichtige Umsetzung der durch ein indifferentes Lösungsmittel verdünnten Säurechloride mit Aminen erhalten worden<sup>1)</sup>, nachdem ihre Darstellung aus den Sulfinssäure-anhydriden<sup>2)</sup> und den Chloriden<sup>3)</sup> früher nicht gelungen war. Wir hatten inzwischen mit Hilfe der Grignardschen Reaktion die Anilide einiger Sulfinssäuren dargestellt, indem wir Grignardsche Lösungen mit Thionyl-anilin in Reaktion brachten. Es lassen sich auf diese Weise auch die Anilide aliphatischer Sulfinssäuren, die ebenso wie die Chloride bis jetzt noch unbekannt waren, gewinnen; z. B.:



Bei der Zersetzung der Anlagerungsverbindungen mit Säure entstanden neben den Aniliden in ziemlich beträchtlicher Menge Zerfallsprodukte; die Zerlegung wurde deshalb mit ammoniakalischer Salmiaklösung vorgenommen. Auf aliphatische Thionyl-amine haben wir unsere Versuche nicht ausgedehnt.

#### Beschreibung der Versuche.

Benzolsulfinssäure-anilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

In die aus 15.7 g Brom-benzol, 2.4 g Magnesium und 100 ccm Äther hergestellte Grignard-Lösung läßt man unter Kühlung 13.9 g durch Äther

<sup>1)</sup> J. v. Braun und W. Kaiser, B. **56**, 549 [1923].

<sup>2)</sup> Knoevenagel und Polack, B. **41**, 3323 [1908].

<sup>3)</sup> Hilditch und Smiles, B. **41**, 4111 [1908].

verdünntes Thionyl-anilin zutropfen. An der Einfallsstelle bilden sich weißgelbe Flocken, die beim Schütteln verschwinden. Nach beendeter Zugabe ist die über dem dunklen Bodensatz stehende Flüssigkeit rotgelb gefärbt. Beim Schütteln des Magmas mit Eis, ammoniakalischer Salmiaklösung und Äther geht alles in Lösung. Die rote ätherische Lösung scheidet nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim Einengen gelbe, schuppige Krystalle (9.5 g) aus.

Sie wurden zur Analyse aus Alkohol und Petroläther und dann aus Benzol umkrystallisiert.

0.4293 g Sbst.: 25.18 ccm N (19°, 758 mm, über 33-proz. KOH). — 0.2140 g Sbst.: 12.3 ccm N (24°, 758 mm, über 33-proz. KOH). — 0.1484 g Sbst.: 0.1569 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ONS. Ber. N 6.45, S 14.76. Gef. N 6.84, 6.59, S 14.52.

Das Anilid ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin. Es schmilzt bei 112—113°.

Phenyl-methan-sulfinsäure-anilid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.SO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Bei Zugabe des Thionyl-anilins (13.9 g) zu der Grignard-Lösung aus 12.65 g Benzylchlorid und 2.4 g Magnesium entwickelt sich so viel Wärme, daß der Äther trotz der Kühlung ins Sieden gerät. Das entstandene rote Magma wird nach der Zersetzung mit Eis mit einer salmiakhaltigen Ammoniaklösung wiederholt digeriert. Den unlöslichen weißen Rückstand saugt man ab und krystallisiert ihn nach dem Trocknen auf Ton im Vakuum-Exsiccator aus Benzol um. Es werden 12 g farbloser Krystalle — spitze Nadeln — erhalten.

Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol umkrystallisiert.

0.1729 g Sbst.: 9.53 ccm N (21°, 758 mm, über 33-proz. KOH). — 0.1625 g Sbst.: 0.1660 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ONS. Ber. N 6.06, S 14.03. Gef. N 6.38, S 13.87.

Das Benzyl-sulfinsäure-anilid ist leicht löslich in Essigester und Alkohol, sehr schwer in Äther, Ligroin und Wasser. Der Schmp. liegt bei 144—145°.

Äthan-sulfinsäure-anilid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.SO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Die Reaktion des Thionyl-anilins (13.9 g) mit der Grignard-Lösung (11 g Äthyl-bromid, 2.4 g Mg) ist sehr lebhaft. Es entsteht über grauschwarzem Magma eine rote Lösung. Nach Zersetzung mit Salmiak-Ammoniak wird der ätherische Auszug mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Er hinterläßt nach dem Verjagen des Lösungsmittels einen gelbbraunen Krystallkuchen (6.2 g), der mit Petroläther gewaschen wird. Beim Umkrystallisieren aus Benzol erhält man feine Nadelchen vom Schmp. 72°. Die Verbindung ist hygroskopisch; sie löst sich leicht in Äther, Alkohol und Essigester, nicht in Petroläther.

0.1816 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 761 mm, über 33-proz. KOH). — 0.5230 g Sbst.: 0.7255 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ONS. Ber. N 8.28, S 18.95. Gef. N 8.48, S 19.05.