

RUDOLF ALBRECHT, GÜNTER KRESZE und BOGDAN MLAKAR

Arylsulfonylimine: Darstellung, Eigenschaften und Reaktivität

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 5. September 1963)

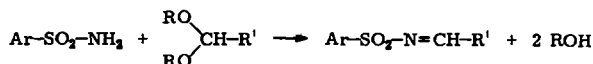
Zwei neue Wege zu *N*-Arylsulfonyl-aminen bzw. -formamidinen werden beschrieben.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Diensynthesen, die zu Heterocyclen führen, haben wir uns auch mit den Sulfonyliminen $\text{RSO}_2\text{N}=\text{CHR}'$ beschäftigt, da diese als $\text{C}=\text{N}$ -Dienophile von Interesse sein können.

Diese Schiffschen Basen von Sulfonamiden sind seit einigen Jahren bekannt. J. LICHTENBERGER und Mitarbb.¹⁾ bzw. A. J. KRETOW und JE. A. ABRASHANOWA²⁾ erreichten die Kondensation von Arylsulfonamiden mit Aldehyden mit AlCl_3 bzw. ZnCl_2 als Kondensationsmittel.

Wie wir fanden, geben folgende Umsetzungen in bezug auf Reaktionsdauer und Ausbeute weitaus günstigere Ergebnisse: (Verfahren A): Die Umsetzung von Sulfonamiden mit Acetalen; (B) die Reaktion von *N*-Sulfinyl-sulfonamiden mit Carbonylverbindungen.

Nach A wird das Sulfonamid mit dem Acetal im Molverhältnis 1:1 auf 150° erhitzt; innerhalb von ca. 15 Min. destilliert die nach der Gleichung



zu erwartende Menge Alkohol ab, man erhält die Schmelze des meist sehr reinen Sulfonylimins. Um die Arbeitstemperatur möglichst niedrig zu halten, werden am günstigsten die Methyl- oder Äthylacetale verwendet. Die Brauchbarkeit dieser Reaktion prüften wir bei der Darstellung von neun *N*-Arylsulfonyl-benzaliminen (s. Tab.). Als nicht-aromatisches Acetal wurde Glyoxylsäure-äthylester-diäthylacetal untersucht, man erhielt hier jedoch mit *p*-Toluolsulfonamid nur den Bis- $[\rho\text{-toluolsulfonylamino}]$ -essigsäure-äthylester.

Die zweite Umsetzung³⁾, über die wir schon kurz berichtet haben³⁾, verläuft nach der Gleichung



Die Komponenten werden einfach in reiner Form oder in einem inerten Lösungsmittel erhitzt. Im letzteren Fall kann die Reaktion häufig durch Aluminiumchlorid katalysiert werden. Die Umsetzung verläuft meist innerhalb weniger Minuten unter kräftiger SO_2 -Entwicklung. *N*-Sulfonyl-imine entstehen nach obiger Gleichung bei Verwendung aromatischer und heterocyclischer Aldehyde oder von Chloral;

¹⁾ J. LICHTENBERGER, J.-P. FLEURY und B. BARETTE, Bull. Soc. chim. France 1955, 669.

²⁾ J. allg. Chem. (russ.) 27, (89), 1993 [1957].

³⁾ G. KRESZE und R. ALBRECHT, Angew. Chem. 74, 781 [1962].

N-Arylsulfonyl-imine bzw. -amidine $R-SO_2-N=CH-R'$

Verfahren A: Reaktion der Acetale $R'CH(OC_2H_5)_2$ mit Sulfonamiden RSO_2NH_2 , B: der Aldehyde bzw. Formamide $R'-CH=O$ mit *N*-Sulfinyl-Verbindungen $R-SO_2-N=SO$

R	R'	Verfahren	Schmp. (°C)	Ausb. (% d. Th.)	Summenformel	Analyse
C_6H_5	C_6H_5	A ^{a)}	80 (Petroläther)	84		
$(p)H_3C-C_6H_4$	$(p)H_3C-C_6H_4$	A	116.5–117 (Petroläther/Benzol)	61	$C_{15}H_{15}NO_2S$ (273.4)	Ber. C 65.91 H 5.52 Gef. C 65.52 H 5.75
$(p)H_3C-C_6H_4$	$(p)CH_3O-C_6H_4$	A	128.5 (Petroläther/Benzol)	56	$C_{15}H_{15}NO_3S$ (289.4)	Ber. C 62.26 H 5.23 Gef. C 62.40 H 5.34
$(p)H_3C-C_6H_4$	$(p)Cl-C_6H_4$	A	173.5–174 (Petroläther/Benzol)	68	$C_{14}H_{12}ClNO_2S$ (293.8)	Ber. C 57.24 H 4.12 Gef. C 57.54 H 4.43
$(p)O_2N-C_6H_4$	C_6H_5	A	175 (Dioxan)	96	$C_{13}H_{10}N_2O_4S$ (290.3)	Ber. C 53.75 H 3.46 Gef. C 53.91 H 3.74
$(p)O_2N-C_6H_4$	$(m)O_2N-C_6H_4$	A ^{b)}	210–212 (Xylol/DMF)		$C_{13}H_9N_3O_6S$ (335.3)	Ber. C 46.60 H 2.71 Gef. C 46.49 H 2.96
$(p)H_3C-C_6H_4$	C_6H_5	A, B	107 (Benzin)	65, 71	$C_{14}H_{13}NO_2S$ (259.3)	Ber. C 64.90 H 5.05 Gef. C 64.13 H 5.22
$(p)Cl-C_6H_4$	C_6H_5	A ^{a)} , B	110 (Petroläther)	95, 37		N 12.53 S 9.57 N 12.44 S 9.31
$(p)H_3C-C_6H_4$	$(p)O_2N-C_6H_4$	A, B ^{c)}	206–207 (Toluol)	81, 78	$C_{14}H_{12}N_2O_4S$ (304.3)	N 5.40 S 12.38 N 5.34 S 12.61
						N 9.21 N 9.08

(<i>p</i>)H ₃ C—C ₆ H ₄	α -Furyl	B ^d	100—102 (Benzin)	85	C ₁₂ H ₁₁ NO ₃ S (249.3)	Ber. C 57.90 H 4.45 Gef. C 58.44 H 4.86	N 5.62 S 12.87 N 5.48 S 13.08
(<i>p</i>)H ₃ C—C ₆ H ₄	α -Pyridyl	B ^e	121—122 (Benzin)	92	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (260.3)	Ber. C 59.99 H 4.65 Gef. C 59.78 H 4.75	N 10.76 S 12.31 N 10.18 S 12.48
(<i>p</i>)H ₃ C—C ₆ H ₄	H	B ^f	166 (Äthanol)		(C ₈ H ₉ NO ₂ S) ₃	Ber. C 52.46 H 4.94 Gef. C 52.43 H 4.82	N 7.65 S 17.50 N 7.62 S 17.60
(<i>p</i>)H ₃ C—C ₆ H ₄	CCl ₃	B	113	90	C ₉ H ₈ Cl ₃ NO ₂ S (300.6)	Ber. C 36.00 H 2.69 Cl 35.42 Gef. C 36.21 H 2.66 Cl 35.31	N 4.66 S 10.69 N 4.57 S 10.54
(<i>p</i>)H ₃ C—C ₆ H ₄	N(CH ₃) ₂	B	135—137 (Äthanol)	96	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (226.3)	Ber. C 53.10 H 6.24 Gef. C 53.86 H 6.36	N 12.38 S 14.17 N 12.34 S 14.12
(<i>p</i>)H ₃ C—C ₆ H ₄	N(C ₆ H ₅)CH ₃	B	101 (Äthanol)	20	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (288.4)	Ber. C 62.45 H 5.59 Gef. C 62.47 H 5.69	N 9.71 S 11.12 N 9.95 S 11.24
C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	B ^e	129—130 (Äthanol)	97			

a) Identisch mit der nach l. c.²⁾ dargestellten Verbindung.

b) Es wurde das Dimethylacetal verwendet.

c) In Gegenwart von AlCl₃ 1 Stde. in Benzol.

d) In Gegenwart von AlCl₃ 12 Min. in Benzol.

e) 15 Min. in Benzol.

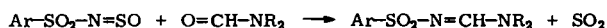
f) (R—SO₂—N=CH—R')₂.

g) Identisch mit der nach l. c.⁵⁾ dargestellten Verbindung.

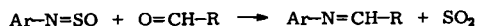
Paraformaldehyd geht in das von L. McMASTER⁴⁾ beschriebene Trimere des Methylensulfonamids über.

Außer bei Chloral und Formaldehyd entstehen aus aliphatischen Aldehyden, oft in schlechter Ausbeute, 1.1-Bis-[arylsulfonylamino]-Verbindungen, deren Struktur aus der Analyse und der sauren Verseifung folgt, die wieder den Aldehyd liefert. Eine Bis-sulfonylamino-Verbindung des Fluorals wurde auch mit dem polymeren Tri-fluoracetaldehyd erhalten. Stöchiometrie und Reaktionsmechanismus der Bildung dieser Verbindungen sind noch unklar.

Formamid ergibt mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid unter Wasserabspaltung Blausäure. *N,N*-disubstituierte Formamide reagieren analog den aromatischen Aldehyden unter SO₂-Abspaltung zu *N',N'*-disubstituierten *N*-Arylsulfonyl-formamidinen

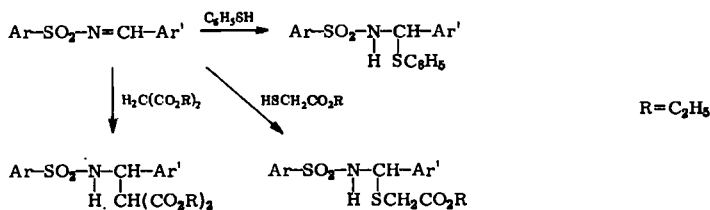


(s. Tab.), die auch nach l. c.⁵⁾ aus Sulfonamid, Formamiden und Kondensationsmitteln wie POCl₃ oder SOCl₂ erhalten wurden. Auch die Thionylaniline geben mit Aldehyden die analoge Umsetzung, allerdings mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit. Durch mehrstündiges Kochen der Komponenten erhält man unter SO₂-Abspaltung die Schiffschen Basen:



Die *N*-Sulfonyl-imine zeigen im IR-Spektrum eine deutlich ausgeprägte C=N-Valenzschwingung*) im Gebiet um 1600/cm, die neben der dem Benzolkern zuzuschreibenden Bande bei 1600/cm mit vergleichbarer Intensität auftritt. Bei den *N*-Sulfonyl-iminen, die sich von Aldehyden mit stark elektronenziehenden Gruppen ableiten, wird diese Bande, wie zu erwarten, stark nach größeren Wellenzahlen verschoben; so liegt sie beim *N*-Trichloräthyliden-*p*-toluolsulfonamid bei 1640/cm.

„Normale“ Schiffsche Basen sind zu vielerlei Additionen an ihre C=N-Doppelbindung befähigt, die Reaktivität der gleichen Bindung in den *N*-Sulfonyl-iminen ist in manchen Fällen gesteigert, in manchen herabgesetzt. Bei den von aromatischen Aldehyden abgeleiteten Verbindungen tritt bei HX-Addition häufig Spaltung der C=N-Bindung ein, so mit Essigsäure oder Wasser. Stabile Addukte werden jedoch mit Thiophenol und Thioglykolsäureester erhalten, ebenfalls läßt sich Natriummalonester als aktive Methylenkomponente addieren.



*) Die IR-Spektren dieser Verbindungen sollen in der DMS-Kartei (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2) veröffentlicht werden.

4) J. Amer. chem. Soc. **56**, 204 [1934].

5) FARBENFABRIKEN BAYER AG, Dtsch. Bundes-Pat. 949285 (Erf. E. ENDERS), C. 1957, 3663.

Bei der vom Chloral abgeleiteten Verbindung entstehen analog stabile Additionsverbindungen mit Wasser, Äthanol, Anilin und *p*-Toluolsulfonamid. Dagegen schlugen Versuche zur Addition der Verbindungen an Diphenylketen bzw. Phenylisocyanat bisher fehl.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Beispiele für Verfahren A

N-Benzal-benzolsulfonamid: 3.14 g Benzolsulfonamid und 3.60 g Benzaldehyd-diäthylacetal wurden 10 Min. auf 160°, zum Schluß kurz auf 200° erhitzt, wobei das entstandene Äthanol über eine kurze Kolonne abdestilliert wurde. Nach Abkühlen wurden 4.1 g (84% d. Th.) kristallines *N*-Benzal-benzolsulfonamid erhalten, identisch mit der nach l. c.²⁾ dargestellten Verbindung. Schmp. 80° (aus Petroläther).

N-[*m*-Nitro-benzal]-*p*-nitro-benzolsulfonamid: 7.6 g *p*-Nitro-benzolsulfonamid und 8.2 g *m*-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal wurden auf 150° erhitzt. Nachdem die Hälfte des zu erwartenden Methanols abdestilliert war, wurde Benzol und Nitrobenzol zugegeben und durch weiteres Destillieren stark eingengt. Das Produkt kristallisierte beim Abkühlen. Aus Xylol/Dimethylformamid (1:1) Schmp. 210–212°.

Beispiele für Verfahren B

N-Benzal-*p*-toluolsulfonamid

a) 2.0 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 1.0 g Benzaldehyd wurden 30 Min. auf 80–100° erhitzt, wobei starke SO₂-Entwicklung eintrat. Nach Abkühlen wurde die Schmelze aus Benzin (80–110°) umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (71% d. Th.).

b) 2.0 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 1.0 g Benzaldehyd, in 4 ccm absol. Benzol gelöst, wurden in Gegenwart einer Spur AlCl₃ 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Benzol wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (71% d. Th.), Schmp. 107°.

N-Benzal-*p*-chlor-benzolsulfonamid: Aus 7.5 g *p*-Chlor-benzolsulfonamid wurde eine Lösung des *N*-Sulfinyl-*p*-chlor-benzolsulfonamids hergestellt⁶⁾. Nachdem anschließend das Benzol i. Vak. weitgehend abgesaugt war, wurde nach Zusatz von 5.0 g Benzaldehyd und einem Körnchen AlCl₃ das Reaktionsgemisch 15 Min. unter Rückfluß erhitzt und mit heißem Petroläther ausgezogen. Ausb. 4.0 g (36% d. Th., bez. auf Sulfonamid). Schmp. 110° (Petroläther).

N-Methylen-*p*-toluolsulfonamid: 2.2 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 0.50 g Paraformaldehyd wurden in Gegenwart von etwas AlCl₃ in 5 ccm Benzol 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde mit viel Petroläther versetzt, wobei sich das Produkt kristallin abschied. Aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 166° (wahrscheinlich Trimeres, nach McMASTER⁴⁾ Schmp. 169.5°*).

N-Trichloräthyliden-*p*-toluolsulfonamid: 40.5 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 30 g Chloral wurden mit einigen Körnchen AlCl₃ in 75 ccm absol. Benzol 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit 500 ccm absol. Petroläther versetzt und aufgeköcht. Beim Abkühlen kristallisierten 49.8 g (90% d. Th.) des Produktes in großen farblosen Kristallen, die für die meisten Umsetzungen genügend rein sind. Weitere Reinigung durch Destillation, Sdp._{0.001} 140–145°, Schmp. 113°.

*¹⁾ Molekulargewichtsbestimmungen geben stark streuende Werte, vgl. auch l. c.⁴⁾

⁶⁾ G. KRESZE, A. MASCHKE, R. ALBRECHT, K. BEDERKE, P. PATZSCHKE, H. SMALLA und A. TREDE, Angew. Chem. 74, 135 [1962].

N-[*p*-Toluolsulfonyl]-*N*'-*N*'-dimethyl-formamidin: 2.0 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 1.5 g Dimethylformamid wurden 8 Min. kräftig erhitzt. Die Schmelze wurde nach dem Abkühlen aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 135–137°, Ausb. 2.0 g (96% d. Th.).

N-[*p*-Toluolsulfonyl]-*N*'-methyl-*N*'-phenyl-formamidin: 2.0 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 1.5 g *N*-Methyl-formanilid wurden in 2 ccm Xylol 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus 80-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (20% d. Th.) reines Produkt, Schmp. 101°.

N-Benzolsulfonyl-*N*'-*N*'-dimethyl-formamidin: 2.0 g *N*-Sulfinyl-benzolsulfonamid und 1.5 g Dimethylformamid wurden 8 Min. unter Rückfluß erhitzt. Der bei Zugabe von etwas Petroläther kristallisierende Rückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 129–130°. Ausb. 1.9 g (97% d. Th.), identisch mit der Verbindung nach l. c.⁵¹.

Benzalanilin: 6.8 g Thionylanilin und 5.3 g Benzaldehyd wurden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend fraktioniert. Bei 180°/10 Torr gingen 6.2 g (70% d. Th.) Benzalanilin über, Schmp. 48°.

N-Trichloräthyliden-anilin: 42.5 g Thionylanilin und 47.0 g Chloral wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, anschließend i. Vak. fraktioniert. Bei 136–139°/10 Torr erhielt man 26.7 g (40% d. Th.) des Anilins, Schmp. 4°.

C₈H₆Cl₃N (222.5) Ber. C 43.19 H 2.72 N 6.29 Gef. C 43.10 H 2.72 N 6.39

1.1-Bis-[*p*-toluolsulfonylamino]-*n*-butan: 22 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid wurden in 30 ccm absol. Benzol gelöst und unter Eiskühlung 7.0 g *n*-Butyraldehyd zugetropft, wobei mehrfach umgeschüttelt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde noch einige Stdn. im Eisbad und nach erneuter Zugabe von 3.0 g *n*-Butyraldehyd 12 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Die flüchtigen Substanzen wurden i. Vak. abgesaugt und das Produkt mit Äthanol und Äther gewaschen. Aus Äthanol Schmp. 131°, Rohausb. 12.5 g (62% d. Th. bez. auf die *N*-Sulfinyl-Verbindung).

C₁₈H₂₄N₂O₄S₂ (396.5) Ber. C 54.55 H 6.10 N 7.07 S 16.18
Gef. C 54.83 H 6.31 N 7.30 S 16.11

2.2-Dichlor-1.1-bis-[*p*-toluolsulfonylamino]-äthan: 14.5 g Dichloracetaldehyd wurden mit 27.9 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid in 56 ccm absol. Benzol in Gegenwart von etwas AlCl₃ 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte das Produkt aus. Aus 70-proz. Äthanol Schmp. 179°, Ausb. 1.5 g (5.5% d. Th., bez. auf die *N*-Sulfinyl-Verbindung).

C₁₆H₁₈Cl₂N₂O₄S₂ (437.4) Ber. C 43.94 H 4.15 Cl 16.20 N 6.40 S 14.66
Gef. C 44.51 H 4.22 Cl 16.66 N 6.31 S 14.75

2.2.2-Trifluor-1.1-bis-[*p*-toluolsulfonylamino]-äthan: 2.2 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 1.0 g polymerer Trifluoracetaldehyd wurden in Gegenwart von etwas AlCl₃ in 5 ccm absol. Xylol 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nicht umgesetzte polymere Aldehyd wurde abgetrennt, aus der Reaktionslösung kristallisierten im Laufe von 8 Tagen 0.90 g Produkt aus (42% d. Th., bez. auf die *N*-Sulfinyl-Verbindung). Aus Äthanol/Petroläther Schmp. 168°.

C₁₆H₁₇F₃N₂O₄S₂ (422.5) Ber. F 13.50 N 6.65 S 15.17 Gef. F 14.03 N 6.80 S 15.54

Bis-[*p*-toluolsulfonylamino]-essigsäure-äthylester: 31 g *p*-Toluolsulfonamid und 31 g Glyoxylsäure-äthylester-diäthylacetal wurden langsam auf 210° erhitzt, bis 8.3 g Äthanol abdestilliert waren (etwa 50 Min.). Das auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt, mit etwas CCl₄ gewaschen und 2mal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 184°, Ausb. 32 g (41% d. Th.).

C₁₈H₂₂N₂O₆S₂ (426.5) Ber. C 50.60 H 5.19 N 6.57 S 15.05
Gef. C 51.00 H 5.46 N 6.54 S 15.16

N-[α -Phenylmercapto-benzyl]-*p*-toluolsulfonamid: 0.50 g *N*-Benzal-*p*-toluolsulfonamid wurden bei Raumtemperatur in überschüss. Thiophenol gelöst. Nach kurzer Zeit kristallisierte beim Abkühlen auf -15° das Rohprodukt aus. Ausb. 0.60 g (86% d. Th.), Schmp. $118-118.5^{\circ}$ (Aceton/Petroläther).

$C_{20}H_{19}NO_2S_2$ (369.5) Ber. C 65.02 H 5.18 N 3.79 Gef. C 65.09 H 5.30 N 3.72

N-[α -Carbäthoxymethylmercapto-benzyl]-*p*-toluolsulfonamid: 0.50 g *N*-Benzal-*p*-toluolsulfonamid wurden in überschüss. Thioglykolsäure-äthylester gelöst. Nach einiger Zeit kristallisierte in der Kälte das Produkt aus. Ausb. 0.60 g (82% d. Th.), Schmp. $89-90^{\circ}$ (aus Aceton/Petroläther).

$C_{18}H_{21}NO_4S_2$ (379.5) Ber. C 56.96 H 5.58 N 3.69 S 16.89
Gef. C 56.95 H 5.68 N 3.63 S 16.76

[α -(*p*-Toluolsulfonylamino)-benzyl]-malonsäure-diäthylester: Aus 0.20 g Natrium und 6.0 g Malonester wurde *Na*-Malonester bereitet und 2.59 g *N*-Benzal-*p*-toluolsulfonamid zugesetzt. Nach Hydrolyse wurde das Rohprodukt in farblosen Kristallen erhalten. Ausb. 3.0 g (72% d. Th.) Schmp. $96-97^{\circ}$ (aus Aceton/Petroläther).

$C_{21}H_{25}NO_6S$ (418.5) Ber. C 60.11 H 6.02 N 3.32 Gef. C 59.91 H 6.05 N 3.25

1.1.1-Trichlor-2-[*p*-toluolsulfonylamino]-2-hydroxy-äthan: 1 g *N*-Trichloräthyliden-*p*-toluolsulfonamid wurde in Benzol unter Sieden gelöst, 0.3 ccm Wasser und eine Spur H_2SO_4 zugesetzt und das Reaktionsgemisch 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wurde durch Petroläther abgeschieden; es war identisch mit der nach J. LICHTENBERGER¹⁾ dargestellten Verbindung.

1.1.1-Trichlor-2-[*p*-toluolsulfonylamino]-2-äthoxy-äthan: 10 g *N*-Trichloräthyliden-*p*-toluolsulfonamid wurden unter Sieden in so viel Äthanol gelöst, daß gerade Lösung eintrat. Im Laufe mehrerer Tage kristallisierte das Produkt aus. Aus CCl_4 /Petroläther Schmp. 82° , Ausb. 9.4 g.

$C_{11}H_{14}Cl_3NO_3S$ (346.7) Ber. C 38.11 H 4.07 Cl 30.68 N 4.04 S 9.25
Gef. C 38.13 H 4.05 Cl 30.65 N 4.12 S 9.24

1.1.1-Trichlor-2-[*p*-toluolsulfonylamino]-2-anilino-äthan: 3.0 g *N*-Trichloräthyliden-*p*-toluolsulfonamid und 1.0 g Anilin wurden zusammengegeben, wobei Erwärmung eintrat. Anschließend wurde mit so viel Benzol unter Rückfluß erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt aus. Aus Benzol Schmp. 153° . Ausb. 2.5 g.

$C_{15}H_{15}Cl_3N_2O_2S$ (393.8) Ber. C 45.70 H 3.84 Cl 27.07 N 7.12 S 8.15
Gef. C 46.29 H 3.86 Cl 27.12 N 7.03 S 8.10

1.1.1-Trichlor-2.2-bis-[*p*-toluolsulfonylamino]-äthan: 3.0 g *N*-Trichloräthyliden-*p*-toluolsulfonamid und 1.7 g *p*-Toluolsulfonamid wurden 50 Min. in Dimethylformamid gekocht, das Produkt wurde durch Verdünnen mit Wasser gefällt. Aus Äthanol/Petroläther Schmp. 205.5° .

$C_{16}H_{17}Cl_3N_2O_4S_2$ (471.8) Ber. C 40.73 H 3.63 Cl 22.54 N 5.94 S 13.60
Gef. C 41.15 H 3.63 Cl 23.00 N 5.91 S 13.61