

Die Ausbeuten betragen:

1. Fraktion 0.7–0.8 g vom Schmp. 146–147^o,

2. Fraktion 0.5–0.6 g vom Schmp. 145–146^o.

Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen (für beide Fraktionen $c \approx 2.5$ in Alkohol) sind in der Tafel 2 enthalten.

(Chininsalz des rechtsdrehenden *N*-Carbäthoxy-sulfanilyl-methionins)

Die Darstellung des Salzes erfolgte aus 2.3 g (+)-*N*-Carbäthoxy-sulfanilyl-methionin und 3 g Chinin in 80 ccm absol. Äthanol entsprechend der Darstellung des vorstehenden Salzes.

1. Fraktion: 1.8 g kleiner Nadeln und Säulen; Schmp. 164–167^o,

2. Fraktion: 1.5 g.

$C_{34}H_{44}O_8N_4S_2$ (700.8) Ber. S 9.15 Gef. S 9.16

Durch die übliche Aufarbeitung wurden aus beiden Fraktionen je 0.6–0.7 g Säure (Schmp. 145–147^o) isoliert. Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen sind in der Tafel 2 enthalten.

205. Dieter Klamann und Gertrude Hofbauer: Reduktive Spaltungen von Sulfamiden

[Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien]

(Eingegangen am 9. Juli 1953)

Sulfamide aliphatischer und aromatischer Amine werden durch reduktive Spaltung sowohl in alkalischem Medium (durch Natrium und Alkohole) als auch in saurer Lösung (durch Zink und Säuren, Zinn(II)-chlorid) glatt zu den betreffenden Aminen zerlegt. Zum Studium des Reaktionsverlaufes wurde das Verhalten der möglichen Zwischenprodukte untersucht; demnach dürfte die Primärreaktion unter Bildung von Amin und Sulfinsäure verlaufen. Im sauren Medium erfolgt neben der reduktiven eine katalytische Spaltung.

N-Alkyl-sulfanilide lassen sich auch durch Natriumamylat glatt unter Bildung von Amin und Sulfonsäure aufspalten.

Die reduktive Spaltung von Sulfamiden ist bisher präparativ mit Hilfe von Natrium und Amyl- oder Butylalkohol nur in wenigen Fällen durchgeführt worden, wenn andere Spaltungsmethoden (vor allem mit Säuren) mißlingen¹⁾.

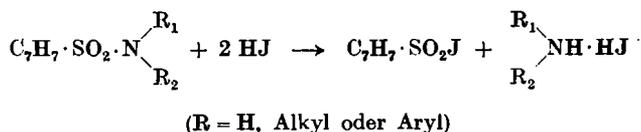
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Alkylierungen und Spaltungen von Sulfamiden²⁾ haben wir kürzlich festgestellt, daß bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure die von E. Fischer³⁾ angenommene primäre Re-

¹⁾ C. Howard u. W. Marckwald, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2031 [1899]; J. M. Janbikow, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.) **8** (70), 1545 [1939]; A. W. Ruddy, A. Weston u. C. M. Suter, J. Amer. chem. Soc. **65**, 674 [1943]; nach Abschluß unserer vorliegenden Arbeiten auch H. Stetter, Chem. Ber. **86**, 197, 380 [1953].

²⁾ D. Klamann, G. Hofbauer u. F. Drahowzal, Mh. Chem. **83**, 870 [1952]; D. Klamann u. G. Hofbauer, Mh. Chem. **84**, 62 [1953]; Liebigs Ann. Chem. **581**, 182 [1953]. Bezüglich weiterer Sulfamid-Literatur vergl. C. M. Suter, The organic Chemistry of Sulfur, Tetravalent Sulfur Compounds, J. Wiley and Sons, New York, 3. Aufl. 1948, S. 581ff.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 93 [1915].

duktion der Sulfonylgruppe offenbar nicht eintritt, sondern daß zunächst im Sinne der Gleichung



Spaltung in Amin und Sulfonsäure bzw. Sulfojodid erfolgt, wclch letzteres dann bis zum *p*-Thiokresol reduziert wird. Wir haben daher vermutet, daß die Reduktion der Sulfonylgruppe in Arylsulfamiden nur äußerst schwer eintritt und daß deshalb als Primärreaktion eine reduktive Spaltung in Sulfinsäure und Amin anzunehmen sei.

Zur Klärung dieser Annahme haben wir im Anschluß an unsere vorgenannten Arbeiten²⁾ auch die reduktive Spaltung von Sulfamiden untersucht.

Bei der Einwirkung von Natrium auf die siedenden Lösungen der *p*-Toluolsulfamide in *iso*-Amylalkohol konnten die betreffenden Amine ausnahmslos in 80–90-proz. Ausbeute gewonnen werden (vergl. Tafel 1, S. 1249). Der *p*-Toluolsulfonylrest wird bei dieser Reaktion in Toluol, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff zerlegt.

Selbst *N*-Alkyl-sulfamide und -anilide mit langen Alkylresten ließen sich glatt und ohne Zersetzung zu den entsprechenden Basen spalten. Irgendwelche Nebenreaktionen (z. B. Hydrierungen) haben wir hierbei nicht beobachtet, während bei der Spaltung der höheren Alkyl-Verbindungen durch Säuren entweder nur geringfügige Spaltung oder Verharzungen, Oxydationen und dergl. zu vermerken waren²⁾. Die Methode der reduktiven Spaltung von Sulfamiden ist nach unseren Erfahrungen als die weitaus schonendste und besonders für Derivate mit längeren Alkylresten auch präparativ schnellste und günstigste anzusehen.

Um einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, haben wir die möglichen Zwischenprodukte einer analogen Behandlung mit Natrium in Amylalkohol unterworfen.

Hierbei konnten wir feststellen, daß Natriumsulfit und *p*-Thiokresol unter diesen Bedingungen keinen Schwefelwasserstoff liefern. *p*-Toluolsulfonsäure und ihr Natriumsalz geben nur Schwefeldioxyd, Natrium-*p*-toluolsulfinat wiederum lediglich Schwefelwasserstoff. Ausschließlich *p*-Toluolsulfinsäure bildete unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Sulfamid-Spaltungen sowohl H₂S als auch SO₂ in etwa gleichen Mengen wie die Sulfamide (Tafel 2, S. 1250).

Als stärkster Einwand gegen die Annahme einer reduktiven Spaltung der Sulfamide durch Natrium und Amylalkohol könnte zunächst unsere Beobachtung gelten, daß auch mit Natriumamylat in siedendem Amylalkohol Zerlegung von *N*-Alkyl-*p*-toluolsulfaniliden erfolgt (Tafel 3, S. 1251), was präparativ vor allem für jene Fälle wichtig ist, bei denen durch nascierenden Wasserstoff eine Reduktion der Amine auftreten könnte⁴⁾.

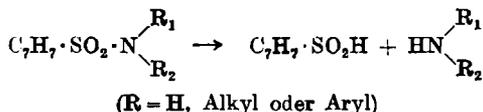
Neben den *N*-Alkyl-anilinen entsteht bei dieser Natriumamylat-Spaltung Natrium-*p*-toluolsulfonat und auch etwas Schwefeldioxyd. Es dürfte sich also nicht um eine Reduktion, sondern um eine alkalische Aufspaltung handeln, die gegenüber den bisher be-

⁴⁾ Vergl. H. Stetter, Chem. Ber. **86**, 381 [1953].

kannten Sulfamid-Zerlegungen dieser Art einige Vorteile besitzt. Durch Natriumphenolat gleicher Konzentration dagegen konnten wir in Amylalkohol unter vergleichbaren Bedingungen nur geringfügige Zerlegung von *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid beobachten²⁾.

Zum Unterschied von obiger reduktiver Spaltung mußten wir weiterhin feststellen, daß nicht nur *p*-Toluolsulfonyltrimethylenimid (Howard und Marckwald¹⁾), sondern zum Beispiel auch *p*-Toluolsulfanilid durch Natriumamylat praktisch nicht zerlegt wird³⁾. Da letzteres mit Natrium und Amylalkohol aber leicht und fast quantitativ Anilin liefert, ist für diese Spaltung zweifellos ein anderer Reaktionsverlauf als für jene mit dem Natriumamylat anzunehmen.

Nach unseren bisherigen Ergebnissen scheint es sich somit bei der Einwirkung von Natrium in Amylalkohol trotz der von uns erstmalig beobachteten Spaltwirkung des Natriumamylats vorwiegend um eine primäre Zerlegung in Amin und Sulfinsäure zu handeln, die dann teilweise unter Toluolabspaltung SO_2 liefert und teilweise weiter reduziert wird.



Eine ihrer Reduktionsstufen (Sulfensäure?) dürfte dann Schwefelwasserstoff abspalten. Lediglich nach Erreichung einer höheren Amylatkonzentration ist eine geringe, parallel-laufende alkalische Aufspaltung der Sulfamide nicht völlig auszuschließen.

Natriumsulfinat spaltet unter unseren Reaktionsbedingungen kein SO_2 ab (Tafel 2). Dadurch — sowie durch Untersuchungen über die Einwirkung von LiAlH_4 und Grignard-Verbindungen auf Sulfamide⁴⁾ — erscheint eine primäre Reduktion zum Sulfinsäureamid und dessen alkalische Verseifung unwahrscheinlich.

Auch im sauren Medium ließen sich *N*-Alkyl-*p*-toluolsulfanilide bei Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel mit Hilfe von Zink und Säure vorzüglich spalten (Tafel 4, S. 1251). Als Nebenprodukt trat hierbei *p*-Thiokresol auf, dessen Menge mit zunehmender Länge der Alkylreste der genannten Sulfanilide anstieg. H_2S oder SO_2 wurde nicht gebildet.

Ebenso wie nascierender Wasserstoff wirkte Zinn(II)-chlorid in Essigsäure-Lösung (Tafel 5, S. 1252).

Auf Grund der kürzlich von uns berichteten Ansolvosäure-Katalyse bei der Sulfamid-Spaltung durch Säuren²⁾ ist bei der „reduktiven“ Spaltung im sauren Medium zweifellos auch eine Mitwirkung der eingesetzten bzw. bei der Reaktion gebildeten Metallsalze (ZnCl_2 , SnCl_2 , SnCl_4) anzunehmen, so daß außer einer Reduktion auch eine reine Spaltung verlaufen dürfte. Bei den durch Säuren und Ansolvosäuren schwerer spaltbaren Sulfamiden (wie z. B. dem *N*-*n*-Dodecyl-*p*-toluolsulfanilid) scheint die reduktive Spaltung vorzuziehen, wie aus den wesentlich größeren Thiokresol-Mengen geschlossen werden kann (Tafel 4).

¹⁾ Ähnlich dürften sich allgemein *p*-Toluolsulfonyl-Derivate aliphatischer Amine verhalten; diesbezügliche Arbeiten sind im Gange.

²⁾ D. Klamann, *Mh. Chem.* 84, 651 [1953]; s. a. L. Field u. F. A. Grunwald, *J. org. Chemistry* 16, 946 [1951]. Über die analoge Reaktion von LiAlH_4 mit Carbonsäureamiden vergl. F. Weygand u. G. Eberhardt, *Angew. Chem.* 64, 458 [1952] und die dort zit. Literatur.

Eine klare Entscheidung über das Ausmaß der reduktiven Spaltung in saurer Lösung kann noch nicht getroffen werden, doch dürfte die von uns festgestellte katalytische Wirkung der Metallsalze²⁾ beträchtlich sein, da *p*-Toluolsulfanilid unter diesen Bedingungen kaum zerlegt wurde und andererseits mit Calcium in Essigsäure keine Spaltung gelang. Ebenso konnte auch mit Hilfe von amalgamiertem Aluminium in siedendem, wasserhaltigem Äther oder Dioxan keinerlei Zerlegung von *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid beobachtet werden.

Beschreibung der Versuche⁷⁾

Spaltung in alkalischem Medium

N-*n*-Octyl-anilin: 18.0 g *N*-*n*-Octyl-*p*-toluolsulfanilid⁸⁾ (0.05 Mol) wurden in 450 ccm *iso*-Amylalkohol gelöst und unter Rühren bei Siedetemperatur des Gemisches innerhalb von 70 Min. mit 36 g Natrium (1.57 Mol) versetzt und dann noch 60 Min. zum Sieden erhitzt. Das noch warme Reaktionsgut wurde mit Wasser versetzt und die Amylalkoholphase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Zugabe von Salzsäure wurde der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert und die hinterbliebene, in der Kälte erstarrte, wasserlösliche Phase abfiltriert, getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert; Schmp. 76°: *N*-*n*-Octyl-anilin-hydrochlorid; Ausb. 9.43 g (78.2% d.Th.).

$C_{14}H_{23}N \cdot HCl$ (241.8) Ber. C 69.54 H 10.00 N 5.79 Cl 14.67

Gef. C 69.42 H 9.82 N 5.90 Cl 14.73

Mit Lauge wurde die Base in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und nach Abdampfen des Äthers destilliert; Sdp.₁₁ 165.5–167°; n_D^{20} : 1.5151.

Zur Bestimmung von H₂S und SO₂ wurde die beim Zersetzen des Reaktionsgemisches erhaltene wäßrig-alkalische Phase auf 250 ccm aufgefüllt und in aliquoten Teilen einerseits mit Bleiacetat H₂S als PbS und nach Oxydation mit H₂O₂ der gesamte anorganische Schwefel als BaSO₄ gefällt und daraus das SO₂ berechnet. Eine vorher durchgeführte Schwefelsäure-Bestimmung hatte die Abwesenheit derselben ergeben.

N-*n*-Dodecyl-anilin: Aus 21 g *N*-*n*-Dodecyl-*p*-toluolsulfanilid⁸⁾ wurden nach den Angaben der Tafel 1 zunächst in gleicher Weise 13.6 g *N*-*n*-Dodecyl-anilin-hydrochlorid (91.4% d.Th.; Schmp. aus Petroläther-Benzol 88–90°) und daraus 11.7 g der freien Base (Schmp. 26–27°) gewonnen.

Die weiteren, in Tafel 1 angeführten Versuche wurden analog durchgeführt. Die Zugabezeit für das Natrium betrug stets zwischen 70 und 90 Min. bei Siedetemperatur (128° bis 158°). Nach der Natriumzugabe wurde stets 45–60 Min. weiter unter Rühren zum Sieden erhitzt (Flüssigkeitstemp. 158–160°). Die wasserdampffüchtigen Amine wurden nach Entfernen des Amylalkohols wie oben und anschließender Zugabe von Lauge zunächst mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillat wie üblich isoliert.

Tafel 1. Spaltung von *p*-Toluolsulfamiden mit Natrium und Amylalkohol

<i>p</i> -Toluolsulfamid	Einsatzmengen		Na Mol	Reaktionsprodukte % d.Th.		
	Mol	<i>iso</i> -Amylalkohol ccm		Amin	Sulfid	Sulfit
Sulfanilid	0.05	300	1.3	81.3	28.0	60.3
Äthylanilid	0.05	380	1.2	93.5	52.8	31.3
<i>n</i> -Butyl-anilid	0.03	250	0.9	81.0	56.5	32.4
<i>n</i> -Hexyl-anilid	0.05	360	1.4	80.6	53.5	17.2
<i>n</i> -Octyl-anilid	0.05	450	1.57	78.2	42.0	31.4
<i>n</i> -Dodecyl-anilid	0.05	450	1.74	91.4	48.7	39.6
<i>n</i> -Octyl-äthylamid	0.04	350	1.2	83.7	36.0	29.5

⁷⁾ Teile der Diplomarbeit (1951/52) und der Dissertation (1952/53) G. Hofbauer, Technische Hochschule Wien.

⁸⁾ Gewonnen durch Alkylierung von *p*-Toluolsulfanilid mit *p*-Toluolsulfonsäureestern nach D. Klamann, G. Hofbauer u. F. Drahowzal²⁾.

Bei der Spaltung von Sulfonyl-Verbindungen niedersiedender Amine können durch den Wasserstoff beträchtliche Verluste auftreten, weshalb dieser durch verd. Salzsäure geleitet wurde. Die Hydrochloride der höheren *N*-Alkyl-aniline erwiesen sich bereits als wasserunlöslich; sie waren dagegen glatt aus Petroläther oder Petroläther-Benzol umzukristallisieren.

Die in Tafel 2 wiedergegebenen Umsetzungen wurden unter völlig analogen Bedingungen, die H₂S- und SO₂-Bestimmungen, wie beim Octylanilin beschrieben, durchgeführt. Die *p*-Toluolsulfon- und -sulfinsäure wurden in *iso*-Amylalkohol gelöst und während der Reaktion allmählich zutropfen gelassen.

Tafel 2. Reaktionen der möglichen Zwischenprodukte mit Natrium und Amylalkohol

	Einsatzmengen		Na Mol	Reaktions-Produkte % d. Th.	
	Mol	<i>iso</i> -Amylalkohol ccm		Sulfid	Sulfit
Natriumsulfit	0.08	300	1.3	0.0	100.0
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure ⁹⁾	0.03	290	1.13	0.0	77.5
Natrium- <i>p</i> -toluolsulfonat	0.05	320	1.17	0.0	72.6
<i>p</i> -Toluolsulfinsäure	0.05	350	1.3	33.0	55.0
Natrium- <i>p</i> -toluolsulfinat	0.05	350	1.3	54.5	0.0
<i>p</i> -Thiokresol	0.05	320	1.17	0.0	—

Spaltung von *N*-Methyl-*p*-toluolsulfanilid mit Natrium und Äthylalkohol

13 g *N*-Methyl-*p*-toluolsulfanilid⁹⁾ (0.05 Mol) wurden in 350 ccm Äthanol gelöst, zu dieser Lösung unter Rühren bei Siedetemp. (78–89°) innerhalb von 2 Stdn. 34.5 g Natrium (1.5 Mol) hinzugefügt und eine weitere Stunde unter Sieden ausgerührt. Nach Zusatz von Wasser und Salzsäure in geringem Überschuß wurde fraktioniert und die zuerst übergehende Fraktion von 75–77.5° getrennt aufgefangen (azeotrop Toluol-Äthanol-Wasser, Sdp. 75.1°). Die erhaltenen 8.3 g (n_D^{20} : 1.3750) wurden redestilliert, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, der Äther gewaschen, getrocknet und weitgehend abdestilliert. Bei der Fraktionierung des Rückstandes konnten 1.02 g Toluol (22.4% d.Th.; n_D^{20} : 1.4950; Sdp.₇₅₆ 109–110°) isoliert werden. In der üblichen Weise wurden 3.1 g *N*-Methyl-anilin (58% d.Th.; Sdp.₁₂ 81.5°; n_D^{20} : 1.5708) und 4.6 g restierendes Methylsulfanilid (35.4% d. Einsatzes; Schmp. 94°) gewonnen.

Spaltung mit Natriumamylat

N-Äthyl-anilin: 13.75 g *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid⁹⁾ (0.05 Mol) wurden zu einer Lösung von 28 g Natrium (1.22 Mol) in 300 ccm *iso*-Amylalkohol hinzugefügt und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt (Flüssigkeitstemp. 168–169°). Noch warm mit 200 ccm Wasser zersetzt, konnten nach dem Erkalten 6.1 g einer farblosen Kristallmasse abfiltriert werden. Danach wurde das Reaktionsgemisch ebenso wie bei den Versuchen im voranstehenden Abschnitt aufgearbeitet: 4.98 g *N*-Äthyl-anilin (82.5% d.Th.), Sdp.₁₂ 87 bis 88°; n_D^{20} : 1.5550. 1.8 g nicht umgesetztes Äthylsulfanilid (13.1% d. Einsatzes) wurden wiedergewonnen.

Die aus der alkalischen Lösung abfiltrierten Kristalle lieferten mit Benzylthiuroniumchlorid ein Salz vom Roh-Schmp. 176–180°; umkrist. aus Wasser Schmp. 179–181°, Misch-Schmp. mit reinem Benzyl-isothioharnstoff-*p*-toluolsulfonat 179–181.5°.

C₁₅H₁₈O₃N₂S₂ (338.4) Ber. S 18.95 Gef. S 19.03

⁹⁾ In Anwesenheit von 0.03 Mol *N*-Äthyl-anilin.

Es handelte sich also um Natrium-*p*-toluolsulfonat, Ausb. 72.2% d.Th. (bez. auf umgesetztes Sulfanilid). Die Bestimmung des SO₂ wurde wie oben durchgeführt (Tafel 3); H₂S konnte nicht nachgewiesen werden.

Tafel 3. Spaltung von *p*-Toluolsulfamiden mit Natriumamylat

	Einsatzmengen		Na Mol	Reaktionsprodukte % d.Th.		
	Mol	<i>iso</i> -Amyl- alkohol ccm		Amin	Sulfit	Natrium- <i>p</i> -toluolsul- fonat
Sulfanilid	0.05	300	1.22	6.6*)	0.0	0.0
Methylanilid	0.05	330	1.22	92.0	5.4	76.3
Äthylanilid	0.05	300	1.22	82.5**)	7.4	72.2
Diphenylamid	0.05	350	1.26	88.3	6.0	69.8
Natrium- <i>p</i> -toluolsulfinat	0.032	330	1.3	—	4.7	—
Natrium- <i>p</i> -toluolsulfonat	0.05	300	1.22	—	34.1	55.2

*) 93% des Sulfanilids wurden rückgewonnen.

***) 13.1% des Sulfamids wurden rückgewonnen.

Die übrigen Versuche der Tafel 3 wurden analog ausgeführt. Die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit betrug durchweg 163–169°, die Versuchsdauer 3 Stunden.

Spaltung in saurem Medium

N-n-Dodecyl-anilin: 10.0 g *N-n*-Dodecyl-*p*-toluolsulfanilid⁸⁾ (0.024 Mol) wurden in 90 ccm Essigsäure gelöst, zunächst mit 10 ccm konz. Salzsäure und nach und nach bei Siedetemp. mit 33 g Zinkstaub versetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit wurden zweimal je 10 ccm Salzsäure hinzugefügt. Nach dem Erkalten wurde von geringen Mengen ungelösten Zinks abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert; aus dem Destillat ließen sich 2.2 g *p*-Thiokresol (74% d.Th.; Schmp. 43°) gewinnen. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation konnte das *N-n*-Dodecyl-anilin als Hydrochlorid abgetrennt werden: 6.2 g (87% d.Th.); Schmp. des Hydrochlorids 88–90° (aus Petroläther-Benzol), Schmp. der freien Base 26–27°.

Die anderen in Tafel 4 genannten Versuche wurden in gleicher Weise durchgeführt. Bei den niedrigsiedenden Anilinen wurde die essig- und salzsaure Lösung alkalisch mit Wasserdampf destilliert, aus dem Destillat die Base und aus dem Rückstand gegebenenfalls nicht umgesetztes Sulfamid isoliert.

Tafel 4. Spaltung von *p*-Toluolsulfamiden mit Zink und Säuren

<i>p</i> -Toluolsulfamid	Einsatzmengen		Essig- säure ccm	Zinkver- brauch*) , Mol	Reaktions-		Produkte % d.Th.		
	Mol	konz. HCl ccm			Zeit Stdn.	Temp. °C	Amin	<i>p</i> -Thio- kresol	rückge- wonenes Sulfamid
Äthylanilid	0.05	120	—	0.3 G	3	109–110	6.6	4.0	81.5
Methylanilid ...	0.04	—	120	0.08 S	3	112	9.4	10.0	78.0
Sulfanilid	0.05	40	90	0.23 S	3.5	110	2.7	4.8	89.0
Äthylanilid	0.05	70	120	0.3 G	7	110	77.8	3.2	18.5
<i>n</i> -Dodecyl-anilid	0.024	30	90	0.5 S	5	109–110	87.0	73.7	—

*) G – Granalien, S – Zinkstaub.

N-n-Hexyl-anilin: 24.7 g *p*-Toluolsulfanilid (0.1 Mol) wurden in 17 ccm 20-proz. Natronlauge (0.1 Mol) gelöst und nach Zugabe von 25.6 g *n*-Hexyl-*p*-toluolsulfonat (0.1 Mol) unter Rühren und unter Rückfluß 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, noch warm mit

Wasser versetzt und unter Rühren erkalten gelassen. Nach Erstarren des Hexylsulfanilids wurde filtriert, gewaschen und getrocknet: 31.0 g *N-n*-Hexyl-*p*-toluolsulfanilid (93.7% d. Th.; Schmp. 67–68° aus Petroläther-Benzol). Durch Ansäuern des Filtrats konnten 1.3 g nicht umgesetztes Sulfanilid (Schmp. 103°; 5.2% des Einsatzes) rückgewonnen werden.

14 g des so gewonnenen *N-n*-Hexyl-*p*-toluolsulfanilids (0.042 Mol) wurden in 100 ccm Essigsäure gelöst, mit einer Lösung von 9 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.04 Mol) in 40 ccm konz. Salzsäure versetzt und 4 Stdn. zum Sieden erhitzt (Flüssigkeitstemp. 108°). Anschließend wurde mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillat 0.4 g *p*-Thiokresol (7.7% d. Th.; Schmp. 43°) isoliert; aus dem Rückstand wurde das nicht gespaltene Hexylsulfanilid durch Filtration entfernt (1.7 g; 12.1% d. Einsatzes; Schmp. 67°) und das Filtrat nach dem Alkalisieren mit NaOH ausgeäthert. Die ausgefällte Zinnsäure hielt hartnäckig Hexylanilin zurück, so daß sich die Methode besser für wasserdampf-flüchtige Amine eignet. Nach Abdampfen des Äthers gingen beim Sdp.₁₁ 138° 4.6 g *N-n*-Hexylanilin über (61.8% d. Th.).

Die Versuche der Tafel 5 wurden analog durchgeführt, die Basen jedoch zunächst durch Wasserdampf-Destillation aus dem alkalisierten Reaktionsgemisch entfernt.

Tafel 5. Spaltung von *p*-Toluolsulfamiden mit Zinn(II)-chlorid

<i>p</i> -Toluolsulfamid	Einsatzmengen			Essig-säure ccm	SnCl_2 Mol	Reaktions-		Produkte% d. Th.	
	Mol	konz. HCl ccm	Zeit Stdn.			Temp. °C	Amin	<i>p</i> -Thio-kresol	
Sulfanilid	0.03	15	100	0.03	4				
Methylanilid	0.04	40	90	0.04	5	108	96.0	8.0	
Äthylanilid	0.04	60	100	0.1	4	108	83.1	27.8	
<i>n</i> -Hexyl-anilid.....	0.042	40	100	0.04	4	108	61.8	7.7	

*) 89% des Sulfanilids wurden wiedergewonnen.

206. Peter Feit: Notiz über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Dehydro-ergosterylbenzoat-peroxyd*)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 15. Juli 1953)

Die Bildung des $\Delta^{4.6.8.11.22}$ -Ergostapentaen-3 β -ol-benzoats bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Dehydro-ergosterylbenzoat-peroxyd sowie die analoge Reaktion am Bisdehydro-cholesterylbenzoat-peroxyd wird beschrieben.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die ätherische Lösung des Dehydro-ergosterylbenzoat-peroxyds (I) in Gegenwart von Eisessig entsteht ein Reaktionsprodukt, welches seiner UV-Absorption und seiner Analyse nach als das $\Delta^{4.6.8.11.22}$ -Ergostapentaen-3 β -ol-benzoat (II) angesehen werden darf. Das Pentaen zeigt im UV-Absorptionsspektrum Maxima bei 251, 260 und 355 m μ , wenn von der allen Benzoaten eigenen Absorption bei 227 bis 229 m μ und (geringen Absorption) bei 280 m μ abgesehen wird. Als Er-

*) Untersuchungen an Steroiden XXXVIII. Mitteil.; XXXVII. Mitteil.: Chem. Ber. 86, 116 [1953].