

Hydrierungsprodukt in farblosen feinen Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 122° schmelzen. Ausb. 30% d. Theorie.

$C_{14}H_{18}O_4N_2$ (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.51 H 6.96 N 10.21

α -Hydroxylamino- δ -[benzthiazolyl-(2)]-valeriansäure-äthylester: Die Verbindung wird unter den gleichen Bedingungen wie die voranstehende aus Benzthiazolyl-(2)-pentensäureester-oxim gewonnen. Aus Essigester erhält man feine farblose Nadelchen vom Schmp. 120°.

$C_{11}H_{18}O_3N_2S$ (294.3) Ber. C 57.12 H 6.16 N 9.52 Gef. C 57.45 H 6.52 N 9.75

8. Erich Bäder und Hans Dieter Hermann: Neue Methoden zur Darstellung von Sulfonaminen (IV. Mitteil.: Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren*)

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 24. September 1954)

Durch Umsetzung von Sulfinsäuren mit Formaldehyd und Aminen werden α -Amino-sulfone erhalten. Verwendet man aromatische Amine, so kann auch die *para*-Stellung in Reaktion treten. Bei der Umsetzung von Sulfinsäuren mit höheren Aldehyden und primären aromatischen Aminen erhält man Schiffsche Basen, die durch einen Sulfonrest substituiert sind. Der Reaktionsverlauf wird untersucht.

Zur Darstellung von α -Amino-sulfonen haben wir früher aus Sulfinsäuren und Formaldehyd zunächst die α -Oxymethyl-sulfone gewonnen und diese mit Aminen umgesetzt¹).

Wir fanden nun, daß sich α -Amino-sulfone einfacher und mit besseren Ausbeuten darstellen lassen, wenn man Sulfinsäure, Aldehyd und Amin in Methanol als Lösungsmittel gleichzeitig zusammengibt²). Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe ohne Einfluß. Wie wir bei der Umsetzung von Anhydroformaldehydanilin mit *p*-Toluolsulfinsäure zeigen konnten, kann man auch die frisch bereiteten Aldehyd-Amin-Umsetzungsprodukte als Ausgangsstoffe benutzen. Es ist andererseits auch möglich, vom sulfinsauren Salz der organischen Base¹) auszugehen und dieses mit Formaldehyd umzusetzen. Ist im Falle des Zusammengebens der 3 Komponenten das zu Grunde liegende sulfinsaure Aminsalt wenig löslich, so gibt man das Amin zum Schluß zu.

Häufig lassen sich auch Metallsalze der Sulfinsäuren verwenden, z. B. die Natrium- oder Kaliumsalze, wenn man das Amin als Hydrochlorid oder Sulfat einsetzt und in wäßriger Lösung arbeitet.

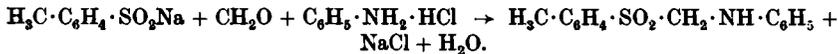
Diese Methode liefert insbesondere bei Sulfonaminen, die aus Methanol schlecht kristallisieren, bessere Ausbeuten. Bei diesem Verfahren empfiehlt es sich, zunächst Sulfinat und Formaldehyd zusammenzugeben und dann erst das Salz der Base hinzuzu-

*) III. Mitteil.: H. Bredereck, E. Bäder u. G. Höschele, Chem. Ber. 87, 784 [1954].

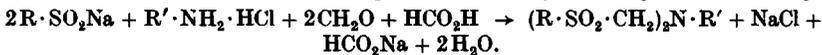
¹) H. Bredereck u. E. Bäder, Chem. Ber. 87, 129 [1954], I. Mitteil.

²) Dtsch. Bundes-Pat.-Anmeldg. H 11311 IV c/12q, Verfahren z. Herst. v. Sulfonaminen.

fügen³⁾. Die Umsetzung verläuft glatt bei Verwendung aromatischer Sulfinat- und der Hydrochloride aromatischer Amine, z. B.



Bei Verwendung von Hydrochloriden aliphatischer Amine setzt man noch ein Äquivalent Ameisensäure zu. Die Umsetzung verläuft dann gemäß folgender Gleichung:



Statt des Aminalsalzes kann man auch das freie Amin und die doppelte Menge Ameisensäure verwenden.

Aliphatische Sulfinssäuren isoliert man im allgemeinen als Magnesiumsalze. Diese sind jedoch schwer löslich und lassen sich daher nicht mit Formaldehyd und Aminalsatz umsetzen. Es ist mithin notwendig, zunächst aus dem Salz die freie Sulfinssäure zu isolieren und diese nach dem zuerst angeführten Prinzip in Methanol zum Sulfonamin umzusetzen.

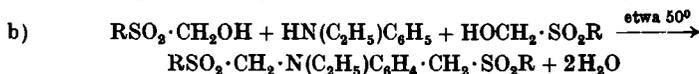
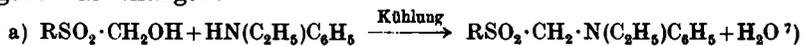
Eine weitere Vereinfachung der Darstellung von Amino-sulfonen ergibt sich, wenn man die aus den Sulfochloriden durch Reduktion mit Natriumsulfit⁴⁾ erhaltene Sulfinssäure-Lösung direkt mit Formaldehyd, Amin und Ameisensäure umsetzt. Wir gewannen so *N*-Methyl-bis-*[p*-tolylsulfon-methyl]-, -*[β*-naphthylsulfon-methyl]- sowie -*[n*-heptylsulfon-methyl]-amin in 60–70-proz. Ausbeute.

Aus der Reduktionslösung von Toluol-2,4-disulfochlorid lassen sich mit Formaldehyd und Anilin-hydrochlorid sowie mit Äthylanilin- bzw. *p*-Toluidin-hydrochlorid ebenfalls kristalline Substanzen gewinnen. Diese stellen vermutlich α -Amino-sulfone dar. Auf Grund ihrer großen Zersetzlichkeit haben wir sie jedoch nicht näher untersucht. Die benötigte freie Toluol-disulfinssäure-(2,4) erhielten wir in Form von Kristallen, die bei 100 bis 102° schmolzen, während J. Tröger und W. Meine⁵⁾ sie nur als Öl isolierten.

Bei allen beschriebenen Verfahren ist zur Erzielung der bestmöglichen Ausbeute ein geringer Aldehydüberschuß notwendig.

Für die Eigenschaften und die Zusammensetzung der erhaltenen α -Amino-sulfone gelten die früher¹⁾ angeführten Regeln⁶⁾. Die nach einem der direkten Verfahren dargestellten Verbindungen sind in Tafel 1 zusammengestellt.

Eine Besonderheit bietet die Umsetzung mit aromatischen Aminen, deren *para*-Stellung frei ist. Bei primären und sekundären Aminen treten je nach den Bedingungen eine oder zwei sulfonhaltige Gruppen in das Molekül ein. Bei Verwendung von Äthylanilin (entsprechend von Methylanilin) gelten folgende Gleichungen:



³⁾ Wird andererseits z. B. eine wäßr. Lösung von Anilin-hydrochlorid mit Formalin versetzt, so färbt sie sich gelb und wird bald orange. Bei Zugabe von *p*-Toluolsulfinssäure wird die Lösung farblos, und es entsteht ein gelber Niederschlag, der sich bei etwa 200° zersetzt. Auf eine nähere Untersuchung wurde verzichtet.

⁴⁾ S. Smiles u. G. M. Bere, *Org. Syntheses* V, 1 [1925].

⁵⁾ J. prakt. Chem. 68, 332 [1903].

⁶⁾ Die Schwerlöslichkeit der Äthylendiamin- und Hydrazin-Derivate findet sich auch beim *p*-Tolylsulfon-methyl-phenylhydrazin.

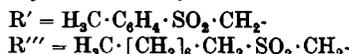
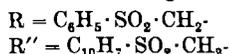
⁷⁾ Die Reaktion kann ebenso als direktes Verfahren durch Zusammengeben von Sulfinssäure, Formaldehyd und Amin durchgeführt werden.

Das nach a) erhaltene Sulfon läßt sich auch mit einem weiteren Molekül Sulfoncarbinol zum Disulfon umsetzen. Ferner wandelt sich das Monosulfon bei längerem Stehenlassen in Lösung unter Abspaltung von Äthylanilin teilweise in das Disulfon um.

Eine Besonderheit bietet die Umsetzung mit Anilin. Nach den oben beschriebenen Methoden (Tafel I) haben wir das *N*-Phenyl-*p*-tolylsulfonmethylamin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, dargestellt. Führt man die Umsetzung bei höherer Temperatur (50°) durch, so tritt das in *para*-Stellung stehende Wasserstoffatom in Reaktion unter Bildung von *p*-[*p'*-Tolylsulfon-methyl]-anilin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, während unter gleichen Bedingungen mit einem Überschuß von Sulfinsäure das Disulfonamin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entsteht.

Tafel I. Zusammenstellung der dargestellten Sulfonamine

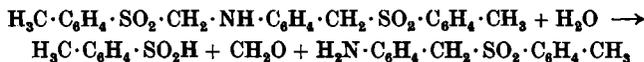
Verfahren I: Umsetzung von Sulfinsäure, Aldehyd und Amin in Methanol
 Verfahren II: Umsetzung von Alkalisulfinat, Aldehyd und Aminhydrochlorid in Wasser



Substanz	Formel	Schmp. ^o	% Ausb. n. Verfahren	
			I	II
Bis-[phenylsulfon-methyl]-amin	R_2NH	154	65	40
<i>N</i> -Methyl-bis-[phenylsulfon-methyl]-amin	$R_2N \cdot CH_3$	115	68	10
<i>N</i> -Äthyl-bis-[phenylsulfon-methyl]-amin	$R_2N \cdot C_2H_5$	71–72	70	0
<i>N</i> -Phenyläthyl-bis-[phenylsulfon-methyl]-amin	$R_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	136	80	—
<i>N</i> -Phenyl-phenylsulfonmethyl-amin	$R \cdot NH \cdot C_6H_5$	124	85	—
<i>N</i> -Phenyl- <i>N</i> -äthyl-phenylsulfonmethyl-amin	$R \cdot N(C_2H_5)C_6H_5$	69–70	75	85
Bis-[phenylsulfon-methyl]-hydrazin	$R \cdot NH \cdot NH \cdot R$	150 (Z)	—	51
Bis-[<i>p</i> -tolylsulfon-methyl]-amin	R'_2NH	173	75	70
<i>N</i> -Methyl-bis-[<i>p</i> -tolylsulfon-methyl]-amin	$R'_2N \cdot CH_3$	168	72	76
<i>N</i> -Äthyl-bis-[<i>p</i> -tolylsulfon-methyl]-amin	$R'_2N \cdot C_2H_5$	115	70	0
<i>N</i> -Butyl-bis-[<i>p</i> -tolylsulfon-methyl]-amin	$R'_2N(CH_2)_3CH_3$	71–72	61	0
<i>N</i> -Benzyl-bis-[<i>p</i> -tolylsulfon-methyl]-amin	$R'_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	150	83	—
<i>N</i> -Phenyläthyl-bis-[<i>p</i> -tolylsulfon-methyl]-amin	$R'_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	144	76	—
Tetrakis-[<i>p</i> -tolylsulfon-methyl]-äthylendiamin	$R'_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NR'_2$	185–187	83	—
<i>N</i> -Phenyl- <i>p</i> -tolylsulfonmethyl-amin	$R' \cdot NH \cdot C_6H_5$	137	83	81
<i>N</i> -Phenyl- <i>N</i> -methyl- <i>p</i> -tolylsulfonmethyl-amin	$R' \cdot N(CH_3)C_6H_5$	113	82	—
<i>N</i> -Phenyl- <i>N</i> -äthyl- <i>p</i> -tolylsulfonmethyl-amin	$R' \cdot N(C_2H_5)C_6H_5$	105	80	77
<i>p</i> -Tolylsulfonmethyl-phenylhydrazin	$R' \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$	140 (Z)	85	—
Bis-[<i>p</i> -tolylsulfon-methyl]-hydrazin	$R' \cdot NH \cdot NH \cdot R'$	150 (Z)	—	61
<i>N</i> -Methyl-bis-[β-naphthylsulfon-methyl]-amin	$R''_2N \cdot CH_3$	155	—	75
Bis-[<i>n</i> -octylsulfon-methyl]-amin	R'''_2NH	140	77	—
<i>N</i> -Methyl-bis-[<i>n</i> -octylsulfon-methyl]-amin	$R'''_2N \cdot CH_3$	103–104	75	—
<i>N</i> -Äthyl-bis-[<i>n</i> -octylsulfon-methyl]-amin	$R'''_2N \cdot C_2H_5$	46–47	80	—
<i>N</i> -Phenyläthyl-bis-[<i>n</i> -octylsulfon-methyl]-amin	$R'''_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	48–50	77	—
<i>N</i> -Cyclohexyl-bis-[<i>n</i> -octylsulfon-methyl]-amin	$R'''_2N \cdot C_6H_{11}$	80	70	—
<i>N</i> -Phenyl- <i>n</i> -octylsulfonmethyl-amin	$R''' \cdot NH \cdot C_6H_5$	88–90	61	—

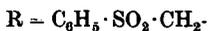
Als tertiäres aromatisches Amin setzten wir Dimethylanilin mit *p*-Toluolsulfinsäure und Formaldehyd um. Der erhaltenen Verbindung schreiben wir die Formel $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ zu.

Für die angenommene Konstitution der Verbindungen spricht auch das Ergebnis der sauren Verseifung. Während einfache α -Amino-sulfone beim Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht in die Komponenten zerlegt werden, wird das Disulfonamin aus *p*-Toluolsulfinsäure, Formaldehyd und Anilin wie folgt gespalten:



Das entstandene *p*-[*p*'-Tolylsulfon-methyl]-anilin ließ sich auch auf dem für das *p*-[*p*'-Phenylsulfon-methyl]-anilin beschriebenen Weg⁸⁾ aus *p*-Nitro-benzylbromid und *p*-toluolsulfinsaurem Natrium und anschließende Reduktion der Nitrogruppe darstellen.

Entsprechend erhielten wir durch Spaltung von Disulfonaminen aus *p*-Toluolsulfinsäure, Formaldehyd und alkylierten Anilinen *N*-alkylierte Sulfonaniline (Tafel 2). Ihre Darstellung durch Alkylierung von Sulfonanilinen war J. Tröger und E. Nolte⁹⁾ nicht gelungen.

Tafel 2. *N*-Alkylierte Sulfonaniline

Substanz	Formel	Schmp. ⁰
<i>p</i> -[<i>p</i> '-Tolylsulfon-methyl]- <i>N</i> -[<i>p</i> '-tolylsulfon-methyl]-anilin	$R' \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot R'$	172
<i>p</i> -[<i>p</i> '-Tolylsulfon-methyl]-anilin	$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot R'$	205–207
<i>p</i> -[<i>p</i> '-Tolylsulfon-methyl]- <i>N</i> -[methyl- <i>p</i> -tolylsulfon-methyl]-anilin	$R' \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot R'$	164–166
<i>p</i> -[<i>p</i> '-Tolylsulfon-methyl]- <i>N</i> -[äthyl- <i>p</i> '-tolylsulfon-methyl]-anilin	$R' \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot R'$	146–147
<i>p</i> -[<i>p</i> '-Tolylsulfon-methyl]- <i>N</i> -äthyl-anilin	$H_5C_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot R'$	132
<i>p</i> -[<i>p</i> '-Tolylsulfon-methyl]- <i>N</i> -dimethyl-anilin	$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot R'$	195

In einer weiteren Versuchsreihe ersetzten wir den Formaldehyd durch höhere Aldehyde, um so zu verzweigten α -Amino-sulfonen zu kommen. Ähnliche Versuche von E. P. Kohler und M. Reimer¹⁰⁾ sowie von M. Bazlen¹¹⁾ waren negativ verlaufen.

Es gelang, *p*-Toluolsulfinsäure und Acetaldehyd bzw. Butyraldehyd mit primären aromatischen Aminen (Anilin, *p*-Toluidin) zu definierten Produkten umzusetzen, denen wir auf Grund von Analyse und chemischen Eigenschaften (s. unten) die Konstitution I zuschreiben (Tafel 3). Primäre und sekundäre aliphatische sowie sekundäre und tertiäre aromatische Amine lieferten keine analogen Produkte.

⁸⁾ O. Hinsberg u. A. Himmelschein, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2022 [1896]; O. Hinsberg, ebenda 50, 470 [1917]; J. Tröger u. E. Nolte, J. prakt. Chem. 101, 140 [1921]; W. R. Waldron u. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 45, 2408 [1923].

⁹⁾ J. prakt. Chem. 101, 140 [1921].

¹⁰⁾ Amer. chem. J. 31, 166 [1904].

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1479 [1927].

Beschreibung der Versuche

I. Vereinfachte Darstellung von α -Sulfonaminen

1. Aus Sulfinsäure, Formaldehyd und Amin in Methanol

Allgemeine Vorschrift: 1 Mol frisch bereitete, trockene Sulfinsäure wird in etwa 1.5 Gew.-Tl. Methanol eingetragen und die Lösung mit 1.1 Mol 40-proz. Formalinlösung versetzt. Nun wird unter Rühren 1 Äquival. desamins in methanol. Lösung zutropfen gelassen. Nach etwa 12stdg. Stehenlassen im Eisschrank hat sich das α -Aminosulfon meist vollständig abgeschieden. Das Einsetzen der Kristallisation wird nötigenfalls durch Zugabe einiger Tropfen konz. Ameisensäure beschleunigt. Aus der Mutterlauge kann durch Zugabe von Wasser oder durch Einengen i. Vak. vielfach eine zweite Fraktion gewonnen werden. Zur Reinigung wird im allgemeinen aus Methanol umkristallisiert.

Besonderheiten: Wird als Amin Anilin eingesetzt, so muß das α -Aminosulfon kurz nach der Abscheidung abgesaugt werden; *N*-Butyl-bis-[*p*-tolylsulfon-methyl]-amin gewinnt man dagegen, indem man die methanolische Reaktionslösung 3 Tage stehen läßt.

2. Aus Sulfinat, Formaldehyd und Aminsatz in Wasser

Allgemeine Vorschrift: 1 Mol Kalium- oder Natriumsulfinat wird in 10 Gew.-Tln. Wasser gelöst und mit 1.1 Mol 40-proz. Formalinlösung versetzt. Nun fügt man genau 1 Äquival. Amin bzw. Aminsatz – in wenig Wasser gelöst – zu. Hydrazinsulfat und Salze aromatischer Amine werden tropfenweise unter Rühren zugegeben, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag abscheidet. Alle anderen Sulfonamine fällt man unter Rühren mit konz. Ameisensäure. Die Lösung darf dabei nicht saurer als p_H 4 werden. Den Niederschlag läßt man 12 Stdn. stehen, saugt ab und kristallisiert aus Methanol um.

Besonderheiten: Bei der Herstellung von *N*-Phenyl-*p*-tolylsulfonmethylamin empfiehlt sich eine Zugabe von 10% Methanol zur wäbr. Lösung. Der Niederschlag muß 10 Min. nach der Ausfällung abgesaugt und in feuchtem Zustand vor Licht und Luft geschützt werden.

Der nicht umkristallisierbare Niederschlag von Bis-[*p*-tolylsulfon-methyl]-hydrazin wird mit Methanol ausgewaschen.

3. Aus der Reduktionslösung von Sulfochloriden, Formaldehyd und Amin in Wasser

a) *N*-Methyl-bis-[*p*-tolylsulfon-methyl]-amin ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2$)₂N · CH₃: 63 g *p*-Toluolsulfochlorid werden im Verlauf von 15 Min. unter Rühren in eine 70 bis 80° heiße Lösung von 50 g Natriumsulfit und 56 g Natriumhydrogencarbonat in 500 ccm Wasser gegeben. Anschließend wird noch 1/2 Stde. bei 70–80° gerührt, die heiße Lösung filtriert und gekühlt. Ungeachtet des abgeschiedenen Sulfinats gibt man unter weiterem Rühren 30 ccm 40-proz. Formalinlösung und 17 ccm 30-proz. Methylaminlösung zu, wobei sich alles löst. Nach Versetzen mit 28 g konz. Ameisensäure scheidet sich das α -Aminosulfon ab. Ausb. 42.5 g (70.1% d. Th.) vom Schmp. 168° (aus Methanol). Lit.¹⁾ 168–170°.

b) *N*-Methyl-bis-[β -naphthylsulfon-methyl]-amin ($C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2$)₂N · CH₃: 10 g β -Naphthalinsulfochlorid¹⁴⁾ werden unter Rühren nach und nach in eine auf 40° erwärmte Lösung von 6 g Natriumsulfit und 7.5 g Natriumhydrogencarbonat in 75 ccm Wasser eingetragen. Nach 1 Stde. wird die Temperatur auf 70–80° erhöht und noch 1 Stde. gerührt. Man filtriert die heiße Lösung und versetzt mit 100 ccm Wasser. Nach dem Abkühlen gibt man 5 ccm 40-proz. Formalin und 2.5 ccm 30-proz. Methylaminlösung zu und fällt unter Rühren mit 4 ccm konz. Ameisensäure. Ausb. 6.7 g (69% d. Th.) vom Schmp. 155° (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol).

$C_{23}H_{21}O_4NS_2$ (439.5) Ber. C 62.85 H 4.81 N 3.19
Gef. C 62.44, 62.15 H 5.31, 5.43 N 2.99, 3.19

¹⁴⁾ H. van Beuren Joy u. M. T. Bogert, J. org. Chemistry 1, 236 [1937].

c) *N*-Methyl-bis-[*n*-heptylsulfon-methyl]-amin ($C_7H_{15} \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$: Im Verlauf 1 Stde. werden 10 g *n*-Heptansulfochlorid¹⁵⁾ unter Rühren zu einer 50–60° warmen Lösung von 4.5 g Natriumsulfid und 11.5 g Natriumhydrogencarbonat in 100 ccm Wasser zutropfen gelassen. Dann rührt man noch 2 Stdn. bei 70–80°, läßt erkalten und trennt von etwa 1 g öligem Rückstand ab. Nach Zusatz von 5 ccm 40-proz. Formalinlösung und 3 ccm 30-proz. Methylaminlösung wird das Sulfonamin mit 4.5 ccm konz. Ameisensäure gefällt. Ausb. 5.4 g (56% d.Th.) vom Schmp. 100–102° (umkrist. aus Methanol). Lit.¹⁾ 100–102°.

Toluol-disulfinsäure-(2.4)

20 g Toluol-2.4-disulfochlorid (Schmp. 153–154°) werden mit 23.2 g Natriumhydrogencarbonat innig gemischt und das Ganze im Verlauf von 20 Min. unter Rühren in eine 70–80° warme Lösung von 20 g Natriumsulfid in 200 ccm Wasser eingetragen. Anschließend rührt man 1/2 Stde. bei 70°. Die erkalte Lösung wird mit 20 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, filtriert und 10 Stdn. mit Äther perforiert. Dabei scheiden sich aus dem Äther 9 g Sulfinsäure (60% d.Th.) vom Schmp. 100–102° (Zers.) ab.

Zur Identifizierung wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

a) Toluol-2.4-disulfinsaures Benzylamin: Eine gesättigte äthanol. Lösung der Toluol-disulfinsäure-(2.4) wird mit der stöchiometrischen Menge Benzylamin versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Salz aus, das sich durch Umkristallisieren aus wenig Äthanol reinigen läßt; Schmp. 189°.

$C_{21}H_{26}O_4N_2S_2$ (434.6) Ber. C 58.04 H 6.03 N 6.45
Gef. C 57.62, 57.97 H 6.11, 6.19 N 6.40, 6.52

b) Toluol-2.4-disulfinsaures *p*-Toluidin: Entsteht analog a) und kristallisiert beim Einengen i. Vak. aus. Gereinigt wird durch Umfällen aus Alkohol mit Äther; Schmp. 159–160°.

$C_{21}H_{26}O_4N_2S_2$ (434.6) Ber. C 58.04 H 6.03 Gef. C 57.20, 57.53 H 5.62, 5.84

c) Saures Dibutylaminsalz der Toluol-disulfinsäure-(2.4): Fällt bei der Darstellung gemäß b) als zäher Sirup an, der nach 4 Tagen kristallisiert. Reinigung wie unter b); Schmp. 89–91°.

$C_{16}H_{27}O_4NS_2$ (359.5) Ber. C 51.54 H 7.80 N 4.01
Gef. C 51.30, 51.26 H 8.12, 8.21 N 4.06, 3.95

d) Dimethyl-tolyl-2.4-disulfon: Aus dem Natriumsalz mit Methyljodid nach J. Tröger und W. Meine²⁾; Schmp. 152–153°.

$C_9H_{12}O_4S_2$ (248.3) Ber. C 43.53 H 4.87 Gef. C 42.88, 43.08 H 4.84, 4.86

II. Disulfonamine und daraus hergestellte Monosulfonamine

p-[*p*'-Tolylsulfon-methyl]-*N*-[*p*'-tolylsulfon-methyl]-anilin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: 5 g *p*-Toluolsulfinsäure werden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 5.3 g 40-proz. Formalinlösung versetzt. Anschließend gibt man unter Rühren 2.9 g Anilin in 5 ccm Methanol zu und läßt im verschlossenen Gefäß bei 50° stehen. Nach 3 Tagen wird gekühlt, abgesaugt und aus Methanol, dem einige Tropfen Ameisensäure zugesetzt sind, mehrfach umkristallisiert. Schmp. 172°; Ausb. an Rohprodukt (bez. auf Sulfinsäure) 70% d.Theorie.

$C_{22}H_{23}O_4NS_2$ (429.4) Ber. C 61.53 H 5.40 N 3.26
Gef. C 60.61, 60.32 H 5.58, 5.37 N 3.40, 3.77

Bei den folgenden auf gleichem Wege hergestellten Verbindungen nehmen wir dieselbe Konstitution an.

p-[*p*'-Tolylsulfon-methyl]-*N*-[äthyl-*p*'-tolylsulfon-methyl]-anilin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: Schmp. 146–147°.

$C_{24}H_{27}O_4NS_2$ (457.4) Ber. C 63.02 H 5.90 N 3.06 Gef. C 62.76 H 6.07 N 3.08

p-[*p*'-Tolylsulfon-methyl]-*N*-[methyl-*p*'-tolylsulfon-methyl]-anilin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: Schmp. 164–166°.

$C_{23}H_{26}O_4NS_2$ (443.4) Ber. C 62.29 H 5.68 N 3.16
Gef. C 61.27, 61.44 H 5.54, 5.76 N 3.14

¹⁵⁾ C. Ziegler u. J. Sprague, J. org. Chemistry 16, 621 [1951].

p-[*p*'-Tolylsulfon-methyl]-*N*-dimethyl-anilin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$: Äquivalente Mengen *p*-Toluolsulfinsäure und Dimethylanilin werden in methanol. Lösung mit einem kleinen Überschuß an 40-proz. Formalin etwa 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Das nach dem Abkühlen durch Absaugen gewonnene feste Produkt färbt sich an der Luft langsam grünlich; Schmp. 195°.

$C_{16}H_{19}O_2NS$ (289.4) Ber. C 66.40 H 6.62 N 4.85

Gef. C 66.21, 66.13 H 6.77, 7.01 N 4.63, 4.48

p-[*p*'-Tolylsulfon-methyl]-anilin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$: a) *p*-[*p*'-Tolylsulfon-methyl]-*N*-[*p*'-tolylsulfon-methyl]-anilin wird in der 100 bis 150fachen Menge verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist, und heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen ein rötlich gefärbter Niederschlag ab. Dieser wird in heißer, verdünnter alkoholischer Natronlauge gelöst. Man läßt abkühlen und kristallisiert das abgeschiedene Aminosulfon unter Zusatz von E-Kohle zweimal aus Benzol um. Ausb. 10–20% d.Th. vom Schmp. 205–207°.

$C_{14}H_{15}O_2NS$ (261.3) Ber. C 64.34 H 5.79 N 5.37

Gef. C 64.16, 65.20 H 5.84, 5.84 N 5.47, 5.36

b) 10 g *p*-Toluolsulfinsäure werden in 15 ccm Methanol gelöst und mit 5.5 ccm 40-proz. Formalinlösung versetzt. Anschließend gibt man unter Rühren 7 g Anilin in 5 ccm Methanol zu und läßt im verschlossenen Gefäß bei 50° stehen. Nach drei Tagen kühlt man, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Methanol um. Schmp. 205 bis 207°; Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Verbindung 205–206°.

c) 15 g *p*-Nitro-benzylbromid werden mit 15 g *p*-toluolsulfinsaurem Natrium solange in 150 ccm Methanol gekocht, bis der Geruch nach Benzylbromid verschwunden ist. Nun wird auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Das verbleibende *p*-Nitrobenzyl-*p*-tolyl-sulfon liefert aus Chloroform Nadeln vom Schmp. 183°.

17 g *p*-Nitrobenzyl-*p*-tolyl-sulfon, 51 g ferrum reductum und 0.3 ccm Essigsäure werden in 350 ccm Wasser 10 Stdn. bei 85–90° gerührt. Dann wird mit dem doppelten Volumen Wasser zum Sieden erhitzt, vom Rückstand abfiltriert und dieser dreimal mit je 100 ccm siedendem Methanol ausgezogen. Durch Versetzen mit Wasser wird das Aminosulfon aus der alkoholischen Lösung gefällt und durch Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Schmp. 205–207°; Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Verbindung 205–207°.

p-[*p*'-Tolylsulfon-methyl]-*N*-äthyl-anilin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$, wird wie vorstehend (Vorschrift a)) aus *p*-[*p*'-Tolylsulfon-methyl]-*N*-[äthyl-*p*'-tolylsulfon-methyl]-anilin hergestellt. Ausb. 50–60% d.Th. vom Schmp. 132°.

$C_{16}H_{19}O_2NS$ (289.4) Ber. C 66.40 H 6.62 N 4.85

Gef. C 65.73, 65.75 H 6.85, 6.95 N 4.83, 4.81

III. Sulfon-substituierte Schiffsche Basen

2-Äthyl-3-[*p*'-tolylsulfonyl]-hexyliden-*p*-toluidin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

5 g *p*-Toluolsulfinsäure in 20 ccm Methanol werden innerhalb 10 Min. in eine siedende Lösung von 5.1 g *n*-Butyraldehyd und 3.5 g *p*-Toluidin in 40 ccm Methanol eintropfen gelassen. Es wird 10 Min. gekocht, dann läßt man abkühlen und saugt die abgeschiedenen Kristalle ab. Ausb. 8.5 g (71% d.Th.) vom Schmp. 145° (umkristallisiert aus Methanol). Verwendet man die Hälfte Butyraldehyd, so sinkt die Ausbeute auf 37% d.Theorie.

$C_{22}H_{29}O_2NS$ (371.5) Ber. C 71.16 H 7.88 N 3.77 S 8.64

Gef. C 71.23, 71.39 H 7.80, 7.86 N 3.74, 3.76 S 8.11, 8.48

Auf dieselbe Weise wurden hergestellt:

3-[*p*'-Tolylsulfonyl]-butyliden-*p*-toluidin, $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus *p*-Toluolsulfinsäure, Acetaldehyd und *p*-Toluidin. Ausb. etwa 40% d.Th. vom Schmp. 165°.

$C_{18}H_{21}O_2NS$ (315.3) Ber. C 68.55 H 6.71 N 4.44

Gef. C 67.56, 67.78 H 6.72, 7.06 N 4.80, 5.00

2-Äthyl-3-[*p'*-tolylsulfonyl]-hexyliden-anilin, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_7)\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus *p*-Toluolsulfinsäure, Butyraldehyd und Anilin. Ausb. etwa 60% d.Th. vom Schmp. 147–148°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{NS}$ (357.5) Ber. C 70.55 H 7.73 N 3.92
Gef. C 70.25, 70.07 H 7.60, 7.69 N 3.85, 3.86

3-[*p'*-Tolylsulfonyl]-butyliden-anilin, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus *p*-Toluolsulfinsäure, Acetaldehyd und Anilin. Ausb. etwa 40% d.Th. vom Schmp. 161°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$ (301.4) Ber. C 67.77 H 6.35 N 4.65
Gef. C 66.42, 66.59 H 6.38, 6.12 N 4.30, 4.34

1-Oxy-1-[*p*-tolylsulfonyl]-3-[*p*-tolylsulfonyl]-propan, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$: 3 g *p*-Toluolsulfinsäure werden in 20 ccm Äther gelöst und mit 0.65 ccm Acrolein versetzt. Man läßt über Nacht stehen und filtriert die abgeschiedenen nadelförmigen Kristalle ab. Ausb. 2.2 g (63% d.Th.) vom Schmp. 100° (aus Wasser).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$ (368.4) Ber. C 55.42 H 5.47 Gef. C 54.50, 54.13 H 5.26, 5.47

9. Rudolf Grewe und Arthur Bokranz: Shikimisäure und Diazomethan

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Kiel]

(Eingegangen am 18. Oktober 1954)

Aus Shikimisäure und Diazomethan lassen sich Derivate der 6-Methyl-shikimisäure und der Norcaran-carbonsäure darstellen. Das Verfahren von Arndt-Eistert führt zu einem Derivat der Cyclohexenyliden-essigsäure.

Shikimisäure läßt sich auf die übliche Weise durch Kochen mit Methanol und Chlorwasserstoff in den kristallinen Methylester I überführen. Der gleiche Ester entsteht nach H. O. L. Fischer und G. Dangschat¹⁾ auch beim Behandeln der Shikimisäure mit Diazomethan. Im Gegensatz dazu erhalten wir mit überschüssigem Diazomethan ein stickstoffhaltiges, zersetzliches Öl. Eine ganz ähnliche Beobachtung haben früher schon K. Freudenberg und Mitarbb.²⁾ an einem anderen Derivat der Shikimisäure gemacht. Offensichtlich vermag das überschüssige Diazomethan mit der Doppelbindung der Shikimisäure zu reagieren, denn es sind zahlreiche Fälle bekannt, wonach α,β -ungesättigte Säuren unter der Einwirkung von Diazomethan in Pyrazolin-Derivate übergehen³⁾. Die letzteren spalten in der Hitze meistens glatt Stickstoff ab. Von der Shikimisäure ausgehend, müßte man auf diese Weise zu interessanten homologen Verbindungen kommen. Wir haben deshalb die Reaktionsprodukte aus Shikimisäure und Diazomethan genauer studiert.

Wenn man das aus Shikimisäure und überschüssigem Diazomethan erhältliche, optisch aktive Öl langsam i. Hochvak. destilliert, so entsteht eine sauerstoff-freie, optisch inaktive Base von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$, die mit Indazol (III) identisch ist.

¹⁾ Helv. chim. Acta 17, 1200 [1934]; 18, 1204 [1935].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 543, 162 [1940].

³⁾ K. v. Auwers u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 496, 27 [1932]; Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1205 [1933]; L. I. Smith u. W. B. Pings, J. org. Chemistry 2, 23 [1937].