

DIETER KLAMANN \*) und EBERHARD FABIENKE

$S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Reaktionen an der Sulfonylgruppe von  
Arylsulfonsäureverbindungen, VI<sup>1)</sup>

## Protonen-katalysierte Aminolyse und Phenolyse von *N,N*-Diarylsulfonyl-aminen (Disulfimiden)

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 2. Mai 1962)

*N,N*-Diarylsulfonyl-amine unterliegen bei Einwirkung von Amin-hydrochloriden einer  $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Umamidierung. Bei *N*-Alkyl-Derivaten läuft eine beträchtliche Entalkylierung parallel. Im Gegensatz zu den entsprechenden Sulfonamiden reagieren *N*-Aryl-diarylsulfonylamin-Verbindungen leichter als die *N*-Alkyl-Verbindungen. Die  $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Phenolyse ist gegenüber derjenigen der Sulfonamide begünstigt.

Protonenkatalysierte nucleophile Austauschreaktionen ( $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Reaktionen) an den Sulfonylgruppen von Diarylsulfonylaminen („Disulfimiden“) sind bisher nicht bekannt. Der fallende nucleophile Charakter des Stickstoffatoms in der Reihe Ammoniak > Sulfonamid > Disulfonylamin, ließ aufgrund unserer früheren Untersuchungen an Sulfonsäureverbindungen<sup>1-3)</sup> eine Erschwerung der  $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Umsetzungen beim Übergang vom Sulfonamid zum Diarylsulfonylamin vermuten. Die entsprechende Erleichterung der  $S_{\text{N}}$ -Reaktionen ist durch zahlreiche Arbeiten<sup>3,4)</sup> bereits erwiesen. Wir haben daher versucht, die  $\text{H}^{\oplus}$ -katalysierte Aminolyse und Phenolyse der Diarylsulfonylamine zu realisieren.

### $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -UMAMIDIERUNG

Zur Prüfung der  $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Umamidierung wurden zunächst *N*-Phenyl- und *N*-Äthylbis-*p*-toluolsulfonyl-amin sowie Benzolsulfonyl-*p*-toluolsulfonyl-anilin mit Piperidin- bzw. Anilin-hydrochlorid unter den Bedingungen der Tab. 1 zur Reaktion gebracht. Erwartungsgemäß trat stets Austausch der Arylsulfonylreste, im Falle des *N*-Alkyl-Derivats zusätzlich Entalkylierung ein.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Diarylsulfonylamine ist gegenüber derjenigen entsprechender Sulfonamide herabgesetzt; offenbar ist die Protonenanlagerung am Stickstoffatom infolge dessen geringerer Basizität gehemmt. So wurde z. B. Ditosylanilin mit Anilin-hydrochlorid unter vergleichbaren Bedingungen in geringerem Aus-

\*) Anschrift: ESSO-Forschungslaboratorien, Hamburg-Harburg.

1) V. Mitteil.: D. KLAMANN und E. FABIENKE, Chem. Ber. 93, 252 [1960].

2) a) D. KLAMANN und G. HOFBAUER, Mh. Chem. 84, 62 [1953]; b) D. KLAMANN und G. HOFBAUER, Liebigs Ann. Chem. 581, 182 [1953]; c) D. KLAMANN, ebenda 583, 63, 66 [1953]; d) D. KLAMANN und E. FABIENKE, Chem. Ber. 92, 712 [1959].

3) D. KLAMANN und H. BERTSCH, Chem. Ber. 91, 212, 1427, 1688 [1958]; 92, 2610 [1959].

4) Vgl. H. DORN, G. HILGETAG und A. RIECHE, Angew. Chem. 73, 560 [1961].

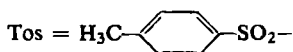
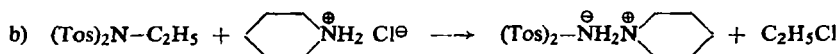
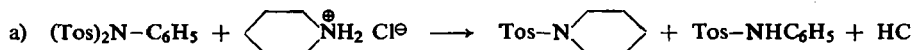
maß umamidiert als *N*-Äthyl-*p*-tosyl-anilin (Tab. 1, Vers. 4 und 7). Neben der Umamidierung unter Bildung eines sekundären und des dem Amin-hydrochlorid entsprechenden Sulfonamids (a) trat beim *N*-Äthyl-ditosyl-amin auch Entalkylierung

Tab. 1. Reaktion von Diarylsulfonylaminen mit Amin-hydrochloriden  
(10 mMol Bis-arylsulfonyl-amin + 20 mMol Amin · HCl; 25 Min.  
bei 200 ± 2° in 2 ccm Phenol unter Rühren)

Vers. Nr.	Bis-arylsulfonyl-amin	Hydrochloride von	Umamidierung % d. Th. *)	Entalkylierung % d. Th. *)
1	<i>N</i> -Äthyl-ditosyl-amin	Piperidin	1.5	41
2	<i>N</i> -Äthyl-ditosyl-amin	Anilin	3.6	7.2
3	<i>N</i> -Phenyl-ditosyl-amin	Piperidin	9.0	—
4	<i>N</i> -Phenyl-ditosyl-amin	Anilin	39	—
5	<i>N</i> -Phenyl-benzol-sulfonyl-tosyl-amin	Piperidin	9.1	—
6	<i>N</i> -Phenyl-benzol-sulfonyl-tosyl-amin	Anilin	29	—
7	<i>N</i> -Äthyl- <i>p</i> -tosyl-anilid <sup>2d)</sup>	Anilin	93	—

\*) Bezogen auf eingesetztes Diarylsulfonylamin.

am Stickstoffatom unter Bildung von Ditosyl-ammoniak auf (b). In Anbetracht des stark sauren Imido-Wasserstoffs dieser Verbindung bildet dieses das betreffende Aminalsalz.



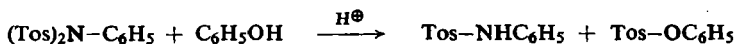
bzw. Folgeprodukte

Unter Einwirkung von Piperidin-hydrochlorid wurde *N*-Äthyl-ditosyl-amin zu 40% entäthylt, während die Umamidierungsreaktion fast völlig ausblieb. Anilin-hydrochlorid bewirkte eine 7-proz. Alkylabspaltung und eine Umamidierung von nur 3.5%, obwohl Ditosyl- und Benzolsulfonyl-tosyl-anilin unter gleichen Bedingungen zu 30–40% d. Th. umamidiert worden waren.

#### S<sub>N</sub>cA-PHENOLYSE

Da die S<sub>N</sub>cA-Umamidierung an der SO<sub>2</sub>-Gruppe auf Diarylsulfonylamine übertragen werden kann und die S<sub>N</sub>cA-Phenolyse von Sulfonamiden glatt verläuft<sup>1)</sup>, sollten auch Disulfonylamine bei Anwesenheit von Salzen tertiärer Basen<sup>1)</sup> die analoge Umsetzung mit Phenolen eingehen.

Als Testsubstanz wurde *N*-Phenyl-ditosyl-amin mit 2 Moläquiv. Pyridin-hydrochlorid und 5 Moläquiv. Phenol 2 Stdn. auf 200° erhitzt. In glatter Reaktion bildeten sich 81.5% d. Th. *p*-Toluolsulfonsäure-phenylester neben 72.9% d. Th. *p*-Toluolsulfanilid. Da die Mol-Menge des gebildeten Esters die des *p*-Toluolsulfanilids überstieg



und die Bildung von etwa 10% Anilin nachgewiesen werden konnte, ist der Mehranteil des Esters durch sekundäre  $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Phenolyse des bei der Primärreaktion der Disulfonylverbindung entstandenen *p*-Toluolsulfanilids gebildet worden.

Die Ausbeute der  $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Phenolyse des *N*-Phenyl-ditosyl-amins von über 80% d. Th. überrascht umso mehr, als unter gleichen Bedingungen aus *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamid nur 50% d. Th. und aus *p*-Toluolsulfanilid selbst bei 2.5-facher Reaktionszeit nur 30% d. Th. an Phenylester erhalten werden konnten<sup>1)</sup>. Weiter war bei der Umamidierung der Disulfonylamine stets die umgekehrte Reaktivitätsfolge festgestellt worden.

#### DISKUSSION

Die Mechanismen dieser beiden protonenkatalysierten Reaktionen der Diarylsulfonylamine hat man sich zweifellos analog denjenigen der  $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Typen der Sulfonamid-Umamidierung<sup>2d)</sup> und -Phenolyse<sup>1)</sup> vorzustellen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an Sulfonamiden könnten vermuten lassen daß auch hier die *N*-Alkyl-diarylsulfonylamine besser als die *N*-Aryl-Derivate reagieren und der Einfluß einer zweiten Arylsulfonylgruppe nur graduelle Abschwächungen der Reaktivität zur Folge haben würde. Im Gegensatz dazu wiesen die *N*-Phenyl-diarylsulfonylamine jedoch merklich höhere Umamidierungsumsätze auf als das *N*-Äthyl-ditosyl-amin (Tab. 1).

Die gegenüber dem entsprechenden Sulfonamid geringere Umamidierungstendenz der *N*-Äthyl-Verbindung bestätigt indessen die Annahme einer weiter verringerten Elektronendichte am Stickstoffatom durch die zweite  $\text{SO}_2$ -Gruppe. Neben der erwarteten Umamidierung kommt die Entalkylierung zum Zuge.

Die Ergebnisse der  $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Phenolyse und der Umamidierung der *N*-Phenyl-diarylsulfonylamine lassen beim Vergleich mit den Sulfonamiden auf eine stärkere Auswirkung der Acidität der jeweiligen Aminsalze schließen. Da die Anlagerungsfähigkeit des Stickstoffs für Protonen infolge seiner geringeren Basizität vermindert ist, scheint die stärkere Acidität des bei der  $S_{\text{N}}\text{C}_A$ -Phenolyse als Katalysator eingesetzten Pyridinhydrochlorids eine Rolle zu spielen.

#### ZUR DARSTELLUNG VON DIARYLSULFONYLAMINEN

Die optimalen Bedingungen zur Darstellung von Diarylsulfonylaminen aromatischer und aliphatischer Amine aus sekundären Sulfonamiden und Arylsulfochloriden haben wir in wäßriger bzw. acetonisch-wäßriger Alkalilauge, mit Hilfe von Pyridin und in der Schmelze erkundet (Tab. 2). Die Reaktivität des *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamids war in allen Fällen erheblich geringer als die des *N*-Phenyl-Derivats.

Sowohl beim Arbeiten in alkalisch-wäßriger Lösung als auch bei Acetonzusatz wirkte eine Erhöhung der Laugenkonzentration ausbeutesteigernd. Beim Eintragen des Sulfochlorids in die alkalische Lösung des Natriumsalzes des Sulfonamids lagen die Ausbeuten niedriger als bei Zugabe von Lauge zum suspendierten bzw. gelösten Sulfonamid-Sulfochlorid-Gemisch. Acetonzusatz bewirkte zunächst trotz Konzentrationsverminderung der Reaktionsteilnehmer eine wesentliche Umsatzerhöhung bis zu einem Maximum (Tab. 3). Dies scheint zum Teil an der Wirksamkeit als Lösungsvermittler, zum anderen aber auch an der Erhöhung der Löslichkeitsunterschiede zwischen den im Gleichgewicht stehenden Reaktionspartnern zu liegen. So erwies es sich stets als günstig, wenn das gebildete Diarylsulfonylamin während der Reaktion als Festkörper ausfiel.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische muß bei einem pH durchgeführt werden, be-  
dem unumgesetztes Sulfonamid möglichst vollständig, das Disulfonamid möglichst wenig  
gelöst ist. Besonders die *N*-Äthyl-diarylsulfonylamine wiesen merkliche Löslichkeit in alkali-

Tab. 2. Darstellungen von Ditosyl-aminen aus *p*-Toluolsulfonamiden und  
*p*-Toluolsulfochlorid  
(Molverhältnis Sulfonamid:Sulfochlorid = 1 : 1.1)

HCl-bindendes Mittel bzw. Lösungsmittel	Ausbeute % d. Th.*)	
	<i>N</i> -Äthyl-ditosyl-amin	<i>N</i> -Phenyl-ditosyl-amin
Pyridin	0.0	13
20-proz. Natronlauge	6.4	72
20-proz. Natronlauge/Aceton	35	89
Sulfonamid-natriumsalz in der Schmelze	54	81

\*<sup>1</sup>) Bezogen auf eingesetztes Sulfonamid.

Tab. 3. Einfluß der Aceton-Zugabe bei Darstellung von *N*-Äthyl-ditosyl-amin  
aus Sulfonamid und Sulfochlorid mit Hilfe 20-proz. Natronlauge  
(0.1 Mol Sulfonamid und 0.11 Mol Tosylchlorid; Reakt.-Temp. 15–20°)

ccm Aceton je 20 ccm 20-proz. Natronlauge	10	30	50	100
Ausb. an <i>N</i> -Äthyl-ditosyl-amin (% d. Th.*)	18	30	35	31

\*<sup>1</sup>) Bezogen auf eingesetztes Sulfonamid.

schen Medien auf. Eine alkalische Hydrolyse der Disulfonamide war unter den eingehaltenen  
Bedingungen nicht zu befürchten: Bei 1 stdg. Kochen von *N*-Äthyl-ditosyl-amin mit 10-proz.  
acetonisch-wäßriger Natronlauge (Aceton : Wasser = 1 : 1) wurde keine Sulfonamidbildung  
beobachtet.

Durch Zusammenschmelzen des Sulfochlorids mit dem Natriumsalz des jeweiligen Sulfon-  
amids im Molverhältnis 1 : 1 bei 200–230° erhielt man Disulfonamide in guten Ausbeuten  
(Tab. 2). Im Gegensatz zu Literaturangaben über Umsetzungen von Arylsulfaniliden mit  
Acceptorsubstituenten<sup>5)</sup> lieferte die Anwendung von Pyridin als salzsäurebindendem Mittel  
schlechte Ergebnisse.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Darstellung der Diarylsulfonylamine

*N*-Äthyl-bis-[*p*-toluolsulfonyl]-amin: 66 g (0.3 Mol) *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamid-natrium  
wurden mit 63 g (0.33 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid bei 200–230° 1/2 Stde. unter Rühren ge-  
schmolzen und nach Abkühlen mit wäßriger 20-proz. Natronlauge versetzt. Nach Dekan-  
tieren wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen, nach Verdampfen des Chloro-  
forms aus Essigsäure umkristallisiert: 57.0 g *N*-Äthyl-ditosyl-amin (54% d. Th.); farblose  
Nadeln, Schmp. 117° (aus Essigsäure oder Aceton/Wasser).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (353.4) Ber. C 54.40 H 5.43 N 3.96 S 18.10  
Gef. C 54.58 H 5.29 N 4.14 S 18.10

*N*-Äthyl-benzolsulfonyl-tosyl-amin: 52 g (0.26 Mol) *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamid wurden in  
51 ccm 20-proz. Natronlauge gelöst und bei 15° unter Rühren und Wasserkühlung mit 51 g  
(0.29 Mol) Benzolsulfochlorid versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde  
nach Zugabe von 50 ccm 20-proz. Natronlauge 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, zu dem  
abgekühlten Gemisch abermals 15 ccm 10-proz. Natronlauge in 25 Min. zugetropft, 30 Min.

<sup>5)</sup> F. BELL, J. chem. Soc. [London] 1929, 2787; 1930, 1071.

gerührt und weitere 20 ccm Lauge zugegeben. Danach wurde filtriert, mit 15-proz. Natronlauge digeriert, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 6.2 g *N*-Äthyl-benzolsulfonyl-tosyl-amin (7.0% d. Th.); farblose Nadeln, Schmp. 78.5–79° (aus Essigsäure).

$C_{15}H_{17}NO_4S_2$  (339.4) Ber. C 53.10 H 5.06 N 4.13 S 18.90  
Gef. C 52.91 H 5.04 N 4.24 S 19.10

#### *N*-Phenyl-ditosyl-amin

a) 25 g *p*-Toluolsulfanilid (0.10 Mol), 21 g *p*-Toluolsulfochlorid (0.11 Mol) und 24 ccm 20-proz. Natronlauge wurden wie oben umgesetzt und aufgearbeitet: 29.0 g *N*-Phenyl-ditosyl-amin (72.2% d. Th.); Schmp. 184°.

b) 25 g *p*-Toluolsulfanilid (0.1 Mol) und 21 g Tosylchlorid (0.11 Mol) wurden mit 30 ccm Aceton und tropfenweise mit 20 ccm 20-proz. Natronlauge bei 15–20° unter Rühren versetzt. Nach weiteren 45 Min. Rühren wurden noch einmal 15 ccm 20-proz. Natronlauge zugegeben und anschließend wieder 1½ Stdn. gerührt. Man setzte etwas 10-proz. Natronlauge zu, saugte ab und wusch mit Wasser aus: 35.8 g *N*-Phenyl-ditosyl-amin (89% d. Th.); Schmp. 184°.

*N*-Phenyl-[benzolsulfonyl-*p*-toluolsulfonyl]-amin: Zu 74 g (0.3 Mol) *p*-Toluolsulfanilid und 58 g (0.33 Mol) Benzolsulfochlorid in 90 ccm Aceton ließ man 28 ccm 80-proz. Kalilauge (0.4 Mol KOH) bei 15–20° in 10 Min. zutropfen, gab weitere 15 ccm Lauge zu und rührte ¾ Stdn. Das nach Zusatz des 5-fachen Volumens 14-proz. Kalilauge Ausgefallene wurde abfiltriert, mit verd. Natronlauge gewaschen und getrocknet: Ausb. 100 g (86.5% d. Th.); farblose Nadeln, Schmp. 131.5° (aus Essigsäure).

$C_{19}H_{17}NO_4S_2$  (387.4) Ber. C 58.92 H 4.43 N 3.62 S 16.54  
Gef. C 58.89 H 4.39 N 3.72 S 16.37

#### Einwirkung von Piperidin-hydrochlorid

auf *N*-Äthyl-ditosyl-amin: 3.53 g (0.01 Mol) des Disulfimids und 2.43 g (0.02 Mol) Piperidin-hydrochlorid wurden in 2 ccm Phenol 25 Min. bei 200° ± 2° gerührt, wobei schwache Gasentwicklung auftrat. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther und Wasser geschüttelt und das Ungelöste abfiltriert. Davon lösten sich in siedendem Wasser 1.69 g (41% d. Th.) Piperidinium-ditosyl-ammoniak, Schmp. 181°, während 0.04 g des eingesetzten Disulfimids (1.1%) ungelöst zurückblieben.

Das Piperidiniumsalz wurde mit 10-proz. Natronlauge gekocht, die Suspension nach Erkalten mit Äther extrahiert und nach Ansäuern der alkalischen Lösung ein Niederschlag von 1.19 g (37% d. Th.) Ditosyl-amin, Schmp. 168.5°<sup>6)</sup>, erhalten. Aus dem salzsauren Extrakt der Ätherlösung wurden nach Behandlung mit Tosylchlorid und Natronlauge 0.89 g (37% d. Th.) *p*-Toluolsulfonsäure-piperidid, Schmp. 103°, isoliert.

Die beiden Phasen des oben erhaltenen Filtrates wurden getrennt. Aus der äther. Phase wurde durch Extraktion mit Natronlauge und Fällung mit Salzsäure 0.03 g (1.5% d. E.) *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamid, Schmp. 66°, isoliert. Der Rückstand der Ätherlösung wurde mit 10-proz. Natriumäthylat gespalten, wobei 0.55 g (28% d. Th.) *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamid, Schmp. 66°, resultierten. Aus der wäbr. Phase wurden durch erschöpfende Tosylierung 3.71 g (77.5% d. Th.) *p*-Toluolsulfonsäure-piperidid, Schmp. 103°, gewonnen.

auf *N*-Phenyl-ditosyl-amin: 4.01 g (0.01 Mol) Disulfimid, 2.43 g (0.02 Mol) Piperidin-hydrochlorid und 2 ccm Phenol wurden wie vorstehend behandelt und aufgearbeitet. Während 2.66 g des eingesetzten Disulfimids (66%), Schmp. 184°, als in Äther und Wasser unlöslich zurückblieben, konnten aus der Ätherphase (Filtrat) 0.52 g (21% d. Th.) *p*-Toluolsulfanilid,

<sup>6)</sup> K. ZIEGLER, A. SPÄTH, E. SCHAAP, W. SCHUMANN und E. WINKELMANN, Liebigs Ann. Chem. 551, 106 [1942]: Schmp. 168.5°.

Schmp. 103°, isoliert werden. Nach Hinsberg-Spaltung wurden 0.24 g (9.7% d. Th.) *p*-Toluolsulfanilid und 0.22 g (9.0% d. Th.) *p*-Toluolsulfonsäure-piperidid, Schmp. 103°, isoliert. Aus der wäßrigen Phase wurden 4.59 g (96% d. Th.) *p*-Toluolsulfonsäure-piperidid gewonnen.

auf *N*-Phenyl-benzolsulfonyl-tosyl-amin: 3.88 g (0.01 Mol) Disulfimid, 2.43 g (0.02 Mol) Piperidin-hydrochlorid und 2 ccm Phenol wurden analog behandelt und aufgearbeitet. 0.87 g (22%) des eingesetzten Disulfimids wurden als unlöslich zurückgewonnen. Der Natronlaugeextrakt der Ätherphase enthielt ein Gemisch von 0.29 g sekundärer Anilide, was (bei einem Molverhältnis 1 : 1) einem Spalteffekt von 12% d. Th. entspräche. Der Rückstand der Ätherlösung ergab nach der Hinsberg-Spaltung 1.35 g (56% d. Th. bei einem Molverhältnis 1 : 1) Anilidgemisch und 0.21 g (9.1% d. Th. bei einem Molverhältnis 1 : 1) Piperididgemisch. Aus der wäßr. Phase wurden 4.59 g (96% d. Th.) *p*-Toluolsulfonsäure-piperidid erhalten.

#### Einwirkung von Anilin-hydrochlorid

auf *N*-Äthyl-ditosyl-amin: Bei Einsatz von 3.53 g (0.01 Mol) Disulfimid, 2.59 g (0.02 Mol) Anilin-hydrochlorid und 2 ccm Phenol wurden bei analoger Behandlung wie vorstehend 0.16 g Sulfanilid-Äthylamid-Gemisch isoliert, was 0.089 g (3.6% d. Th.) *p*-Toluolsulfanilid entspräche. Der aus Äther verbliebene Rückstand wurde mit dem in Äther und Wasser Ungelösten vereinigt, in Wasser aufgekocht und heiß filtriert. Ungelöst blieben 3.07 g des eingesetzten Disulfimids (87%), während aus dem Filtrat nach dessen Einengen 0.30 g (7.2% d. Th.) Anilinium-ditosyl-ammoniak isoliert werden konnten. Die Substanz wurde mit Natronlauge gekocht, die Lösung mit Äther extrahiert und durch Ansäuern 0.16 g Ditosyl-ammoniak ausgefällt. Aus der wäßr. Phase wurden durch Tosylierung wie üblich 3.85 g (78% d. Th.) *p*-Toluolsulfanilid gewonnen.

auf *N*-Phenyl-ditosyl-amin: Aus 4.01 g (0.01 Mol) Disulfimid, 2.59 g (0.02 Mol) Anilin-hydrochlorid und 2 ccm Phenol wurden bei analoger Behandlung 1.92 g (48%) eingesetztes Disulfimid zurückgewonnen. Aus der Ätherphase wurden 1.92 g *p*-Toluolsulfanilid extrahiert, wovon die Hälfte, 0.96 g (39% d. Th.), dem Umamidierungsumsatz entspricht. Aus der Ätherlösung resultierten weitere 0.58 g (14%) Bis-sulfonyl-anilin. 3.61 g (73% d. Th.) *p*-Toluolsulfanilid wurden durch Tosylierung des Anilins aus der wäßr. Phase gewonnen.

*N*-Phenyl-benzolsulfonyl-tosyl-amin: Aus 3.88 g (0.01 Mol) Disulfimid, 2.59 g (0.02 Mol) Anilin-hydrochlorid und 2 ccm Phenol wurden 1.41 g Anilidgemisch erhalten, wovon (bei einem Molverh. 1 : 1) 0.72 g (29% d. Th.) *p*-Toluolsulfanilid wären. 2.85 g (74%) des Disulfimids wurden zurückgewonnen. Aus der wäßr. Phase wurden 2.68 g (54% d. Th.) *p*-Toluolsulfanilid erhalten.

Phenolyse von *N*-Phenyl-ditosyl-amin in Gegenwart von Pyridin-hydrochlorid: 5.33 g (13.3 mMol) Disulfimid wurden mit 3.23 g (27.9 mMol) Pyridin-hydrochlorid und 5.6 ccm Phenol 2 Stdn. bei 200 ± 2° gerührt. Der Schmelzkuchen wurde bis zu seiner völligen Lösung mit Äther und stark verdünnter Salzsäure geschüttelt und die abgetrennte Ätherphase mit 10-proz. Natronlauge erschöpfend ausgezogen. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde daraus das Phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Es verblieben 2.39 g (73% d. Th.) *p*-Toluolsulfanilid, Schmp. 103°. Der Rückstand der Ätherlösung wurde mit Hilfe von Butylacetat in 0.58 g (11%) *N*-Phenyl-ditosyl-amin, Schmp. 184°, und 2.69 g (81% d. Th.) *p*-Toluolsulfonsäurephenylester, Schmp. 95–96°, zerlegt. Aus der wäßr. Phase wurden nach Umsetzung mit Tosylchlorid und Natronlauge 0.30 g (9.2% d. Th.) *p*-Toluolsulfanilid isoliert.