

dem Verdampfen des Ammoniaks wurde Methanol und Äther zugesetzt und schließlich mit 100 ccm Wasser die Lösung in zwei Schichten getrennt. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₋₂ 172–175°. Die Verbindung erstarrte in der Vorlage. Schmp. 44°; Ausb. 9.4 g. Der Schmelzpunkt konnte durch Umkristallisieren aus Alkohol auf 57° erhöht werden. Die Verbindung gab bei 90° in Anisol kein aktives Wasserstoffatom.

C₁₅H₁₃N (207.3) Ber. C 86.94 H 6.32 N 6.75 Gef. C 87.01 H 6.45 N 6.74

4-Brom-*N*-benzyl-indol: Die Benzylierung wurde genau, wie beim *N*-Benzyl-indol beschrieben, durchgeführt. Schmp. 68°; Ausb. 60%.

C₁₅H₁₂NBr (286.2) Ber. C 62.96 H 4.23 N 4.89 Br 27.92
Gef. C 63.10 H 4.20 N 4.83 Br 27.99

N-Diäthylaminoäthyl-indol: Die Umsetzung wurde genau, wie beim *N*-Benzyl-indol beschrieben, mit Diäthylamino-äthylchlorid durchgeführt. Schmp. 139 bis 140° als Oxalat. Ausb. 80%.

C₁₄H₂₀N₂·C₂H₂O₄ (306.4) Ber. C 62.73 H 7.24 N 9.12 Gef. C 62.38 H 8.20 N 9.05

N-Methyl-indol: Die Methylierung wurde genau, wie beim *N*-Benzyl-indol beschrieben, mit 0.1 Mol Dimethylsulfat durchgeführt. Sdp.₁₂ 116–118°; Ausb. 90%.

Pikrat-Schmp. 148° (Lit. 150°).

C₉H₉N (131.1) Ber. C 82.52 H 6.87 Gef. C 82.82 H 6.80

18. Hellmut Bredereck und Erich Bäder: Darstellung von α -Oxy- und α -Amino-sulfonen sowie von sulfinsauren Salzen organischer Basen (I. Mitteil. über Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren)

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 10. November 1953)

Durch Umsetzung aromatischer oder aliphatischer Sulfinsäuren mit Aldehyden erhält man α -Oxy-sulfone, die mit Aminen oder anderen stickstoffhaltigen Körpern unter Wasseraustritt α -*N*-substituierte Sulfone geben. In gewissen Fällen bildet sich bei dieser Umsetzung das sulfinsaure Salz der betreffenden organischen Base. Die Darstellung und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften zahlreicher Vertreter dieser drei Stoffklassen werden beschrieben.

Mit der vorliegenden Mitteilung beginnen wir mit der Veröffentlichung einer größeren Versuchsreihe über Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren. Die Untersuchungen befassen sich mit der Herstellung von Polymerisationskatalysatoren, ihrer Konstitution, ihren chemischen Umsetzungen und ihrer Verwendung als Polymerisations-Startmittel bei verschiedenen Monomeren mit Vinylgruppierung. Im Verfolg des Polymerisationsverlaufes wurden neue Aktivatoren gefunden und allgemein neue Erkenntnisse aufgedeckt.

In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die Darstellung zahlreicher Vertreter von α -Oxy-sulfonen, α -Amino-sulfonen und sulfinsauren Salzen organischer Basen. Über weitere, gegenwärtig noch in Bearbeitung befindliche Darstellungsmethoden berichten wir später.

Auf der Suche nach neuartigen Polymerisations-Startmitteln sind wir auf eine in vieler Hinsicht interessante Verbindungsklasse gestoßen. Als deren

allgemeines Kennzeichen kann angesehen werden, daß sich am selben Kohlenstoffatom eine $R \cdot SO_2$ -Gruppe und eine sauerstoff- oder eine stickstoffhaltige Gruppe befindet. Die Struktur dieser Verbindungen, vor allem in bezug auf die SO_2 -Gruppe, wird in einer späteren Arbeit näher erörtert. Entsprechend den bisherigen Ansichten sollen sie einstweilen als α -substituierte Sulfone bezeichnet werden.

I. α -Oxy-sulfone (Mitbearbeitet von A. Wohnhas)

Vor etwa 50 Jahren setzte E. v. Meyer¹⁾ zum erstenmal Sulfinsäure mit Aldehyd um. Aus *p*-Toluolsulfinsäure und Formaldehyd erhielt er „*p*-Tolylsulfoncarbinol“ (*p*-Tolyl-oxyethylsulfon), $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2OH$. Einige weitere Umsetzungsprodukte von *p*-Toluolsulfinsäure mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden stellten kurze Zeit danach E. P. Kohler und M. Reimer²⁾ dar. Etwa 25 Jahre später gewann M. Bazlen³⁾ aus Benzolsulfinsäure und Acetaldehyd [α -Oxy-äthyl]-sulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CHO \cdot CH_3$.

Anknüpfend an diese Ergebnisse stellten wir eine größere Zahl von Umsetzungsprodukten aromatischer und aliphatischer Sulfinsäuren mit Aldehyden her (Tafel 1).

Tafel 1. Übersicht über die bisher dargestellten α -Oxy-sulfone⁴⁾

α -Oxy-sulfone	Formel	Schmp. ^o
Phenyl-oxyethyl-sulfon	$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2OH$	57–60
„ α -oxyäthyl-sulfon ³⁾	$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CHO \cdot CH_3$	52
<i>p</i> -Tolyl-oxyethyl-sulfon ¹⁾	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2OH$	95*
„ α -oxyäthyl-sulfon ²⁾	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHO \cdot R$; R = CH_3	52–72
„ α -oxy- <i>n</i> -butyl-sulfon	„ ; R = C_3H_7	ca. 78
„ α -oxy- <i>i</i> -butyl-sulfon ²⁾	„ ; R = $CH(CH_3)_2$	—
„ α -oxy-buten-(2)-sulfon	„ ; R = $CH:CH \cdot CH_3$	68–82
„ α -oxy- <i>n</i> -heptyl-sulfon ²⁾	„ ; R = C_6H_{13}	58–68*
„ α -oxy- <i>n</i> -octyl-sulfon	„ ; R = C_7H_{15}	67–69
„ α -oxy-nonyl-sulfon	„ ; R = C_8H_{17}	72–73
„ α -oxy-decyl-sulfon	„ ; R = C_9H_{19}	75
„ α -oxy-undecyl-sulfon	„ ; R = $C_{10}H_{21}$	79
„ α -oxy-dodecyl-sulfon	„ ; R = $C_{11}H_{23}$	82
„ α -oxy- <i>o</i> -nitrobenzyl-sulfon ..	„ ; R = $C_6H_4 \cdot NO_2(o)$	76
„ α -oxy- <i>m</i> -nitrobenzyl-sulfon ..	„ ; R = $C_6H_4 \cdot NO_2(m)$	110
„ α -oxy- <i>p</i> -nitrobenzyl-sulfon ²⁾ ..	„ ; R = $C_6H_4 \cdot NO_2(p)$	116
α , γ -Bis-[<i>p</i> -tolylsulfon]- α -oxy- γ -phenyl-propan ²⁾	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	ca. 126
<i>p</i> -Chlorphenyl-oxyethyl-sulfon ...	$ClC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2OH$	111–112
<i>p</i> -Bromphenyl-oxyethyl-sulfon ..	$BrC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2OH$	121–122
<i>p</i> -Acetaminophenyl- α -oxyethyl-sulfon	$H_3C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2OH$	175
<i>p</i> -Acetaminophenyl- α -oxy- <i>n</i> -butyl-sulfon	$H_3C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHO \cdot C_3H_7$	118
<i>n</i> -Propyl- α -oxy- <i>n</i> -decyl-sulfon	$C_3H_7 \cdot SO_2 \cdot CHO \cdot R$; R = C_9H_{19}	60–66
<i>n</i> -Propyl- α -oxy- <i>n</i> -dodecyl-sulfon ...	„ R = $C_{11}H_{23}$	66–69
<i>n</i> -Butyl- α -oxy- <i>n</i> -butyl-sulfon	$C_4H_9 \cdot SO_2 \cdot CHO \cdot R$; R = C_3H_7	52–58
<i>n</i> -Butyl- α -oxy- <i>n</i> -octyl-sulfon	„ R = C_7H_{15}	62–67
<i>n</i> -Butyl- α -oxy- <i>n</i> -decyl-sulfon	„ R = C_9H_{19}	64–68
<i>n</i> -Butyl- α -oxy- <i>n</i> -dodecyl-sulfon ...	„ R = $C_{11}H_{23}$	66–72

¹⁾ J. prakt. Chem. **63**, 167 [1901].

²⁾ Amer. chem. J. **31**, 166 [1904].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1479 [1927].

⁴⁾ Von der Literaturangabe abweichende Schmelzpunkte sind mit Stern versehen.

(Fortsetzung von Tafel 1).

α -Oxy-sulfone	Formel	Schmp. °
Isoamyl-oxymethyl-sulfon	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	ölig
<i>n</i> -Hexyl-oxymethyl-sulfon	$\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	ölig
<i>n</i> -Hexyl- α -oxy- <i>n</i> -butyl-sulfon	$\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{R}$; R = C_3H_7	60–65
<i>n</i> -Hexyl- α -oxy- <i>n</i> -octyl-sulfon	„ R = C_7H_{15}	78–79
<i>n</i> -Hexyl- α -oxy- <i>n</i> -decyl-sulfon	„ R = C_9H_{19}	80–82
<i>n</i> -Hexyl- α -oxy- <i>n</i> -dodecyl-sulfon	„ R = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	81–84
<i>n</i> -Heptyl-oxymethyl-sulfon	$\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	25–30
<i>n</i> -Heptyl- α -oxy- <i>n</i> -octyl-sulfon	$\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{R}$; R = C_7H_{15}	81–84
<i>n</i> -Heptyl- α -oxy- <i>n</i> -decyl-sulfon	„ R = C_9H_{19}	84–86
<i>n</i> -Heptyl- α -oxy- <i>n</i> -dodecyl-sulfon	„ R = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	85–87
<i>n</i> -Octyl-oxymethyl-sulfon	$\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	46–52
<i>n</i> -Octyl- α -oxy- <i>n</i> -butyl-sulfon	$\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{R}$; R = C_3H_7	64–67
<i>n</i> -Octyl- α -oxy- <i>n</i> -octyl-sulfon	„ R = C_7H_{15}	82–85
<i>n</i> -Octyl- α -oxy- <i>n</i> -decyl-sulfon	„ R = C_9H_{19}	85–88
<i>n</i> -Octyl- α -oxy- <i>n</i> -dodecyl-sulfon	„ R = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	87–89
<i>n</i> -Dodecyl-oxymethyl-sulfon	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	64–66
<i>n</i> -Dodecyl- α -oxy- <i>n</i> -butyl-sulfon	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{R}$; R = C_3H_7	68–72
<i>n</i> -Dodecyl- α -oxy- <i>n</i> -octyl-sulfon	„ R = C_7H_{15}	83–86
<i>n</i> -Dodecyl- α -oxy- <i>n</i> -decyl-sulfon	„ R = C_9H_{19}	88–90
<i>n</i> -Dodecyl- α -oxy- <i>n</i> -dodecyl-sulfon	„ R = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	92–94
<i>n</i> -Dodecyl- α -oxy- <i>o</i> -nitrobenzyl- sulfon	„ R = $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ (<i>o</i>)	73
<i>n</i> -Dodecyl- α -oxy-propen-(2)- ω - phenyl-sulfon	„ R = $\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	98
<i>n</i> -Dodecyl- α -oxy-furyl-sulfon	„ R = $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	93

Es ist hierbei nach unseren Befunden günstig, Formaldehyd in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer, andere Aldehyde jedoch in ätherischer Lösung mit Sulfinsäure umzusetzen. Höhere Aldehyde verbinden sich mit aliphatischen Sulfinsäuren wesentlich leichter als mit aromatischen. Mit ungesättigten Aldehyden können Sulfinsäuren auch unter Anlagerung an die C-C-Doppelbindung reagieren. So konnten Kohler und Reimer²⁾ 2 Moll. *p*-Toluolsulfinsäure an Zimtaldehyd anlagern. Wir haben *p*-Toluolsulfinsäure mit Crotonaldehyd und *n*-Dodecylsulfinsäure mit Zimtaldehyd umgesetzt. Aus der Analyse kann geschlossen werden, daß unter den von uns angewandten Bedingungen in beiden Fällen die Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung erhalten geblieben ist. Es ist auffallend, daß der Undecylaldehyd sich leicht mit *p*-Toluolsulfinsäure verbindet, nicht aber mit Natriumhydrogensulfid⁵⁾.

α -Oxy-sulfone sind mit Ausnahme der niedrigen, rein aliphatischen Glieder, gut kristallisierende, farblose Verbindungen. Sie erleiden jedoch, je nach dem Dampfdruck des Aldehyds und der Art der Sulfinsäure, eine mehr oder weniger rasche Zersetzung. Dies ist auch der Grund, weshalb die Analysenwerte z.Tl. etwas ungenau sind. Aus Analogiegründen kann jedoch kein Zweifel an der Zusammensetzung dieser Substanzen bestehen.

Relativ beständig sind die Formaldehyd-Umsetzungsprodukte aromatischer Sulfinsäuren. An der Spitze steht hierbei *p*-Acetaminophenyl-oxymethyl-

⁵⁾ E. E. Blaise u. B. Guerin, Bull. Soc. chim. France [3] 29, 1202 [1903].

sulfon, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Als einzige der von uns dargestellten Verbindungen zeigt sie keinen Geruch nach Aldehyd und ist nach bisherigen Beobachtungen völlig stabil.

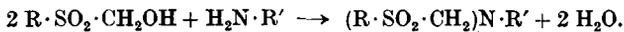
Am unbeständigsten scheinen die α -Oxyäthyl-Derivate zu sein. Mit wachsender Kohlenstoffzahl des Aldehyds nehmen sodann Beständigkeit, ebenso Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt wieder zu⁶⁾. Dieselben Gesetzmäßigkeiten wurden bei rein aliphatischen α -Oxy-sulfonen auch mit steigender Kettenlänge der Sulfinsäure beobachtet. So ist z. B. Dodecyl- α -oxy-dodecyl-sulfon, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, erst nach etwa 6 Monaten völlig zersetzt, hingegen Isoamyl-oxymethyl-sulfon, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, schon nach wenigen Tagen. Nahezu alle Produkte zersetzen sich teilweise beim Umkristallisieren. Die Zersetzung kann jedoch durch Zugabe des betreffenden Aldehyds zum Lösungsmittel weitgehend zurückgedrängt werden. In Wasser, Äther, Chloroform und Ligroin sind die α -Oxysulfone ziemlich schwer löslich, leicht in den meisten sonstigen organischen Lösungsmitteln. In Äther nimmt die Löslichkeit mit wachsender Kohlenstoffkette ab, in Ligroin zu.

II. α -N-substituierte Sulfone (Mitbearbeitet von K. Holoch)

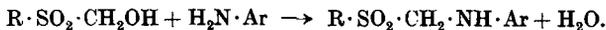
Die leichte Substituierbarkeit der alkoholischen OH-Gruppe in den α -Oxy-sulfonen durch basische Reste konnte schon E. v. Meyer¹⁾ an seinem „*p*-Tolylsulfoncarbinol“ zeigen. Er ließ wäßriges Ammoniak darauf einwirken und erhielt unter Wasseraustritt Bis-*[p*-tolylsulfonmethyl]-amin, $(\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{NH}$. Bei Anwendung von Anilin als basische Komponente entstand *p*-Tolyl-sulfonmethyl-anilin, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Wir haben zah'reiche Oxymethylsulfone mit den verschiedensten stickstoffhaltigen Körpern umgesetzt. So ist bei den von uns bisher untersuchten Sulfoncarbinolen die Umsetzung mit Ammoniak, primären aliphatischen bzw. alicyclischen Monoaminen, Äthylendiamin, Hydrazin sowie primären und sekundären aromatischen bzw. gemischt aromatisch-aliphatischen Aminen in den meisten Fällen bereits bei Zimmertemperatur durchführbar. Die entsprechende Umsetzung mit Harnstoff konnte in Anwesenheit eines basischen Katalysators (Pyridin) bei erhöhter Temperatur ebenfalls erreicht werden.

Als Regel für diese Kondensationen scheint zu gelten, daß bei der Umsetzung mit Ammoniak und primären aliphatischen bzw. alicyclischen Aminen zwei am Stickstoff stehende Wasserstoffatome durch den Sulfonrest ersetzt werden, gemäß der allgemeinen Gleichung



Verwendet man dagegen primäre aromatische Amine, so reagiert nur ein Wasserstoffatom am Stickstoff:



⁶⁾ Beim Erhitzen während der Schmelzpunkts-Bestimmung findet meist schon teilweise Zersetzung statt. Es ist deshalb oft nur ein Schmelzintervall festzustellen.

Bifunktionelle Verbindungen wie Äthylendiamin, Hydrazin und Harnstoff erlauben im allgemeinen den Einbau von zwei Sulfonresten, das erstere auch den von vier⁷⁾).

Bei Anwendung sekundärer aliphatischer Amine tritt eigenartigerweise stets Zerlegung der Oxymethylsulfone ein. Unter Abspaltung von Formaldehyd entsteht das entsprechende sulfinsäure Salz des aliphatischen Amines. Dieser Vorgang ist als Nebenreaktion auch möglich bei den oben geschilderten Umsetzungen zu α -Amino-sulfonen.

Das von E. v. Meyer¹⁾ für die Darstellung von Bis- $[p$ -tolylsulfonmethyl]-amin angegebene Verfahren änderten wir in zweierlei Weise ab. Wir verwendeten einmal Ameisensäure an Stelle von verd. Salzsäure zur Ausfällung des Reaktionsprodukts aus überschüssigem wäßrigem Ammoniak. Dadurch wurde in diesem Fall ein reineres Produkt erhalten. Die Isolierung der Umsetzungsprodukte von Oxymethyl- p -tolylsulfon mit Monomethyl-, Monoäthyl- und Monoäthanolamin gelang überhaupt erst durch die vorsichtige Fällung mit organischen Säuren. Zum andern ist es vorteilhafter, in methanolischer Lösung zu arbeiten, statt, wie Meyer angibt, p -Tolylsulfoncarbinol direkt in wäßrigem Ammoniak zu lösen. Erhöhte Ausbeute, ein wesentlich geringerer Aminverbrauch sowie eine beträchtliche Herabsetzung der Reaktionszeit werden auf diese Weise erreicht.

Bei der Darstellung aliphatischer α -Amino-sulfone haben wir zur methanolischen Lösung der Oxymethylsulfone nur so viel Amin zugegeben, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Die spätere Ausfällung des sauer reagierenden α -Aminosulfons durch Essigsäure wird dadurch umgangen. Die Reinheit des Produkts ist allerdings etwas geringer, so daß man umkristallisieren muß.

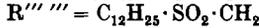
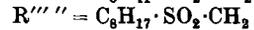
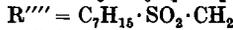
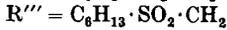
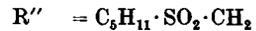
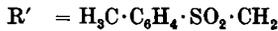
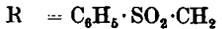
Die α -N-substituierten Sulfone stellen fast ohne Ausnahme gut kristallisierende farblose Verbindungen dar. Sind aromatische Amine eingebaut, so färben sie sich an der Luft gelblich. Solche, die sekundäre aromatische Amine enthalten, sind widerstandsfähiger als die aus Anilin oder Toluidin gewonnenen. Im Vergleich zu den α -Oxy-Verbindungen ist die Stabilität der Substanzen, die Stickstoff in α -Stellung zur Sulfogruppe enthalten, in der Regel größer. α -Amino-sulfone, bei denen die SO_2 -Gruppe an einem aromatischen Kern sitzt, sind zum größten Teil unbeschränkt haltbar. Die durch Umsetzung aliphatischer Sulfinsäuren erhaltenen Produkte sind einige Monate lagerfähig.

Bemerkenswert ist der starke Abfall der Schmelzpunkte beim Übergang von den N -Methyl-disulfonen, $(\text{RSO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$, zu den entsprechenden N -Äthyl-Derivaten. Dieser Sprung macht sich auch bei den Löslichkeiten vielfach bemerkbar. Die N -Methyl-Derivate weisen eine geringere Löslichkeit auf. Manchmal ist die sprunghafte Änderung dieser Eigenschaften in Richtung auf die Ammoniakderivate verschoben. Vielleicht steht auch die Schwerlöslichkeit einiger Äthylendiamin- und Hydrazinderivate⁷⁾ mit dieser Erscheinung im Zusammenhang. Allgemein sind alle Substanzen dieser Klasse schwer löslich in Wasser, Ligroin und zum größten Teil in Äther, leicht dagegen in Alkohol und den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln.

Analog zu dem von A. Binz⁸⁾ für die Darstellung der Anilinverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ angegebenen Verfahren konnten wir ein Umsetzungsprodukt

⁷⁾ Beim Äthylendiamin-tetrasulfon und den Hydrazinderivaten lassen die analytischen Werte auf die in Taf. 2 angegebenen Formeln schließen. Es ist jedoch auffallend, daß es nicht gelang, diese Substanzen in Lösung zu bringen. Wir möchten deshalb über ihre Konstitution keine endgültigen Aussagen machen.

⁸⁾ Der Vollständigkeit halber sind die zwei von E. v. Meyer¹⁾ dargestellten Verbindungen mit aufgenommen. Bei dem Ammoniakderivat ist der von uns gefundene höhere Schmp. angegeben. Das Schmelzen vieler Substanzen ist von einer Zersetzung begleitet. Wir haben die entsprechenden Temperaturen trotzdem unter Schmp. aufgeführt.

Tafel 2. α -N-substituierte Methylsulfone⁹⁾

Substanz	Formel	Schmp. ⁰
Bis-[phenylsulfon-methyl]-amin	R ₂ NH	164
N-Methyl-bis-[phenylsulfon-methyl]-amin	R ₂ N·CH ₃	115
Bis-[p-tolylsulfon-methyl]-amin ¹⁾	R' ₂ NH	171–173
N-Methyl-bis-[p-tolylsulfon-methyl]-amin	R' ₂ N·CH ₃	168–170
N-Äthyl-bis-[p-tolylsulfon-methyl]-amin	R' ₂ N·C ₂ H ₅	114–115
N-Äthanol-bis-[p-tolylsulfon-methyl]-amin ...	R' ₂ N·C ₂ H ₄ OH	99
N-Phenyl-p-tolylsulfonmethyl-amin ¹⁾	R'·NH·C ₆ H ₅	137
N-Phenyl-N-methyl-p-tolylsulfonmethyl-amin	R'·N(CH ₃)C ₆ H ₅	95
N-Phenyl-N-äthyl-p-tolylsulfonmethyl-amin ..	R'·N(C ₂ H ₅)C ₆ H ₅	105
N-p-Tolyl-N-methyl-p-tolylsulfonmethyl-amin .	R'·N(CH ₃)C ₆ H ₄ ·CH ₃	112
Bis-[p-tolylsulfon-methyl]-äthylendiamin	R'·NH·CH ₂ ·CH ₂ ·NH·R'	120
Tetrakis-[p-tolylsulfon-methyl]-äthylendiamin ⁷⁾	R' ₂ N·CH ₂ ·CH ₂ ·NR' ₂	185–187
Bis-[p-tolylsulfon-methyl]-hydrazin ⁷⁾	R'·NH·NH·R'	156
symm.-N-Bis-[p-tolylsulfon-methyl]-harnstoff .	R'·NH·CO·NH·R'	183
Bis-[isoamylsulfon-methyl]-amin	R'' ₂ NH	112–116
N-Methyl-bis-[isoamylsulfon-methyl]-amin ...	R'' ₂ N·CH ₃	90–92
N-Cyclohexyl-bis-[isoamylsulfon-methyl]-amin	R'' ₂ N·C ₆ H ₁₁	88
N-Phenyl-isoamylsulfonmethyl-amin	R''·NH·C ₆ H ₅	80
Bis-[n-hexylsulfon-methyl]-amin	R'' ₂ NH	120–122
N-Methyl-bis-[n-hexylsulfon-methyl]-amin ...	R'' ₂ N·CH ₃	91–92
N-Äthyl-bis-[n-hexylsulfon-methyl]-amin	R'' ₂ N·C ₂ H ₅	45–47
N-Cyclohexyl-bis-[n-hexylsulfon-methyl]-amin	R'' ₂ N·C ₆ H ₁₁	87–88
N-Phenyl-n-hexylsulfonmethyl-amin	R''·NH·C ₆ H ₅	84
Bis-[n-heptylsulfon-methyl]-amin	R'''' ₂ NH	125
N-Methyl-bis-[n-heptylsulfon-methyl]-amin ...	R'''' ₂ N·CH ₃	100–102
N-Äthyl-bis-[n-heptylsulfon-methyl]-amin	R'''' ₂ N·C ₂ H ₅	46–47
N-Cyclohexyl-bis-[n-heptylsulfon-methyl]-amin	R'''' ₂ N·C ₆ H ₁₁	82
N-p-Tolyl-n-heptylsulfonmethyl-amin	R'''' ₂ NH·C ₆ H ₄ ·CH ₃	87
Bis-[n-octylsulfon-methyl]-amin	R'''''' ₂ NH	140
N-Methyl-bis-[n-octylsulfon-methyl]-amin ...	R'''''' ₂ N·CH ₃	103–104
N-Cyclohexyl-bis-[n-octylsulfon-methyl]-amin	R'''''' ₂ N·C ₆ H ₁₁	80–81
N-Methyl-bis-[n-dodecylsulfon-methyl]-amin ..	R'''''''' ₂ N·CH ₃	114
N-Äthyl-bis-[n-dodecylsulfon-methyl]-amin ...	R'''''''' ₂ N·C ₂ H ₅	65

von Bis-[oxymethyl]-sulfon, (HOCH₂)₂SO₂, mit Äthylanilin isolieren. Die Verbindung bildet weiße Nadelchen, die an der Luft unter starker Selbsterwärmung fast sofortige Umwandlung erleiden, wobei eine gelbrote bis rote Masse hinterbleibt. Eine Analyse konnte infolge der raschen Zersetzung nicht durchgeführt werden. Das Umsetzungsprodukt von Bis-[oxymethyl]-sulfon mit Anthranilsäure (Zersp. 200⁰) färbt sich an der Luft gelb. Bei der Umsetzung mit p-Toluidin verbleibt ein weißer, kristalliner Niederschlag (Zersp. 129–130⁰), der sich an der Luft bald rot färbt.

Direkt aus Schwefliger Säure, Aldehyden und Aminen zu erhaltende Verbindungen dürften mit den oben angeführten Stoffen keine Verwandtschaft besitzen, sondern eher der Klasse der Aldehyd-hydrogensulfit-Verbindungen zuzuordnen sein. So stellten wir nach A. Eibner¹⁰⁾ aus Anilin, wässriger Schwefliger Säure und Formalinlösung eine Verbindung der Summenformel C₁₄H₁₆O₃N₂S dar, die dieser als „Neutrales Anhydroformaldehydanilin“ bezeichnet. Die Substanz unterscheidet sich nach Analyse, Schmp.,

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1274 [1917]. ¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 316, 89 [1901].

Habitus und Verhalten an der Luft kaum von der von A. Binz⁹⁾ beschriebenen Anilino-
verbindung ($C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2)_2SO_2$ ($C_{14}H_{16}O_2N_2S$). Wie wir jedoch feststellen konnten, tritt
beim Mischschmelzpunkt deutliche Erniedrigung ein. Über ihre Konstitution können
wir noch keine Aussage machen.

III. Sulfinsaure Salze organischer Basen (Mitarbeit. von H. G. Wulz)

Wie oben erwähnt, erhielten wir bei den Versuchen, sekundäre aliphatische
Amine oder Phenylhydrazin in ätherischer Lösung bei niedriger Temperatur
mit *p*-Tolyl-oxymethyl-sulfon umzusetzen, sulfinsaure Salze. Formaldehyd
wurde abgespalten. Zum Vergleich stellten wir dieselben Salze, die zum Teil
recht interessante chemische Eigenschaften zeigten, direkt aus *p*-Toluol-sulfinsäure
und den entsprechenden Basen her. Die mit verschiedenen Sulfinsäuren
und organischen Basen erhaltenen und zum Teil schon bekannten Salze sind
in Tafel 3 aufgenommen.

Tafel 3. Sulfinsaure Salze organischer Basen

Sulfinsäure	Base	Schmp. °
Benzolsulfinsäure	Mono- <i>n</i> -hexyl-amin	116
	Benzylamin	153
	Diäthylamin ¹¹⁾	
	Di- <i>n</i> -hexyl-amin	76
	Dicyclohexyl-amin	155–159
	Tri- <i>n</i> -butyl-amin	30–33
	Anilin ^{12, 13)}	132
	<i>p</i> -Toluidin ¹¹⁾	123–125
	Phenylhydrazin	122–130
	Die Salze mit Monomethyl-amin, Triäthyl- amin, Monoäthylanilin, Dimethylanilin und Chinolin sind	ölig
	<i>p</i> -Toluolsulfinsäure	Benzylamin
Cyclohexylamin		194–197
Diäthylamin		hygroskop.
Dibutylamin		104–106
Dihexylamin		119
Piperidin		hygroskop.
Triäthylamin		ölig
Tri- <i>n</i> -butylamin		40–43
Anilin ¹⁴⁾		118
<i>p</i> -Toluidin ¹⁴⁾		130
Dimethylanilin		ölig
Chinolin		ölig
Phenylhydrazin ¹⁴⁾		158
<i>n</i> -Hexylsulfinsäure		Benzylamin
	Anilin	250
	Phenylhydrazin	237
<i>n</i> -Octylsulfinsäure	Benzylamin	122–124
	Dicyclohexylamin	ca. 255
	Anilin	150
	Chinolin	93–97
	Phenylhydrazin	255

¹¹⁾ E. Knoevenagel u. L. Polack, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3330 [1908].

¹²⁾ A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 640 [1898].

¹³⁾ C. Vallee, Ann. Chimie [8] 15, 341 [1908].

¹⁴⁾ A. Hälbig, J. prakt. Chem. [2] 56, 218 [1897].

Obwohl aus der verhältnismäßig kleinen Zahl von Beispielen noch keine endgültigen Schlüsse gezogen werden können, ist doch die recht unterschiedliche Kristallisationsfähigkeit auffallend. Gut kristallisieren im allgemeinen die Salze aromatischer Sulfinsäuren mit primären aromatischen sowie primären und sekundären aliphatischen Aminen, ebenso die Salze aliphatischer Sulfinsäuren mit primären aromatischen Aminen. Die große Stabilität und die Höhe der Schmelzpunkte verschiedener Salze der Alkylsulfinsäuren mit organischen Basen ist beachtenswert, da die freien Säuren nur außerordentlich kurze Zeit haltbar sind und deren Natrium- und Magnesiumsalze ebenfalls nur eine beschränkte Lagerfähigkeit besitzen. Die angeführten Alkylsulfinate sind im Gegensatz zu den Alkalisalzen nicht hygroskopisch. Mit Ausnahme der Abkömmlinge aromatischer Basen und des Phenylhydrazins, die sich an der Luft verfärben, können sie ohne weiteres wochenlang in unverschlossenen Gefäßen gelagert werden, ohne daß eine Veränderung beobachtet wird.

Beschreibung der Versuche

I. Darstellung der Sulfinsäuren

Benzol- und *p*-Toluolsulfinsäure stellten wir durch Reduktion der Sulfochloride mit Natriumsulfit dar, wie dies von S. Smiles und C. M. Bere¹⁵⁾ beschrieben wurde. Zu einer auf 60–80° temperierten Natriumsulfit-Lösung wird portionsweise Sulfochlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch laufend durch Zugabe von konz. Natronlauge oder fester Soda neutral gehalten. Die heiße Lösung wird durch Filtrieren von eventuellen Verunreinigungen befreit und beim Abkühlen mit Wasser versetzt, so daß kein Natriumsulfat ausfällt. Beim Ansäuern mit verd. Salz- oder Schwefelsäure fällt die freie Sulfinsäure aus.

Ausbeute: Benzolsulfinsäure 60%, *p*-Toluolsulfinsäure 80%.

Eine analoge Vorschrift wurde von P. Oxley und Mitarbb.¹⁶⁾ ausgearbeitet. Bei der Reduktion von Sulfochloriden nach L. Gattermann¹⁷⁾ mit Zinkstaub tritt als lästige Nebenerscheinung starker Geruch nach Thiophenol auf, was bei Verwendung von Natriumsulfit nicht der Fall ist.

p-Chlor- und *p*-Brom-benzolsulfinsäure wurden nach L. Gattermann¹⁸⁾ über die entsprechenden Diazoniumverbindungen dargestellt, *p*-Acetamino-benzolsulfinsäure nach S. Smiles und C. M. Bere¹⁵⁾.

Aliphatische Sulfinsäuren können über die entsprechende Grignardverbindung dargestellt werden¹⁹⁾. Vorteilhaft kann ihre Darstellung auch durch Reduktion der Sulfochloride vorgenommen werden, die leicht durch Oxydation der Alkylisothioharnstoff-Hydrochloride mit Chlor zugänglich sind²⁰⁾. Jedoch müssen die instabilen aliphatischen Sulfinsäuren in Form der schwerlöslichen Magnesiumsalze abgefangen werden. Wir konnten nach folgender Vorschrift Isoamyl- und *n*-Hexyl-sulfinsäure mit 65–75% Ausbeute, *n*-Heptyl- und *n*-Octyl-sulfinsäure mit 75–85% Ausbeute in Form ihrer Magnesiumsalze darstellen:

Ein 30-proz. Überschuß der für die Sulfochloridreduktion benötigten Gew.-Menge Natriumsulfit (1 Tl.) und dieselbe Gew.-Menge Magnesiumsulfat werden in 4 Tln. Wasser gelöst. Nach Erwärmen auf 40–50° gibt man das Alkylsulfochlorid unter mechanischem Rühren tropfenweise zu. Die gebildete Säure wird durch Zugabe einer gesätt. Magnesiumhydroxydlösung so abgefangen, daß die Lösung dauernd neutral reagiert (Kontrolle durch Tüpfeln). Nach etwa 1 Stde. hat sich das gesamte Magnesiumsulfinat als dicker Nieder-

¹⁵⁾ Org. Syntheses V, 1 [1925].

¹⁶⁾ P. Oxley, M. W. Partridge, T. D. Robson, W. F. Short, J. chem. Soc. [London] 1946, 767.

¹⁷⁾ Die Praxis des organischen Chemikers, Leipzig 1914, 269.

¹⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1142 [1899].

¹⁹⁾ H. G. Houlton u. H. V. Tartar, J. Amer. chem. Soc. 60, 544 [1938]; C. S. Marvei u. R. S. Johnson, J. org. Chemistry 13, 822 [1948].

²⁰⁾ T. B. Johnson u. J. M. Sprague, J. Amer. chem. Soc. 58, 1348 [1936].

schlag abgeschieden. Man kühlt stark, saugt nach einigem Stehenlassen ab und wäscht mehrmals mit kaltem Wasser. Ausb. 65–85% d.Theorie. Zur Herstellung der freien Säuren wird eine wäbr. Aufschlammung der Magnesiumsalze mit Äther überschichtet, gut gekühlt und unter Rühren langsam mit $5n\text{H}_2\text{SO}_4$ versetzt. Nach vollständiger Zerlegung des Salzes wird die ätherische Schicht abgetrennt und die wäbrige Lösung noch mehrere Male ausgeäthert.

Durch Einengen der vereinigten ätherischen Lösungen i. Vak. konnten wir *n*-Dodecyl-sulfinsäure in Form weißer Kristalle vom Schmp. 32° isolieren.

Bezieht man diese Ausbeuten auf das primär (zur Gewinnung des Sulfochlorids) eingesetzte Alkylhalogenid, so entsprechen sie mit 40–60% d.Th. etwa der Magnesium-sulfinatausbeute bei der Grignard-Methode.

II. α -Oxysulfone

1. Oxymethylsulfone (Formaldehyd-Abkömmlinge)

p-Tolyl-oxymethyl-sulfon, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$: Bei der Darstellung nach E. v. Meyer¹⁾ wird am besten auf 65–70° erwärmt. Zum Umkristallisieren benötigt man etwa 100 ccm Benzol auf 30 g „Carbinol“. Ausb. 80% d.Theorie.

p-Chlor- und *p*-Brom-phenyl-oxymethyl-sulfon werden analog dargestellt.

Phenyl-oxymethyl-sulfon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$: 9 g Benzolsulfinsäure werden in 8 ccm Formalin bei Zimmertemperatur, gegebenenfalls unter gelindem Erwärmen, gelöst. Beim Abkühlen mit Eiswasser fällt die gesuchte Verbindung aus. Man kann aus Benzol umkristallisieren oder aus ätherischer Lösung mit Petroläther ausfällen.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ (172.1) Ber. C 48.84 H 4.68 S 18.62

Gef. C 47.90, 48.00 H 5.58, 5.53 S 16.91, 17.23

p-Acetamino-phenyl-oxymethyl-sulfon, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$: 2 g Sulfinsäure werden in 30 ccm Äthanol unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 5 ccm Formalin fällt die Verbindung in Form glänzender Blättchen aus.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ (229.2) Ber. N 6.11 Gef. N 5.94

Alkyl-oxymethyl-sulfone (allg. Darstellung): Einige g Magnesium-alkylsulfinat erwärmt man mit 35-proz. Formalin auf 40–50° und läßt unter starkem Rühren etwa $12n\text{H}_2\text{SO}_4$ zutropfen. Nach $\frac{1}{2}$ –2 Stdn. Reaktionsdauer trennt man das geschiedene Alkyl-oxymethyl-sulfon vom Formalin ab. Isoamyl- und *n*-Hexyl-oxymethyl-sulfon sind flüssig, Heptyl- und höhere Oxymethylsulfone fest.

Beispiel: *n*-Dodecyl-oxymethyl-sulfon, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$: Zu 10 g dodecyl-sulfinsaurem Magnesium werden 50 ccm 35-proz. Formalin und bei etwa 40° unter Rühren tropfenweise 10 ccm halbkonz. Schwefelsäure gegeben. Nach etwa 20 Min. wird stark gekühlt und das abgeschiedene Produkt aus Äther umkristallisiert, der zuvor mit Formalin geschüttelt wurde.

2. Umsetzungsprodukte von Sulfinsäuren mit höheren Aldehyden

Die Darstellung geschieht prinzipiell nach der von E. P. Kohler und M. Reimer²⁾ angegebenen Methode. Je nach Komponenten verfährt man wie folgt:

Arylsulfinsäuren und aliphatische Aldehyde: Man versetzt die (absolut-)ätherische Lösung der Sulfinsäure mit einem Überschuß an Aldehyd und hält die Mischung $\frac{1}{4}$ –1 Stde. (möglichst unter Einleiten von Stickstoff) im Sieden.

Arylsulfinsäuren und aromatische Aldehyde: Die ätherischen Lösungen von Sulfinsäure und Aldehyd werden vereinigt und ein paar Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann kühlt man und saugt die abgeschiedenen Kristalle ab. Ebenso verfährt man bei der Umsetzung von

Alkylsulfinsäuren mit aliphatischen oder aromatischen Aldehyden.

Beispiel: *p*-Tolyl- α -oxy-*n*-heptyl-sulfon, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_7\text{H}_{13}$: 5.3 g *p*-Tolnolsulfinsäure ($\frac{1}{30}$ Mol) und 11.4 g Önanthaldehyd ($\frac{1}{10}$ Mol) werden in 50 ccm absol. Äther gelöst. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Sieden destilliert man 30 ccm Äther ab. Die nach Kühlen mit Eis-Kochsalzmischung abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit wenig sehr kaltem Äther gewaschen. Zum Umkristallisieren gibt man dem Äther etwas Önanthaldehyd zu.

III. α -N-substituierte Sulfone

1. Abkömmlinge aromatischer Sulfinsäuren

Bis-[*p*-tolylsulfon-methyl]-amin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$: 30 g Oxymethyl-*p*-tolylsulfon werden bei Zimmertemperatur in 30 ccm Methanol gelöst und langsam mit 70 ccm 20-proz. wäbr. Ammoniak-Lösung versetzt. Nun wird mit Eis gekühlt, mit 15–20-proz. Ameisensäure neutralisiert und mit konz. Ameisensäure bis etwa p_{H} 2–3 angesäuert. Der entstehende Niederschlag wird nach ein- bis zweitägigem Aufbewahren in der Kälte scharf abgesaugt, mit wenig Wasser, wenig Methanol und schließlich mit Äther gewaschen. Aus dem Filtrat läßt sich nach Verdünnen mit Wasser und längerem Stehen meist noch ein kleiner Anteil gewinnen. Ausb. 24 g (84% d.Th.); Schmp. nach Umkristallisieren aus Dioxan 173°.

N-Methyl-bis-[*p*-tolylsulfon-methyl]-amin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$: 96 g Oxymethyl-*p*-tolylsulfon werden bei etwa 30° in 48 ccm Methanol gelöst und nach Kühlen mit kaltem Wasser langsam unter Umrühren mit 75 ccm 33-proz. Monomethylamin-Lösung versetzt, bis etwa p_{H} 8–9. Dabei soll die Temperatur 30° nicht übersteigen. Ein vorübergehend auftretender Niederschlag stört nicht. Nun wird mit Eis gekühlt und unter Rühren mit ungefähr 250 ccm 10- bis 12-proz. Essigsäure und zum Schluß mit etwa 5 ccm konz. Ameisensäure angesäuert, wobei etwa p_{H} 3 erreicht werden soll. Nach mehrstündigem Stehenlassen in der Kälte saugt man den entstandenen Niederschlag ab und wäscht mit Wasser, wenig Methanol und wenig Äther. Weiße Nadelchen aus Dioxan, Schmp. 166–168°. Ausb. etwa 70% d.Theorie.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NS}_2$ (367.4) Ber. N 3.81 S 17.46 Gef. N 3.88, 3.79 S 17.73, 17.55

Analog zu obiger Vorschrift wurden hergestellt:

Bis-[phenylsulfon-methyl]-amin, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$, und *N*-Methyl-bis-[phenylsulfon-methyl]-amin, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$.

N-Äthyl-bis-[*p*-tolylsulfon-methyl]-amin, $(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$: 36 g *p*-Tolyloxy-methylsulfon werden unter gelindem Erwärmen mit 18 ccm Methanol versetzt, wobei der größte Teil in Lösung geht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur läßt man unter gutem Rühren etwa 45 ccm wäbr. Monoäthylamin-Lösung zutropfen, wodurch p_{H} 8 erreicht werden soll. Zur Fällung wird mit 10 ccm 50-proz. Ameisensäure (p_{H} 5) und dann noch mit 5 ccm konz. Ameisensäure (p_{H} 3–4) versetzt. Breite Nadelchen aus Di-isopropyläther oder Butyläther bzw. Isoamyläther, die wenig Alkohol enthalten. Schmp. 114°–115°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NS}_2$ (381.4) Ber. N 3.68 S 16.78 Gef. N 3.67, 3.68 S 14.35, 14.55

N-Äthanol-bis-[*p*-tolylsulfon-methyl]-amin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$: 80 g *p*-Tolyloxy-methylsulfon werden bei etwa 30° mit 28 ccm Methanol versetzt, wobei nicht alles in Lösung zu gehen braucht. Nun kühlt man mit Eiswasser und läßt langsam und unter ständigem Rühren etwa 50 ccm Monoäthanolamin zutropfen, bis ungefähr p_{H} 8 erreicht ist. Sodann säuert man mit 20-proz. Ameisensäure an bis etwa p_{H} 3. Ungefähr ab p_{H} 4 beginnt ein schmieriger Niederschlag sich abzuscheiden, der unter Eiskühlung bald zu kristallisieren beginnt.

Man läßt noch einige Stunden stehen, saugt den jetzt körnigen Niederschlag scharf ab und wäscht mit Wasser, sehr wenig Alkohol und Äther. Zur Reinigung wird aus Benzol umkristallisiert, woraus das Produkt sich in käsigen Flocken vom Schmp. 99° abscheidet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{NS}_2$ (397.4) Ber. N 3.53 S 16.14 Gef. N 3.43, 3.48 S 15.84, 15.75

N-Phenyl-*N*-äthyl-*p*-tolylsulfon-methylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$: Die Verbindung wurde analog der von E. v. Meyer¹⁾ beschriebenen Darstellung von *p*-Tolylsulfon-methyl-anilin erhalten. Schmp. 105°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$ (289.4) Ber. N 4.84 S 11.08 Gef. N 5.14, 5.11 S 11.11, 11.07

Nach demselben Verfahren wurden ferner dargestellt:

N-Phenyl-*N*-methyl-*p*-tolylsulfon-methylamin, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, und *N*-*p*-Tolyl-*N*-methyl-*p*-tolylsulfon-methylamin, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Letzteres haben wir analysiert:

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NS}$ (289.4) Ber. C 66.42 H 6.62 N 4.84
Gef. C 66.51, 66.52 H 6.74, 6.76 N 5.18, 5.16

Tetrakis-*[p*-tolylsulfon-methyl]-äthylendiamin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$: Eine gesättigte ätherische Lösung des *p*-Tolyloxy-methylsulfons wird mit wenig (etwa $\frac{1}{2}$ Mol) Äthylendiamin versetzt, das in der 3- bis 4fachen Menge Methanol gelöst ist. Sollte dabei eine ölige Abscheidung auftreten, so werden noch einige Tropfen Methanol zugegeben, dann wird weiter festes „Carbinol“ eingetragen, bis sich die letzten Anteile nicht mehr rasch auflösen. Nach einiger Zeit tritt unter Eiskühlung und Reiben mit einem Glasstab ein feinkristalliner, weißer Niederschlag auf, der abgesaugt und zur Reinigung wieder in wenig Methanol aufgeschlämmt wird. Nach Versetzen mit der 3fachen Menge Äther wird erneut scharf abgesaugt und getrocknet. Schmp. (Zers.) 173°.

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_4$ (732.6) Ber. N 3.81 S 17.46 Gef. N 3.98, 3.95 S 17.04, 17.13

Bis-*[p*-tolylsulfon-methyl]-äthylendiamin: Ein gutes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung konnte nicht gefunden werden. Arbeitet man jedoch mit äquimolekularen Mengen Carbinol und Äthylendiamin bzw. einem geringen Überschuß an letzterem, so erhält man beim Verfahren gemäß obiger Vorschrift zunächst nur eine ölige Abscheidung eines Produkts, das nach Kristallisation bei etwa 120° schmilzt und dessen analytische Daten auf Bis-*[p*-tolylsulfon-methyl]-äthylendiamin hinweisen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (396.5) Ber. N 7.07 S 16.15 Gef. N 6.04, 6.28 S 17.05, 16.84

Bis-*[p*-tolylsulfon-methyl]-hydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$: Eine gesättigte methylalkoholische Lösung von *p*-Tolyloxy-methylsulfon wird bei Zimmertemperatur mit wäßriger Hydrazinhydrat-Lösung versetzt, wobei Temperaturerhöhung eintritt und eine weiße Emulsion entsteht. Nach Verdünnen mit Wasser gibt man Salzsäure zu bis zur sauren Reaktion der Flüssigkeit, läßt über Nacht stehen und saugt von dem ausgeschiedenen Niederschlag scharf ab. Das mit wenig Wasser gewaschene und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknete Produkt färbt sich beim Erhitzen etwa ab 140° zunehmend braun und schmilzt unter Zersetzung bei 156°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (368.4) Ber. N 7.61 S 17.37 Gef. N 8.16, 7.96 S 17.12, 17.00

symm.-*N*-Bis-*[p*-tolylsulfon-methyl]-harnstoff, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$: 3.1 g *p*-Tolyl-oxymethylsulfon werden mit 0.7 g Harnstoff in 40 cm Methanol unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin 20–30 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen bleibt ein dicker Brei feiner, ineinander verfilzter Nadelchen, die aus viel Methanol umkristallisiert werden können.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2$ (396.5) Ber. N 7.07 S 16.17 Gef. N 7.32, 7.29 S 16.30, 16.02

2. Abkömmlinge aliphatischer Sulfinsäuren

Allgemeine Darstellung: Das Oxymethylsulfon wird in wenig Methanol gelöst und unter gelegentlichem Rühren und guter Kühlung so viel Amin tropfenweise zugegeben, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Der Verbrauch an letzterem beträgt dann etwa ein Äquivalent. Nach dem Absaugen wird sofort umkristallisiert. Als Lösungsmittel kommen je nach Verbindung Äther, Petroläther oder Äthanol in Frage.

IV. Sulfinsäure Salze organischer Basen

Allgemeine Darstellung: Eine gesättigte ätherische Lösung der Sulfinsäure wird bei Zimmertemperatur mit einem sehr geringen Überschuß desamins versetzt, das man vorteilhafterweise vorher auch mit Äther verdünnt hat. Entsteht ein Öl, so wird es abgetrennt und zur Reinigung mit frischem Äther durchgeschüttelt. Krist. Niederschläge werden nach dem Absaugen mehrfach mit Äther gewaschen. Bei schwer kristallisierenden Produkten hat es sich bewährt, die nach dem Abtrennen noch anhaftenden letzten Reste des Lösungsmittels durch gelindes Erwärmen i. Vak. zu entfernen und sodann auf etwa 5–10° zu kühlen.

Die Salze sekundärer aliphatischer Amine entstehen auch, wenn man an Stelle der Sulfinsäure das entsprechende Oxymethylsulfon verwendet.