

Zum Strukturbeweis wurden 3.2 g des Magnesiumsalzes in wenig Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Natronlauge mit 30 g Devarda-Legierung reduziert. Die mit Wasserdampf übergehenden flüchtigen Basen ließen sich nach Überführung in die Hydrochloride mit Alkohol/Äther in 470 mg (80% d. Th.) Ammoniumchlorid und 870 mg (70% d. Th.) tert.-Butylamin-hydrochlorid zerlegen.

## DIETER KLAMANN\*) und HELMUTH BERTSCH

$S_N$ -Reaktionen an der Sulfonylgruppe von Arylsulfonsäureverbindungen, IV<sup>1)</sup>

### Umamidierung von Sulfonamiden und Aminolyse von Sulfonsäurephenolestern bei Einwirkung von Alkali amidem

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 14. Mai 1959)

Als weitere nucleophile Substitution am Sulfonyl-Schwefel von Sulfonsäureverbindungen wurden die Umamidierung von Sulfonamiden sowie die Aminolyse von Sulfonsäurephenolestern bei Einwirkung von Alkali amidem aufgefunden. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen verläuft auch diese  $S_N$ -Reaktion bei den Phenolestern leichter als bei den vergleichbaren Amidem. — Die Umesterungsreaktion der Sulfonsäurephenolester mit Alkalialkoholaten wird experimentell durch Folgereaktionen des intermediär auftretenden Sulfonsäurealkylesters bewiesen. Die Mechanismen der drei Reaktionen sind analog dem Reaktionsverlauf der Alkoholat-Spaltung der Sulfonamide aufzufassen.

Die Umamidierung von Amidem und die Aminolyse von Phenolestern der Arylsulfonsäuren gelingen durch Einwirkung freier Basen im allgemeinen nicht. Lediglich in Sonderfällen (z. B. bei Estern stark positiv substituierter Phenole, bei Di- und Triarylsulfonylaminem) sind Umsetzungen dieser Art bekannt geworden<sup>2)</sup>.

Da die Entdeckung der  $S_N$ -Alkoholat-Spaltung der Sulfonamide<sup>3)</sup> die Möglichkeit weiterer nucleophiler Substitutionsreaktionen an der  $SO_2$ -Gruppe von Sulfonsäureverbindungen nahelegte, haben wir die Einwirkung anderer stark basisch wirkender Verbindungen auf Sulfonsäurephenolester und -amide untersucht.

#### $S_N$ -UMAMIDIERUNG VON SULFONAMIDEM

Obwohl Sulfonamide reine  $S_N$ -Reaktionen an der Sulfonylgruppe nur relativ schwer eingehen, haben wir versucht, die der  $S_NcA$ -Umamidierung mit Aminalsalzen

\*) Jetzige Anschrift: Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin.

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: D. KLAMANN und H. BERTSCH, Chem. Ber. 91, 1688 [1958].

<sup>2)</sup> Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 9 und die dort zit. Lit.; H. STETTER und H. HANSMANN, Chem. Ber. 90, 2728 [1957].

<sup>3)</sup> D. KLAMANN und H. BERTSCH, Chem. Ber. 91, 212, 1427, 1688 [1958]; Angew. Chem. 67, 719 [1955].

entsprechende Reaktion durch Einwirkung von Alkalamiden auf Sulfonyamide sekundärer Amine zu realisieren. Sulfonylverbindungen primärer Amine hatten sich infolge der Salzbildung bereits gegenüber siedender 51-gew.-proz. Natriumisoamylat-Lösung in Isoamylalkohol als vollkommen resistent erwiesen<sup>3)</sup>.

Zunächst konnten wir feststellen, daß *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid durch 85-proz. Hydrazinhydrat und das nucleophilen Umsetzungen an der SO<sub>2</sub>-Gruppe verhältnismäßig leicht zugängliche<sup>3)</sup> *N,N*-Diphenyl-*p*-toluolsulfonamid durch Piperidin jeweils im Mol.-Verhältnis 1:10 bei 6stdg. Erhitzen im Druckgefäß auf 200° nicht verändert werden: 97.8 bzw. 97.5% der eingesetzten Sulfonyamide wurden schmelzpunktsrein wiedergewonnen.

Im Gegensatz zu diesen Versuchen mit freien Aminen konnte z.B. *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid mit Natrium-anilid in das Sulfanilid übergeführt werden. Es erwies sich günstig, die Umsetzung entweder in der Lösung der dem Alkalamid entsprechenden Base oder, z.B. im Falle des Natriumamids selbst, in Dimethylanilin durchzuführen. Die Umsätze waren niedrig (Tab.); bei zu hohen Temperaturen kann Zersetzung eintreten.

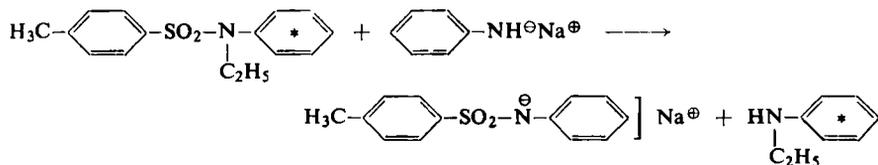
Tab. Umsetzungen von *p*-Toluolsulfonsäureamiden und -phenolestern mit Alkalamiden

Eingesetzte Tosyl-Verbindung mMol	Alkalamid mMol	Lösungsmittel	Reaktions-Temp. °C	Zeit Std.	gebildetes <i>p</i> -Toluolsulfonamid % d. Th. *)	wiedergewonnene Tosyl-Verbindung % d. Eins.
<i>N</i> -Äthylanilid 20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNa 200	Anilin 0.9 Mol	186	3	Anilid 4.7	60.3 **)
<i>N</i> -Äthylanilid-[ <sup>14</sup> C] 20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNa 265	Anilin 0.84 Mol	Siedetemp.	10	Anilid 7.1	67.5 **)
Phenylester 20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNa 200	Anilin 0.9 Mol	Siedetemp.	3	Anilid 93.4	0.0
Phenylester 10	NaNH <sub>2</sub> 60	Dimethylanilin 10 ccm	100	2	Amid 48.0	31.5
Phenylester 10	NaNH <sub>2</sub> 60	Piperidin 10 ccm	Siedetemp.	1	Amid 30.4	0.0

\*) Bezogen auf eingesetzte *p*-Toluolsulfonyl-Verbindung.

\*\*\*) Teilweise verharzt.

Um ebenso wie bei der protonen-katalysierten Umamidierung jede andere Möglichkeit eines Reaktionsverlaufes ausschließen zu können<sup>4)</sup>, wurde ein Versuch mit im *N*-Phenylrest radioaktiv markiertem *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonsäure-[anilid-<sup>14</sup>C] durchgeführt. Das erhaltene Anilid war vollkommen inaktiv; die Reaktion muß also — wie erwartet — als nucleophile Substitution am Sulfonyl-Schwefel des *N*-Äthylanilids-[<sup>14</sup>C] verlaufen sein.

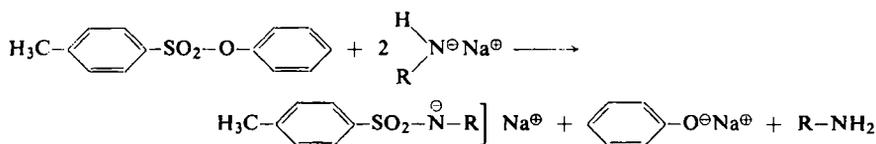


4) D. KLAMANN und E. FABIENKE, Chem. Ber. 92, 712 [1959].

## AMINOLYSE VON SULFONSÄURE-PHENOLESTERN

Da Sulfonsäureester von Phenolen die gleiche Reaktionsweise wie Sulfonamide zeigen,  $S_N$ -Reaktionen an der  $SO_2$ -Gruppe infolge der größeren Elektronegativität des Sauerstoffatoms im Vergleich zum Stickstoff im allgemeinen jedoch leichter eingehen als diese<sup>4)</sup>, haben wir die Einwirkung von Alkali amidn auch auf diese Ester übertragen.

Wie erwartet, reagierte der Phenylester der *p*-Toluolsulfonsäure mit Alkali amidn wesentlich leichter als die Sulfonamide. Unter den gleichen Bedingungen, die beim *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid nur zu einem Umsatz von einigen Prozenten führten, wurde der Phenylester quantitativ in das Anilid übergeführt (Tab.). Durch Piperidin wurde Phenyl-*p*-toluolsulfonat dagegen selbst bei 7stdg. Erhitzen auf 200° im Mol.-Verhältnis 10:1 im Autoklaven nicht verändert.

 $S_N$ -UMESTERUNG VON SULFONSÄURE-PHENOLESTERN

Die von J. FERNS und A. LAPWORTH<sup>5)</sup> beobachtete Bildung von Phenetol und Natrium-*p*-toluolsulfonat aus Phenyl-*p*-toluolsulfonat und Natriumäthylat wurde durch eine primäre Umesterung zum Äthylester gedeutet. W. PHILLIPS<sup>6)</sup> stützte diese Ansicht, da er bei der Umsetzung von Phenyl-*p*-toluolsulfonat mit dem Kaliumalkoholat des Methylbenzylcarbinols wahrscheinlich den Phenyläther des Methylbenzylcarbinols erhielt. C. A. BUNTON und Mitarbeiter<sup>7)</sup> konnten nachweisen, daß die Hydrolyse des Phenyl-*p*-toluol- und -methansulfonats als nucleophiler Angriff des Hydroxylions am Schwefelatom verläuft, da beim Einsatz von  $H_2^{18}O$  das Traceratom im Sulfonsäurerest, jedoch nicht im Phenol auftrat. Ein experimenteller Beweis für die Möglichkeit der Umesterung von Sulfonsäureestern der Phenole stand jedoch noch aus.

Da wir früher ebenfalls festgestellt hatten, daß einfache Phenolester der Sulfonsäuren keine Arylierungsreaktionen eingehen<sup>8)</sup>, war vermutet worden, daß Umsetzungen, die den Anschein einer solchen Arylierung erwecken, unter primärer Umesterung der Phenolester zum Alkylester verlaufen<sup>9)</sup>. Um diese Ansicht zu beweisen, haben wir die Einwirkung von Alkoholaten auf Phenyl-*p*-toluolsulfonat eingehender untersucht<sup>10)</sup>.

Beim Erwärmen von Phenyl-*p*-toluolsulfonat mit Natriumäthylat in absol. Äthanol ließen sich leicht 98.4% d. Th. Natrium-*p*-toluolsulfonat und 86.1% d. Th. Phenetol erhalten. Bei der Durchführung konnte die Bildung eines perlmutterglänzenden

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] **101**, 273 [1912].

<sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] **123**, 44 [1923].

<sup>7)</sup> C. A. BUNTON und Y. F. FREI, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1872; C. A. BUNTON und V. A. WELCH, ebenda **1956**, 3240.

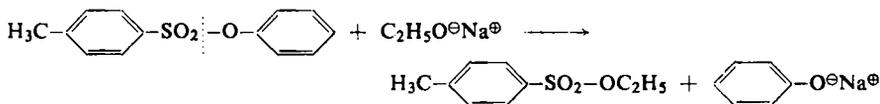
<sup>8)</sup> Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), I. c. <sup>2)</sup>, S. 680.

<sup>9)</sup> D. KLAMANN, Mh. Chem. **83**, 1405 [1952]; Methoden der organ. Chemie, I. c. <sup>2)</sup>, 8).

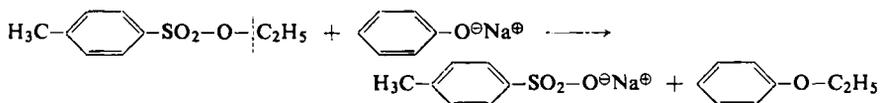
<sup>10)</sup> Vorversuche wurden von uns bereits 1952 im Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien durchgeführt.

Niederschlag beobachtet werden, der sich bei weiterem Erhitzen wieder löste. Unterbrechen während dieser ersten Phase – offenbar der relativ rasch und leicht verlaufenden Umesterungsreaktion – und Abfiltrieren lehrte, daß es sich um Natriumphenolat handelte.

Die Einwirkung von Äthylat auf den Phenylester liefert somit tatsächlich zunächst Phenolat und das Äthyl-*p*-toluolsulfonat:



Danach kommt es sofort zur Alkylierung des Phenolats, da der Alkoholester grundsätzlich anders reagiert:



Das intermediäre Auftreten des Äthylesters mußte sich nun bei Gegenwart anderer alkylierbarer Substanzen dadurch beweisen lassen, daß neben dem Phenol auch diese Verbindungen äthyliert werden. Wurden daher dem oben genannten Gemisch von Alkoholat und Phenylester Anilin oder  $\beta$ -Naphtholnatrium zugesetzt, so ließ sich *N*-Äthylanilin bzw. der  $\beta$ -Naphthol-äthyläther neben Phenetol erhalten. Jede andere Bildungsmöglichkeit wurde durch Testversuche ausgeschlossen.

Durch diese Versuche ist die Umesterungsreaktion der Sulfonsäure-phenolester durch Alkoholate experimentell eindeutig bewiesen.

Die Mechanismen dieser drei von uns aufgefundenen bzw. nachgewiesenen Reaktionen sind zweifellos als nucleophile Substitutionen am Sulfonyl-Schwefel im Sinne des kürzlich diskutierten Reaktionsverlaufes der Alkoholat-Spaltung der Sulfonamide aufzufassen und werden den gleichen Gesetzmäßigkeiten unterliegen<sup>3)</sup>.

Aromatische Grignard-Verbindungen liefern mit Sulfonsäure-phenolestern Diarylsulfone und mit 1.8-Naphthosulton und seinen Derivaten Hydroxysulfone<sup>2)</sup>. Wir haben daher versucht, ob die jetzt leicht zugänglichen Aluminiumtrialkyle die gleiche Umsetzung eingehen.

Phenyl-*p*-toluolsulfonat wurde jedoch durch Triisobutylaluminium weder in siedender Benzollösung noch ohne Lösungsmittel bei 100° in das *p*-Tolyl-isobutyl-sulfon übergeführt. Es trat lediglich etwas Reduktion zum *p*-Thiokresol ein, was wahrscheinlich auf den Hydridgehalt des Aluminiumalkyls zurückzuführen ist.

Herrn Professor Dr. F. NERDEL danken wir für sein Interesse an unseren Untersuchungen, Herrn Professor Dr. F. WEYGAND für die Überlassung von <sup>14</sup>C-Anilin. Der eine von uns (H. B.) dankt dem DEUTSCHEN AKADEMISCHEN AUSTAUSCHDIENST für die Gewährung eines Stipendiums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>11)</sup>

*Umsetzung von Natriumanilid mit N-Äthyl-p-toluolsulfanilid:* 4.6 g (0.2 Grammatome) Natrium wurden in 102.4 g (1.1 Mol) frisch dest. Anilin gelöst. Dieser Lösung von Natriumanilid in Anilin wurden 5.51 g (20 mMol) reines, anilidfreies *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid zugesetzt und das Gemisch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht (186°). Nach Abkühlen auf 90° wurde zunächst mit Wasser und dann mit Salzsäure versetzt und der ungelöste Anteil abfiltriert. Dieser lieferte bei fünfmaligem Auskochen mit 25-proz. Natronlauge einen alkalischen Extrakt, der nach Ansäuern mit Salzsäure ein braunes Kristallmehl abschied. Umkristallisieren aus Äthanol ergab 0.23 g *p*-Toluolsulfanilid (4.7% d. Th.); Schmp. 101–102.5° (Misch-Schmp. ohne Depression).

*Umsetzung von Natriumanilid mit N-Äthyl-p-toluolsulfonsäure-[anilid-<sup>14</sup>C]:* 2.5 g <sup>14</sup>C-Anilin wurden in 15 ccm  $\alpha$ -Picolin gelöst und portionsweise mit 5.2 g *p*-Toluolsulfochlorid versetzt. Nach 1stdg. Erwärmen auf 70° wurde das überschüssige Sulfochlorid durch etwas Wasser verseift und das Gemisch wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 6.15 g (93% d. Th.) *p*-Toluolsulfonsäure-[anilid-<sup>14</sup>C].

Die erhaltenen 6.15 g Anilid wurden in 20 ccm 5-proz. wäbr. Natronlauge gelöst und unter Rühren bei 50° portionsweise mit 5.4 g Äthyl-*p*-toluolsulfonat versetzt<sup>12)</sup>. Nach 1/2stdg. Kochen wurden abermals 0.54 g NaOH in 5 ccm Wasser und 2.7 g Äthylester hinzugefügt und wieder kurz gekocht. Nach Zugabe überschüssiger Lauge und 1/2stdg. Erhitzen wurde wie üblich aufgearbeitet und aus Äthanol umkristallisiert<sup>12)</sup>. Ausb. 6.36 g *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonsäure-[anilid-<sup>14</sup>C] (93% d. Th.); Schmp. 88°; Aktivität 9546 Impulse/Min. · mMol.

Eine etwa 28 Gew.-Proz. Natriumanilid enthaltende Anilinlösung wurde mit 5.51 g vorstehenden *N*-Äthylanilids (20 mMol) unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung konnten neben unverändertem Äthylanilid 0.35 g *p*-Toluolsulfanilid (7.1% d. Th.) isoliert werden; Schmp. 103°; 0 Impulse/Min. · mMol.

*Umsetzungen des Phenyl-p-toluolsulfonats*

*Mit Natriumanilid:* Aus 102.4 g Anilin und 4.6 g Natrium wurde eine etwa 21 gew.-proz. Lösung von Natriumanilid in Anilin hergestellt und mit 4.97 g (20 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure-phenylester 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf 40° wurde mit 150 ccm Wasser zersetzt, dann überschüssige Salzsäure zugesetzt und nach Erstarren der ungelösten Anteile filtriert. Diese wurden mit 25-proz. Natronlauge gelöst, filtriert und das alkalische Filtrat angesäuert. Die abgeschiedene feste Phase lieferte nach Kristallisation aus Äthanol 4.62 g *p*-Toluolsulfanilid (93.4% d. Th.); Schmp. 102.5–103° (Misch-Schmp. mit authent. Präparat gab keine Depression).

*Mit Natriumamid:* 2.48 g Phenyl-*p*-toluolsulfonat (10 mMol) und 2.34 g (60 mMol) Natriumamid wurden in 10 ccm Piperidin 1 Stde. unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei Dunkelfärbung, Abscheidung einer festen Phase und lebhafte NH<sub>3</sub>-Entwicklung auftraten. Nach Zugabe von Äther und Wasser wurde die ätherische Phase alkalisch und sauer ausgewaschen; der Äther enthielt keinen Ester mehr. Die Auszüge wurden vereinigt und angesäuert; nach längerem Stehenlassen schied sich 0.52 g *p*-Toluolsulfonamid (30.4% d. Th.) aus; Schmp. 135°, Misch-Schmp. 136°.

<sup>11)</sup> Teile der Dissertat. H. BERTSCH, Technische Universität Berlin, 1955. – Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>12)</sup> D. KLAMANN, G. HOFBAUER und F. DRAHOWZAL, Mh. Chem. 83, 870 [1952]; D. KLAMANN und H. BERTSCH, Chem. Ber. 89, 2007 [1956].

2.48 g Phenyl-*p*-toluolsulfonat und 2.34 g Natriumamid wurden in 10 ccm Dimethylanilin unter Rühren 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Aufnehmen in Äther und Wasser wurde die alkal.-wäbr. Phase mit Salzsäure angesäuert und das *p*-Toluolsulfonamid der Kristallisation überlassen: 0.82 g (48.0% d. Th.). Die Ätherphase wurde nach Ausziehen mit Salzsäure und Waschen eingengt: 0.78 g Phenyl-*p*-toluolsulfonat (31.5% d. Einsatzes), Schmp. 95–96°.

*Einwirkung von Natriumäthylat auf Phenyl-*p*-toluolsulfonat:* 2.6 g (0.11 Grammatome) Natrium wurden unter Rühren in 130 ccm absol. Alkohol gelöst und 24.9 g (0.1 Mol) Phenyl-*p*-toluolsulfonat zugesetzt. Beim Erwärmen auf 60° unter Rühren erfolgte Lösung des Esters, bei 66° trübte sich die Lösung, bei 74° begann sichtbar eine Reaktion, die durch 1½ stdg. Kochen vervollständigt wurde; nach 12 stdg. Stehenlassen wurde das abgeschiedene Salz abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet: 19.1 g (98.4% d. Th.) Natrium-*p*-toluolsulfonat. Aus dem Filtrat wurde über eine Füllkörperkolonne die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen und ausgeäthert, der Extrakt getrocknet und destilliert. Es wurden 10.5 g (86.1% d. Th.) Phenetol vom Sdp.<sub>760</sub> 172° erhalten.

Bei einer Wiederholung wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 76° erwärmt und die Umsetzung bei Erreichen dieser Temperatur durch rasches Abkühlen unterbrochen. Die ausgeschiedenen Kristallblättchen wurden abfiltriert, mit verdünnter Säure versetzt und die saure Lösung mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb Phenol, das durch Eisenchloridprobe und Bromierung (2.4.6-Tribrom-phenol, Schmp. 95°) identifiziert wurde.

*Reaktion von Phenyl-*p*-toluolsulfonat mit Natriumäthylat in Gegenwart von Anilin:* 5.75 g (0.25 Grammatome) Natrium wurden wie oben in 250 ccm absol. Alkohol gelöst und 49.8 g (0.2 Mol) Phenylester sowie 18.6 g (0.2 Mol) Anilin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach 12 stdg. Stehenlassen konnten 38.3 g (98.3% d. Th.) Natrium-*p*-toluolsulfonat abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol weitgehend abdestilliert werden. Der Rückstand wurde nach Alkalizusatz ausgeäthert. Die wäbr. Phase lieferte nach Ansäuern 7.34 g (39% d. Th.) Phenol. Der Ätherextrakt wurde mit verd. Salzsäure extrahiert und lieferte beim Einengen 12.7 g (52% d. Th.) Phenetol. Die aus dem Salzsäureextrakt isolierten Amine wurden in die Tosyl-Verbindungen übergeführt. Neben dem Sulfanilid konnten 4.8 g (8.8% d. Th.) *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid, Schmp. 88°, erhalten werden.

*Reaktion von Phenyl-*p*-toluolsulfonat mit Natriumäthylat in Gegenwart von β-Naphtholnatrium:* In eine Lösung von 5.2 g (0.22 Grammatomen) Natrium in 200 ccm absol. Alkohol wurden 14.4 g (0.1 Mol) β-Naphthol eingetragen, ½ Stde. gerührt, danach 24.9 g (0.1 Mol) Phenyl-*p*-toluolsulfonat zugefügt und das Gemisch unter Rühren 2½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblichem Stehenlassen wurde vom Natrium-*p*-toluolsulfonat (18.9 g; 97% d. Th.) abfiltriert und wie oben aufgearbeitet. Als Spitzenfraktion wurde Phenetol vom Sdp.<sub>760</sub> 172° erhalten. Aus dem Rückstand konnte durch Wasserdampfdestillation und Umkristallisieren Nerolin Neu (β-Naphthyläthyläther) isoliert werden. Die Gesamtmenge an Phenetol und Naphthyläther ließ sich durch Vergleich des Brechungsindex  $n_D^{20}$  des erhaltenen Gemisches mit den Brechungsindizes hergestellter Mischungen berechnen: Phenetol 2.5 g (22.5% d. Th.); β-Naphthyläthyläther 5.9 g (34.2% d. Th.).

*Einwirkung von Triisobutylaluminium<sup>13)</sup> auf Phenyl-*p*-toluolsulfonat:* 2.48 g Phenyl-*p*-toluolsulfonat (10 mMol) wurden mit 5 ccm Triisobutylaluminium ( $d_4^{20}$  0.775; Al 13.75%; Aktivität 92.8%; Hydridgehalt 12.5%; gelöstes Gas 4.1%) (20 mMol) versetzt. Es trat Erwärmung

<sup>13)</sup> Den CHEMISCHEN WERKEN BERGKAMEN sind wir für die Überlassung von Triisobutylaluminium zu Dank verpflichtet.

und Entwicklung eines Gases auf. Nach 2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde mit Benzol verdünnt und mit Alkohol und dann mit Salzsäure versetzt. Nach Zugabe von Äther wurde die organische Phase mit Natronlauge ausgezogen und eingengt: 2.23 g (89.8% d. Einsatzes) Phenylester wurden wiedergewonnen. Die alkalische Phase schied nach dem Ansäuern 0.11 g *p*-Thiokresol aus (8.9% d. Th.).

Bei Einwirkung von 10 mMol Triisobutylaluminium auf 10 mMol Phenyl-*p*-toluolsulfonat in 10 ccm Benzol bei Siedetemperatur wurden 96% des Esters zurückgewonnen.

CLAU BERTHER

## Einseitige Verseifung von Dinitrilen und Hydrierung der entstandenen $\omega$ -Cyan-Säureamide

Aus den Forschungslaboratorien der Holzverzuckerungs AG., Domat/Ems (Schweiz)

(Eingegangen am 20. Mai 1959)

Es wird eine Methode beschrieben, die es erlaubt, aliphatische und aromatische Dinitrile mit Hilfe von Ionenaustauschern einseitig zu verseifen. Die entstehenden Cyancarbonensäureamide werden zur Herstellung von Aminosäuren, Lactamen und Iminodicarbonensäuren verwendet.

Es ist bekannt, daß Adipinsäure-dinitril mit Wasserstoffperoxyd und Kalilauge in Aceton zu  $\delta$ -Cyan-valeriansäure-amid verseift werden kann<sup>1)</sup>. Nach H. F. PIEPENBRINK<sup>2)</sup> sowie S. M. MCELVAIN und R. D. MULLINEAUX<sup>3)</sup> können Cyancarbonsäureester hergestellt werden, indem man Dinitrile mit der berechneten Menge Salzsäure und Äthanol bei 0° behandelt. Dabei entstehen vorerst die Hydrochloride der Cyaniminoester, die mit Wasser in die Cyancarbonsäureester übergeführt werden können.

Wir haben nun gefunden, daß aliphatische Dinitrile, deren funktionelle Gruppen durch mehr als eine Methylengruppe getrennt sind, und aromatische Dinitrile, deren Nitrilgruppen nicht in *o*-Stellung zu einander stehen, mit Hilfe von Ionenaustauschern einseitig verseift werden können. Man erhält dabei in guter Ausbeute Cyancarbonsäure-amide neben kleineren Anteilen an Cyancarbonensäuren und Diamiden. Die Umsetzung wird mit einem stark basischen Ionenaustauscher bei 60–95° durchgeführt. Soweit es die Löslichkeiten der Dinitrile erlauben, wird in wäßriger Lösung oder in wäßriger Emulsion gearbeitet. Gute Resultate werden erzielt, wenn die wasserunlöslichen Nitrile in Pyridin gelöst werden und das Gemisch mit solchen Mengen Wasser versetzt wird, daß gerade noch eine klare Lösung vorhanden ist. Zur Aufarbeitung filtriert man den Austauscher ab, wäscht mit heißem Wasser nach und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Dabei muß darauf Rücksicht genommen werden, daß besonders die niedrigen Homologen der aliphatischen Dinitrile erheblich wasserdampfflüchtig

<sup>1)</sup> R. H. WILEY und H. S. MORGAN, J. org. Chemistry **15**, 800 [1950].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **572**, 89 [1951]. <sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 1812 [1952].