

Alexander Schönberg und Erich Singer

Organische Schwefelverbindungen, LVII<sup>1)</sup>

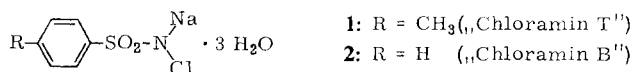
## Über die Einwirkung von Diaryldiazomethanen und Diarylketonhydrazonen auf *N*-Halogen-Derivate der Sulfonamide

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin (Eingegangen am 13. April 1968)

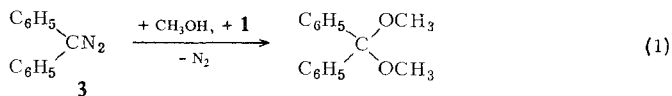
*N*-Chlor-*N*-natrium-*p*-toluolsulfonamid (**1**) und *N*-Chlor-*N*-natrium-benzolsulfonamid (**2**) reagieren mit Diaryldiazomethanen zu *N*-Methylen-sulfonamiden des Typs A. Diarylketonhydrazone werden bei Anwendung von zwei Molen **1** oder **2** zunächst zur Diazoverbindung dehydriert und liefern dann ebenfalls Verbindungen des Typs A. Die gleichen Reaktionsprodukte erhält man durch Einwirkung der Diazoverbindung auf *N,N*-Dichlor-sulfonamide (**12**, **13**) und nachfolgende Chlorabspaltung aus den nicht isolierten Zwischenprodukten. Die Konstitution dieser Zwischenprodukte und das reaktive Verhalten der Chloramine **1** und **2** werden diskutiert.

### Umsetzungen mit *N*-Chlor-*N*-natrium-sulfonamiden

Die unter den Namen „Chloramin T“ und „Chloramin B“ bekannten *N*-Chlor-*N*-natrium-sulfonamide **1** und **2** reagieren bei Raumtemperatur mit Diaryldiazomethanen unter lebhafter Stickstoffentwicklung.



So entsteht aus **1**, Methanol und Diphenyldiazomethan (**3**) nach Schema (1) Benzophenon-dimethylacetal. Darüber haben wir bereits kurz berichtet<sup>2)</sup>.



Benzophenonacetale, auch cyclische wie z. B. 2,2-Diphenyl-1,3-dioxan, erhielten wir auch bei der Einwirkung von **3** auf die entsprechenden Alkohole bei Gegenwart von Ninhydrin<sup>3)</sup>. Beide Verbindungen, Chloramin T und Ninhydrin, sind als Dehydrierungsmittel im Streckersehen Abbau von  $\alpha$ -Aminosäuren wirksam<sup>4)</sup>.

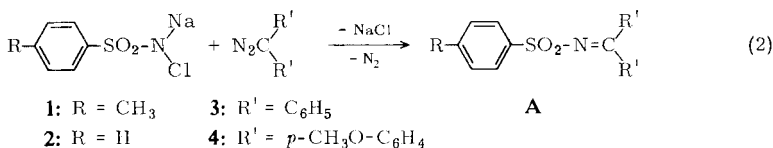
<sup>1)</sup> LVI. Mittel.: A. Schönberg und B. König, Chem. Ber. **101**, 725 (1968).

<sup>2)</sup> A. Schönberg, K. Junghans und E. Singer, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4667.

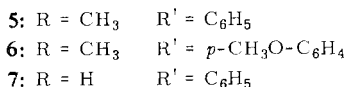
<sup>3)</sup> A. Schönberg, E. Singer und K. Junghans, Liebigs Ann. Chem. **711**, 98 (1968).

<sup>4)</sup> A. Schönberg und R. Moubacher, Chem. Reviews **50**, 261 (1952).

Versuche, 2,2-Diphenyl-1,3-dioxane durch Einwirkung von **3** auf die entsprechenden 1,3-Diole bei Gegenwart von Chloramin T zu synthetisieren, scheiterten. An Stelle der cyclischen Ketalen erhielten wir nach Schema (2) Reaktionsprodukte des Typs **A**.



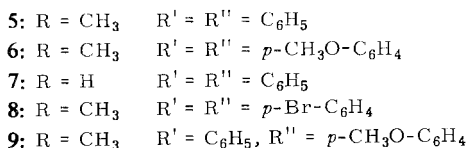
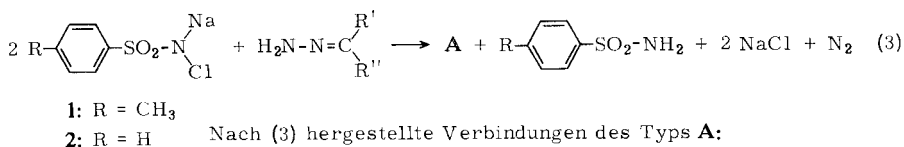
Nach (2) hergestellte Verbindungen des Typs **A**:



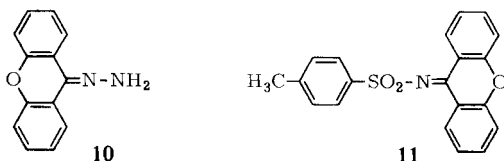
Als Medium für die Reaktion (2), die wegen der Schwerlöslichkeit der Chloramine in inerten Lösungsmitteln in heterogener Phase durchgeführt wurde, hat sich 1,2-Dimethoxy-äthan als vorteilhaft erwiesen. Über die Bildung von **5** nach Schema (2) wurde in einer vorläufigen Mitteilung<sup>5)</sup> bereits kurz berichtet.

Die Strukturvorschläge für die Reaktionsprodukte vom Typ **A** stützen sich auf die Analysenwerte, bei **5** auf eine Molekulargewichtsbestimmung und die Hydrolyse in saurem Medium, die zu Benzophenon und *p*-Toluolsulfonamid führte.

Verbindungen des Typs **A** erhielten wir auch bei der Einwirkung von zwei Molen Chloramin auf ein Mol eines Diarylketon-hydrazons nach Schema (3).



Analog entstand aus Xanthon-hydrazon (**10**) und Chloramin T das *N*-Xanthylden-*p*-toluolsulfonamid (**11**).

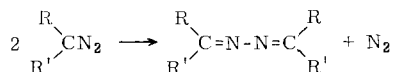


<sup>5)</sup> A. Schönberg, E. Singer und W. Knüfel, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1819.

Wie die während der Reaktion (3) auftretende und wieder verschwindende Farbe der entsprechenden Diazoverbindung zeigt, wird zunächst das Hydrazon zur Diazoverbindung dehydriert. Dann reagiert diese analog Schema (2) mit dem zweiten Mol des Chloramins. Die dehydrierende Wirkung der Chloramine ist bekannt<sup>6)</sup>. So wird z. B. Äthanol in saurem Medium zu Acetaldehyd dehydriert<sup>7)</sup>.

Wir möchten darauf hinweisen, daß in einigen Fällen nur dann eine befriedigende Ausbeute an **A** erreicht werden kann, wenn das Chloramin in Suspension vorgelegt und eine Lösung des Hydrazons langsam zugetropft wird.

Verwendet man ein Molverhältnis Chloramin : Hydrazon wie 1:1 und/oder legt man das Hydrazon vor und trägt das Chloramin ein, so erhält man in einer Reihe von Fällen, insbesondere mit Chloramin B, die entsprechenden Azine. Wie der Farbwechsel im Reaktionsgemisch zeigt, kann auch bei der Azinbildung als erster Schritt die Dehydrierung des Hydrazons zur Diazoverbindung angenommen werden. Der Zerfall von Diaryldiazomethanen zu den entsprechenden symmetrischen Azinen ist bekannt.



So erhielten wir durch langsames Eintragen von festem Chloramin B in Lösungen der Hydrazone des Benzophenons sowie des *p,p'*-Dimethoxy-, des *p*-Brom- und des *p*-Methoxy-benzophenons im Molverhältnis 1:1 die entsprechenden bekannten Azine.

Verbindungen des Typs **A** mit nur einem Substituenten am Imino-Kohlenstoffatom ( $\text{R}'' = \text{H}$ ) sind seit mehr als zehn Jahren bekannt und wurden durch Kondensation von Sulfonamiden mit Aldehyden erhalten<sup>8)</sup>.



Eine andere Darstellungsmöglichkeit ist die Einwirkung von *N*-Sulfinylverbindungen des Typs **B** auf Carbonylverbindungen, wie Aldehyde, 1,2-Diketone, Säurechloride usw. Dabei entstehen unter Austritt von Schwefeldioxid unterschiedlich substituierte Verbindungen des Typs **A**<sup>9)</sup>. Diese Reaktion ließ sich jedoch *nicht* auf Benzophenon übertragen<sup>9)</sup>.

In der Literatur scheinen nur zwei Beispiele für Verbindungen des Typs **A** mit zwei Arylsubstituenten am Imino-Kohlenstoffatom beschrieben zu sein. Durch Kondensation von *p*-Toluolsulfonamid bzw. Benzolsulfonamid mit Diphenyldichlormethan unter Einwirkung von Aluminiumchlorid erhielten *Dubina* und *Burmistrov*<sup>10)</sup> die Verbindungen **5** und **7**.

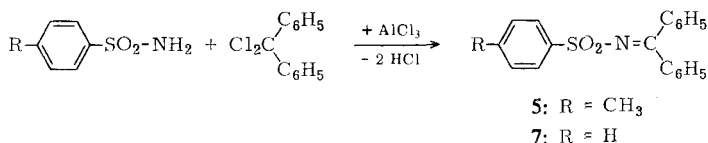
<sup>6)</sup> G. Schiemann und P. Novák, Z. angew. Chem. **40**, 1032 (1927).

<sup>7)</sup> P. N. van Eck, Pharmac. Weekbl. **63**, 1117 (1926). C. **1926** II, 2206.

<sup>8)</sup> J. Lichtenberger, J.-P. Fleury und B. Barette, Bull. Soc. chim. France **1955**, 669.

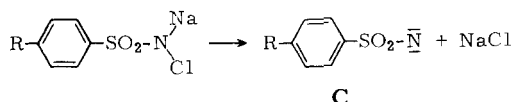
<sup>9)</sup> G. Kresze und W. Wucherpfennig in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, herausgegeben von W. Foerst, Bd. V, S. 109, 113, Verlag Chemie, Weinheim 1967. Vgl. auch G. Kresze und W. Wucherpfennig, Chem. Ber. **101**, 365 (1968); dort werden die Umsetzungen mit Säurechloriden beschrieben.

<sup>10)</sup> V. L. Dubina und S. I. Burmistrov, Zh. org. Khim. **3** (2), 424 (1967), zit. nach C. A. **66**, 115 403 p (1967).

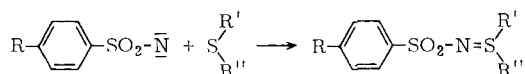


### Zum reaktiven Verhalten der Chloramine

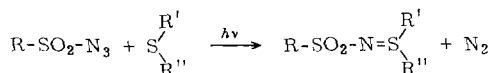
Die hier beschriebene Reaktion zwischen Chloraminen und Diaryldiazomethanen ist eine weitere Stütze für die Annahme von Nitren-Zwischenstufen (C) bei gewissen Reaktionen von *N*-Chlor-*N*-natrium-sulfonamiden, wie sie *Kenyon*<sup>11)</sup> bereits 1927



zur Erklärung der Bildung von Sulfidimiden bei der Einwirkung von Chloraminen auf Sulfide<sup>12)</sup> formuliert hat. *Johnson*<sup>13)</sup> faßt diese Reaktion als elektrophilen Angriff des Nitrens C auf das Sulfid auf.

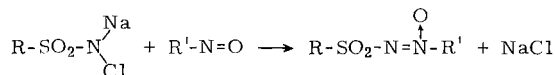


*Horner* und *Christmann*<sup>14)</sup> haben das Nitren zur Deutung der Bildung von Sulfidimiden bei der Belichtung von Sulfonaziden in Gegenwart von Sulfiden herangezogen.

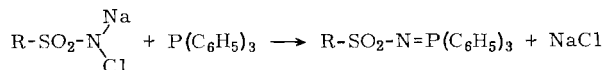


Weitere Reaktionen der Chloramine, die nach unserer Ansicht über ein Nitren C verlaufen können, sind:

1. die Bildung von Azoxysulfonen aus Chloraminen und Nitrosoverbindungen<sup>15)</sup>:



2. die Bildung von *N*-Sulfonyl-triphenylphosphinimininen aus Chloraminen und Triphenylphosphin<sup>16)</sup>:



11) *S. G. Clarke, J. Kenyon* und *H. Phillips*, *J. chem. Soc.* [London] **1927**, 188.

12) *F. G. Mann* und *W. J. Pope*, *J. chem. Soc.* [London] **121**, 1052 (1922).

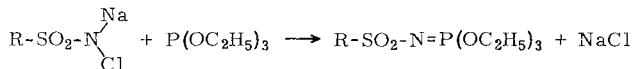
13) *A. W. Johnson*, „Ylid Chemistry“ S. 356, Academic Press, New York und London 1966.

14) *L. Horner* und *A. Christmann*, *Chem. Ber.* **96**, 388 (1963).

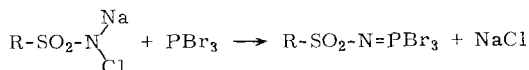
15) *W. V. Farrar* und *J. Masson Gulland*, *J. chem. Soc.* [London] **1944**, 368.

16) *F. G. Mann* und *E. J. Chaplin*, *J. chem. Soc.* [London] **1937**, 527.

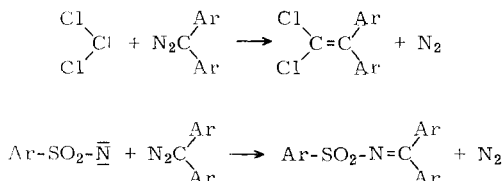
3. die Entstehung von Derivaten der Imidophosphorsäure bei der Einwirkung von Chloraminen auf Triäthylphosphit<sup>17)</sup>:



In analoger Weise reagiert Phosphortribromid mit Chloraminen<sup>18)</sup>.



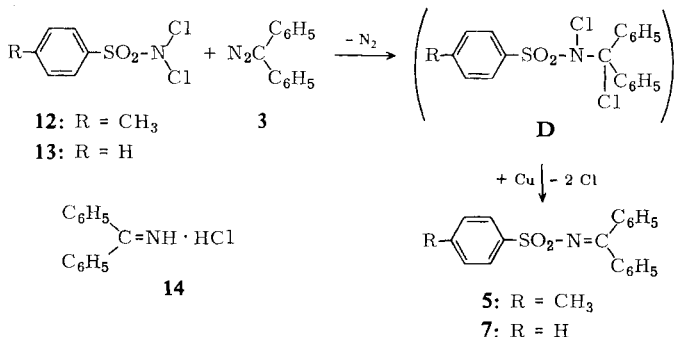
Für die von uns vertretene Auffassung spricht ferner die Tatsache, daß, wie *Reimlinger*<sup>19)</sup> fand, Halogencarbene mit Diaryldiazomethanen unter Bildung von Äthylenen reagieren.



Die von uns beschriebene Umsetzung von Chloraminen mit Diaryldiazomethanen läßt sich also als Analogiereaktion zu der von *Reimlinger* beschriebenen Reaktion auffassen.

### Umsetzungen mit *N,N*-Dichlor-sulfonamiden

Diphenyldiazomethan reagiert, wie wir fanden, mit den *N,N*-Dichlor-sulfonamiden **12** und **13** in Lösung bei Raumtemperatur unter lebhafter Stickstoffentwicklung exotherm. Da die entstandenen Reaktionsprodukte, für die wir eine Struktur vom Typ **D** annehmen, sehr instabil sind, wurde die Reaktionslösung in beiden Fällen mit Kupferpulver behandelt. Es entstanden als Endprodukte die Verbindungen **5** und **7**.



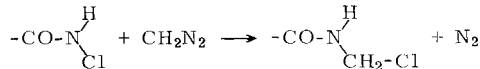
<sup>17)</sup> J. I. G. Cadogan und H. N. Moulden, J. chem. Soc. [London] **1961**, 3079. Vgl. auch A. V. Kirsanov und V. I. Shevchenko, J. allg. Chem. (russ.) **26**, 74 (1956); C. A. **50**, 13 786 h (1956).

<sup>18)</sup> A. V. Kirsanov und Yu. M. Zolotov, J. allg. Chem. (russ.) **24**, 122 (1954); C. A. **49**, 3052 h (1955).

<sup>19)</sup> H. Reimlinger, Angew. Chem. **74**, 153 (1962); Chem. Ber. **97**, 339 (1964).

Leitet man in die Reaktionslösung, die nach obigem Schema **D** enthält, trockenes Ammoniak ein, so entsteht das Hydrochlorid des Benzophenonimins (**14**). Durch Erwärmen der **D** enthaltenden Lösung unter Zusatz von Methanol bildet sich dagegen Benzophenon-dimethylacetal.

Über Umsetzungen von Diazoverbindungen mit organischen *N*-Halogenverbindungen ist wenig bekannt. So führt *Eistert*<sup>20)</sup> als einzigen Fall die Reaktion von Diazomethan mit *N*-Halogen-amiden und -imiden, die zu *N*-Chlormethyl-amiden bzw. -imiden führt<sup>21)</sup>, an.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Analysen. Unser Dank gilt ferner Fräulein *H. Pannier* für ihre Hilfe bei der Ausführung der Versuche.

## Beschreibung der Versuche

Für die Versuche wurde handelsübliches *N*-Chlor-*N*-natrium-*p*-toluolsulfonamid, „Chloramin T“ (**1**), des Reinheitsgrades „zur Analyse“<sup>22)</sup> verwendet, das drei Mole Kristallwasser enthält. *N*-Chlor-*N*-natrium-benzolsulfonamid, „Chloramin B“ (**2**), ebenfalls mit drei Molen Kristallwasser, wurde aus Benzolsulfonamid dargestellt<sup>23)</sup>. Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert.

*Benzophenon-dimethylacetal aus Diphenyldiazomethan, Methanol und Chloramin T (1)*: Eine Suspension von 5.64 g (0.02 Mol) *Chloramin T* in 50 ccm *Methanol* wurde bei Raumtemperatur portionsweise mit 3.88 g (0.02 Mol) *Diphenyldiazomethan (3)* versetzt. Lebhaftes Gasentwicklung! Man gab weitere 20 ccm *Methanol* hinzu und ließ 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde die fast farblose Reaktionslösung in etwa 400 ccm Wasser eingetragen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und i. Vak. über Calciumchlorid sorgfältig getrocknet. Das Rohprodukt zog man mit siedendem Benzin (60–70°) mehrmals aus und brachte die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne. Aus *Methanol* farblose Kristalle vom Schmp. 104 bis 105° (Lit.<sup>24)</sup>; 106.5–107°), identifiziert durch Mischprobe mit authent. Material und Analyse. Ausb. 3.82 g (83%).

### *N*-Diphenylmethyl-*p*-toluolsulfonamid (**5**)

a) *Aus Chloramin T (1) und Diphenyldiazomethan (3)*: Eine Lösung von 3.88 g (0.02 Mol) **3** in 70 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan wurde bei Raumtemperatur portionsweise mit 5.64 g (0.02 Mol) **1** versetzt. Heftige Gasentwicklung! Man ließ 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, trug die Reaktionslösung in etwa 350 ccm Wasser ein und filtrierte den entstandenen Niederschlag ab. Farblose Kristalle aus *Methanol*, Schmp. 102–103° (Lit.<sup>10)</sup>; 103–104°), Ausb. 4.22 g (63%).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (335.4) Ber. C 71.62 H 5.10 N 4.18 S 9.56

Gef. C 71.69 H 5.06 N 4.06 S 9.61

Mol.-Gew. 328 (osmometr. in Benzol)

<sup>20)</sup> *B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall* in „Methoden der organ. Chemie“ (Houben-Weyl), Band X/4, S. 692, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

<sup>21)</sup> *R. A. Corral und O. O. Orazi*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1693.

<sup>22)</sup> Produkte der Firmen *E. Merck*, Darmstadt, und *Riedel-de Haen*, Seelze.

<sup>23)</sup> *Chemische Fabrik von Heyden AG*, Dtsch. Reichs-Pat. 390658, Kl. 12 o, vgl. Fortschritte d. Teerfarbenfabr. (Friedl.) **14**, 1426 (1926).

<sup>24)</sup> *J. E. Mackenzie*, J. chem. Soc. [London] **69**, 988 (1896).

b) Aus Chloramin T (1) und Benzophenon-hydraxon: Eine Suspension von 5.64 g (0.02 Mol) 1 in 50 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan wurde bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise mit 1.96 g (0.01 Mol) Benzophenon-hydraxon versetzt. Das Gemisch färbte sich zunächst schwach rotviolett unter leichter Gasentwicklung. Nach 24 Stdn. trug man die nun gelbliche Lösung in 350 ccm einer etwa 1 proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ein, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und kristallisierte ihn mehrmals aus Methanol um. Ausb. 2.16 g (64%), Mischprobe.

c) Aus *N,N*-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid (12) und Diphenyldiazomethan (3): Zu einer Lösung von 2.40 g (0.01 Mol) 12 in 50 ccm absol. Benzol tropfte man unter Rühren bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß langsam eine Lösung von 1.94 g (0.01 Mol) 3 in 50 ccm absol. Benzol. Heftige Gasentwicklung! Die gelbe Reaktionslösung wurde mit 10 g Kupferpulver versetzt und 4 Stdn. bei etwa 70° gerührt. Nach Filtration wusch man den Kupferpulver-Rückstand mit Benzol, brachte die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand mehrmals aus Äthanol um. Ausb. 0.95 g (28%), Mischprobe.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (335.4) Ber. C 71.62 H 5.10 N 4.18 S 9.56

Gef. C 71.53 H 5.10 N 4.20 S 9.39

Hydrolyse des *N*-Diphenylmethyl-*p*-toluolsulfonamids (5): 3.35 g (0.01 Mol) 5 wurden in einem Gemisch aus 100 ccm Äthanol und 20 ccm 20proz. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Dann engte man i. Vak. auf wenige ccm ein, verdünnte mit etwa 100 ccm Wasser und filtrierte. Im Filter verblieb ein Öl, das teilweise kristallin erstarrte. Man preßte auf Ton ab und kristallisierte aus Äthanol um. 0.65 g (36%) Benzophenon, identifiziert durch Mischprobe. Aus dem wäbr. Filtrat kristallisierten bei 5° im Laufe einiger Tage 0.88 g (52%) *p*-Toluolsulfonamid aus. Mischprobe.

#### *N*-Diphenylmethylbenzolsulfonamid (7)

a) Aus Chloramin B (2) und Diphenyldiazomethan (3): 2.68 g (0.01 Mol) 2 wurden in 50 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1.94 g (0.01 Mol) 3 portionsweise versetzt. Heftige Gasentwicklung! Man ließ das Reaktionsgemisch 3 Tage bei Raumtemperatur stehen, trug es in etwa 300 ccm Wasser ein und filtrierte den entstandenen Niederschlag ab. Farblose Kristalle aus Methanol vom Schmp. 122–123° (Lit.<sup>10</sup>): 119–120°, Ausb. 2.55 g (79%).

b) Aus Chloramin B (2) und Benzophenon-hydraxon: Zu einer Suspension aus 5.36 g (0.02 Mol) 2 und 50 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan gab man unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise 1.96 g (0.01 Mol) Benzophenon-hydraxon. Die Lösung färbte sich zunächst rotviolett, und eine leichte Gasentwicklung war zu beobachten. Nach einigen Stdn. wurde die nunmehr gelbe Lösung filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.65 g (82%), Mischprobe.

c) Aus *N,N*-Dichlor-benzolsulfonamid (13) und Diphenyldiazomethan (3): Zu einer Lösung aus 2.26 g (0.01 Mol) 13 in 50 ccm absol. Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 1.94 g (0.01 Mol) 3 in 50 ccm absol. Benzol getropft. Heftige Gasentwicklung! Die gelbe Reaktionslösung versetzte man mit 10 g Kupferpulver und rührte 4 Stdn. bei 70–80°. Dann wurde filtriert, der Kupferpulver-Rückstand mehrmals mit Benzol gewaschen, die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.30 g (40%), Mischprobe.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S (321.4) Ber. C 71.00 H 4.70 N 4.36 S 9.98

a) Gef. C 71.12 H 5.01 N 4.16 S 9.91

b) Gef. C 71.02 H 4.87 N 4.41 S 10.14

c) Gef. C 71.26 H 4.66 N 4.19 S 9.89

*N*-[*p,p'*-Dimethoxy-diphenylmethylen]-*p*-toluolsulfonamid (6)

a) Aus Chloramin T (1) und *p,p'*-Dimethoxy-diphenyldiazomethan (4): Eine Suspension von 2.66 g 1 in 40 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan wurde bei Raumtemperatur portionsweise mit 2.40 g 4 versetzt. Heftige Gasentwicklung! Man ließ die gelbliche Reaktionslösung 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, trug sie in etwa 300 ccm Wasser ein, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus Äthanol und dann aus Toluol/Benzin (90–100°) um. Farblose Kristalle vom Schmp. 103–105°, Ausb. 3.15 g (84%).

$C_{22}H_{21}NO_4S$  (395.5) Ber. C 66.81 H 5.35 N 3.54 S 8.11  
Gef. C 67.02 H 5.57 N 3.30 S 7.87

b) Aus Chloramin T (1) und *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon-hydrazon: In eine Suspension aus 5.64 g (0.02 Mol) 1 in 60 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan wurden unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise 2.56 g (0.01 Mol) *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon-hydrazon eingetragen. Das Gemisch färbte sich rotviolett unter leichter Gasentwicklung. Nach 24 Stdn. trug man das nunmehr gelbe Reaktionsgemisch in 300 ccm Wasser ein, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus Toluol/Benzin (90–100°) um. Ausb. 3.05 g (77%), Mischprobe.

*N*-[*p,p'*-Dibrom-diphenylmethylen]-*p*-toluolsulfonamid (8): In eine Suspension aus 5.64 g (0.02 Mol) Chloramin T (1) und 50 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise 3.54 g (0.01 Mol) *p,p'*-Dibrom-benzophenon-hydrazon eingetragen. Das Gemisch färbte sich rot unter leichter Gasentwicklung. Nach 24 Stdn. trug man die nur noch schwach gefärbte Lösung in etwa 300 ccm Wasser ein und filtrierte den Niederschlag ab. Aus Isopropylalkohol farblose Kristalle vom Schmp. 140–142°, Ausb. 3.19 g (65%).

$C_{20}H_{15}Br_2NO_2S$  (493.2) Ber. C 48.70 H 3.07 Br 32.40 N 2.84 S 6.50  
Gef. C 48.68 H 3.10 Br 32.4 N 2.76 S 6.30

*N*-[*p*-Methoxy-diphenylmethylen]-*p*-toluolsulfonamid (9): In eine Suspension aus 5.64 g (0.02 Mol) Chloramin T (1) und 50 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan wurden unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise 2.26 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzophenon-hydrazon eingetragen. Es entstand eine rosa bis rötlich braune Färbung, die unter Gasentwicklung wieder verschwand. Nach 24 Stdn. wurde die Reaktionslösung filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Fast farblose Kristalle vom Schmp. 103–105°, Ausb. 3.05 g (83%).

$C_{21}H_{19}NO_3S$  (365.4) Ber. C 69.02 H 5.24 N 3.84 S 8.77  
Gef. C 69.16 H 5.15 N 3.76 S 8.78

*N*-Xanthyliiden-*p*-toluolsulfonamid (11): Eine Suspension von 5.64 g (0.02 Mol) Chloramin T (1) in 60 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan wurde bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise mit 2.10 g (0.01 Mol) Xanthon-hydrazon (10) versetzt. Bei jeder Zugabe war das Auftreten einer dunkelgrünen Färbung, eine heftige Gasentwicklung und eine Wärmeentwicklung zu beobachten. Man ließ über Nacht stehen, trug in etwa 200 ccm Wasser ein und saugte den Niederschlag ab. Aus Äthanol gelborangefarbene Kristalle vom Schmp. 167–168°, Ausb. 3.14 g (90%).

$C_{20}H_{15}NO_3S$  (349.4) Ber. C 68.75 H 4.33 N 4.01 S 9.18  
Gef. C 68.67 H 4.40 N 3.79 S 9.08

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Benzophenon-azinen: Eine Lösung Suspension von 0.02 Mol Hydrazon in 50 ccm Toluol wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit 5.36 g (0.02 Mol) Chloramin B (2) in Portionen von etwa 0.1 g so versetzt, daß nach jeder Zugabe die zunächst auftretende Farbe wieder verschwunden war, bevor die nächste Zugabe erfolgte.



Nach 24 Stdn. wurde die Reaktionslösung filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit etwa 200 ccm 1proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung verrührt. Man filtrierte und kristallisierte den Niederschlag aus Äthanol um.

Nach dieser Vorschrift konnten aus *Benzophenon-hydrizon*, aus *p.p'*-*Dimethoxy-, p-Methoxy-* und *p-Brom-benzophenon-hydrizon* die entsprechenden *Azine* erhalten werden. Sie wurden durch Schmp., Mischproben oder Analysen identifiziert.

*Versuche mit dem nicht isolierten Reaktionsprodukt (D) aus Diphenyldiazomethan und N.N-Dichlor-sulfonamiden (12, 13)*

a) *Einwirkung von Ammoniak*: Zu einer Lösung von 2.26 g (0.01 Mol) *N.N-Dichlor-benzolsulfonamid (13)* in 50 ccm absol. Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 1.94 g (0.01 Mol) *Diphenyldiazomethan (3)* in 50 ccm absol. Benzol getropft. Nach Beendigung der Reaktion leitete man unter Eiskühlung trockenes *Ammoniak* in die Reaktionslösung ein. Dabei bildete sich ein Niederschlag, und die Lösung färbte sich gelb. Das Gemisch wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle von *Benzophenonimin-hydrochlorid (14)*, Schmp. 270—272° subl. (Lit.<sup>25)</sup>: subl. bei 230—250°. Ausb. 0.47 g (22%).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N]Cl (217.7) Ber. C 71.72 H 5.56 Cl 16.29 N 6.43  
Gef. C 71.72 H 5.75 Cl 16.38 N 6.45

b) *Einwirkung von Methanol*: Zu einer Lösung von 2.40 g (0.01 Mol) *N.N-Dichlor-p-toluol-sulfonamid (12)* in 50 ccm absol. Benzol tropfte man bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 1.94 g (0.01 Mol) **3** in 50 ccm absol. Benzol. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit 20 ccm *Methanol* versetzt und bis zum Sieden erwärmt. Dann brachte man die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand mehrmals aus Methanol um. Farblose Kristalle von *Benzophenon-dimethylacetal*, Ausb. 0.65 g (29%), Mischprobe mit authent. Material.

<sup>25)</sup> A. Lachman, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1477 (1924).