

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

VII. Über die Alkylierung von Sulfamiden.

Von

D. Klamann, G. Hofbauer und F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 24. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Die Alkylierung von Ammoniak oder Aminen führt auch bei Verwendung von Sulfosäureestern zu einem Gemisch von primärer, sekundärer, tertiärer und eventuell quaternärer Verbindung¹. Soweit eine Trennung der Produkte durch Destillation u. dgl. möglich ist, lassen sich auf diese Weise auch höhere sekundäre und tertiäre Amine gewinnen², jedoch sind die Ausbeuten an dem gewünschten Produkt meist nicht sehr groß.

In der Absicht, durch Alkylierung von Sulfamiden und anschließende Verseifung einheitliche primäre und sekundäre Amine zu gewinnen³, haben wir zunächst die Alkylierung der Sulfamide mit p-Toluolsulfosäureestern studiert. Bei der Verwendung von Sulfosäureestern konnte erwartet werden, daß auch die Einführung hoher Alkylreste glatt durchführbar sein würde⁴.

*Z. Földi*⁵ hat Benzolsulfamid mit Allyl-p-toluolsulfonat umgesetzt, trotz umständlicher Arbeitsweise aber ein Gemisch von Mono- und Diallylverbindung erhalten. *J. Halberkann*⁵ weist auf die Möglichkeit hin, bei der Alkylierung von Sulfaniliden die Dialkylsulfate durch den Methyl- und

¹ Diesbezügliche Literatur vgl. Diplomarbeit *G. Hofbauer*, Technische Hochschule Wien (1951/52) und *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. 82, 452 (1951), Fußnote 1.

² *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Ö. P. 170857 vom 15. 9. 1951.

³ Vgl. hierzu auch *F. Wessely* und *W. Swoboda*, Mh. Chem. 82, 621 (1951).

⁴ Vgl. hierzu frühere Mitteilungen: Mh. Chem. 82, 588, 594, 970 (1951); 83, 463 (1952).

⁵ *Z. Földi*, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1535 (1922). — *J. Halberkann*, ebenda 54, 1665 (1921); 55, 3074 (1922).

Äthylester der p-Toluolsulfosäure zu ersetzen. Andererseits haben *J. Kenyon* und Mitarbeiter⁶ vergeblich versucht, d- β -Butyl-p-toluolsulfonat in Gegenwart von Kaliumkarbonat mit p-Toluolsulfamid in alkoholischer Lösung zur Reaktion zu bringen.

Abgesehen von diesen Arbeiten sind Sulfanilide nahezu ausschließlich mit Dialkylsulfaten⁷, N-Alkylsulfamide und unsubstituierte Sulfamide mit Alkylhalogeniden⁸ umgesetzt worden. Es wurde sogar festgestellt, daß eine Dialkylierung von Sulfamiden mit Dialkylsulfaten nicht zu erreichen sei⁹. Ganz allgemein finden sich aber fast nur Angaben über Methylierungen und Äthylierungen von N-Alkyl- und N-Arylsulfamiden. Weiterhin geben alle Autoren wohl experimentelle Details, jedoch (mit Ausnahme von *F. Ullmann*⁷) keine Ausbeutangaben⁴.

Während bisher Alkylierungen von Sulfamiden mit Sulfosäureestern^{5, 6} nur in organischen Lösungsmitteln versucht wurden, haben wir mit Erfolg wäßrige Natronlauge als Reaktionsmedium verwendet. Erwartungsgemäß bereitete auch die Einführung hoher Alkylreste bei dieser Arbeitsweise keine Schwierigkeiten⁴.

Die N-Alkyl-p-toluolsulfanilide wurden auf die im experimentellen Teil beschriebene Weise sofort nahezu schmelzpunktsrein gewonnen (vgl. Tabelle 1). Die Produkte mit niederem Alkylrest ließen sich aus Petroläther, die mit höherem Alkyl besser aus Alkohol umkristallisieren.

Um die N-Alkylsulfaniliddarstellung weiter zu vereinfachen, wurde ein von *F. Ullmann*⁷ bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat angewandtes Verfahren auf die p-Toluolsulfosäureester übertragen, wobei dessen Anwendbarkeit für höhere Alkylierungen aufgezeigt werden konnte. Das Sulfanilid wurde diesfalls nicht als solches isoliert, sondern sofort nach seiner Darstellung alkyliert. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren waren ebenfalls sehr gut (vgl. Tabelle 2); die Produkte fielen jedoch zunächst nicht ganz so rein an wie bei der Alkylierung eines gesondert dargestellten Anilids.

⁶ *J. Kenyon, H. Phillips* und *V. P. Pittman*, *J. chem. Soc. London* **1935**, 1072.

⁷ *F. Ullmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **327**, 107 (1903). — *J. Halberkann*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 3074 (1922). — *C. M. Suter*, *The organic chemistry of Sulfur, Tetravalent Sulfur Compounds*, *J. Wiley & Sons*, New York, 3. Aufl., 1948, S. 575.

⁸ *O. Hinsberg* und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* **265**, 178 (1891); **272**, 229 (1892); **287**, 221 (1895); **340**, 110 (1905). — *C. Howard* und *W. Marckwald*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **32**, 2031 (1899). — *H. Lechner* und *F. Graf*, *Liebigs Ann. Chem.* **445**, 67 (1925). — *K. Ziegler* und *P. Orth*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 1867 (1933). — *H. Peacock* und *V. C. Dutta*, *J. chem. Soc. London* **1934**, 1303. — *J. M. Janbikow*, *Chem. Zbl.* **1939 I**, 4951. — *C. M. Suter*, *l. c.* — Über die Darstellung von Aza- und Diaza-cycloalkanen durch Alkylierung von Sulfamiden vgl. *A. Müller* und Mitarbeiter, *Mh. Chem.* **83**, 386 (1952).

⁹ *W. Marckwald* und *A. v. Droste-Hülshoff*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **31**, 3261 (1898); *D. R. P.* 105870 vom 1. 12. 1897.

Tabelle 1. Alkylierung von p-Toluolsulfanilid mit p-Toluolsulfosäureestern.

p-Toluolsulfanilid	Einsatzmengen in Mol ¹⁰	Reaktions-		Ausbeute % d. Th.	Nicht umgesetztes Sulfanilid in %	Schmp. des N-Alkylsulfanilids °C
		Temp. °C	Zeit Min.			
<i>Mit 10%iger Natronlauge.</i>						
N-Methyl	0,1	58—62	30	92,0	1,2	95
N-Äthyl	0,3	100	120	94,8	4,3	87—88
<i>Mit 20%iger Natronlauge.</i>						
N-n-Butyl	0,1	110	120	93,4	7,5	53—54
N-n-Octyl	0,1	125—135 ¹¹	80	92,2	6,3	42,5
N-n-Dodecyl	0,1	125—135 ¹¹	110	91,3	4,5	53

Tabelle 2. Darstellung von N-Alkyl-p-toluolsulfaniliden mit p-Toluolsulfosäureestern ohne Isolierung des Sulfanilids vor der Alkylierung.

p-Toluolsulfanilid	Einsatzmengen in Mol ¹²	Sulfochloridzugabe		Esterzugabe		Ausrühren		Ausbeute % d. Th.
		Temp. °C	Zeit Min.	Temp. °C	Zeit Min.	Temp. °C	Zeit Min.	
N-Methyl	0,1	32—34	10	65	10	65	30	95,0
N-Äthyl	0,05	17—25	20	35	—	135 ¹¹	120	78,2
N-n-Octyl	0,05	25—30	10	40	—	135 ¹¹	120	86,1

Die Alkylierung von N-Alkylsulfamiden wurde am Beispiel des N-Äthyl-p-toluolsulfamids untersucht. Obwohl dieses Sulfamid in wäßriger Natronlauge etwas schwerer löslich ist als die N-Phenylverbindung, ließ es sich in analoger Weise ebenfalls vorzüglich alkylieren (vgl. Tabelle 3). Es wurden so erstmalig das N-n-Propyl-, -n-Butyl- und -n-Octyläthyl-p-toluolsulfamid dargestellt und das als Öl beschriebene¹³ N-Methyläthyl-p-toluolsulfamid zur Kristallisation gebracht (Schmp. 28°).

Beim p-Toluolsulfamid selbst wurde sowohl Mono- als auch Dialkylierung versucht. Die Dialkylierung (vgl. Tabelle 4) ergab einheitliche Produkte in guter Ausbeute. Hier wurden das N-Di-n-butyl- und N-Di-n-dodecyl-p-toluolsulfamid erstmalig dargestellt. Mit der Länge des eingeführten Alkylrestes steigt die Löslichkeit in Petroläther, während die

¹⁰ Es wurden stets äquimolare Mengen eingesetzt.

¹¹ Ölbadtemperatur.

¹² Die angegebenen Mengen beziehen sich auf Anilin, Sulfochlorid und den betreffenden Ester. Natronlauge wurde in doppelter Menge eingesetzt (vgl. im experimentellen Teil).

¹³ H. Lechner und F. Graf, l. c.

in Alkohol absinkt. Der Temperaturkoeffizient ist bei beiden Medien groß.

Tabelle 3. Alkylierung von N-Äthyl-p-toluolsulfamid mit p-Toluolsulfosäureestern.

Äthyl-p-toluolsulfamid	Einsatzmengen in Mol ¹⁰	Reaktions-		Ausbeute % d. Th.	Schmp. °C	Refraktion n_D^{20}
		Temp. °C	Zeit Min.			
<i>Mit 10%iger Natronlauge.</i>						
N-Methyl	0,1	100	110	94,2	28	—
N-Äthyl	0,1	100	130	89,5	63	—
<i>Mit 20%iger Natronlauge.</i>						
N-n-Propyl	0,1	110	105	94,0	—	1,5195
N-n-Butyl	0,1	110	120	91,7	—	1,5158
N-n-Octyl	0,15	110	100	92,1	—	1,5042

Tabelle 4. Dialkylierung von p-Toluolsulfamid mit p-Toluolsulfosäureestern.

p-Toluolsulfamid	Einsatzmengen in Mol			Reaktions-		Ausbeute % d. Th.
	Sulfamid	NaOH	Ester	Temp. °C	Zeit Min.	
N-Dimethyl	0,1	0,2 ¹⁴	0,2	100	120	76,8
N-Di-n-butyl . . .	0,1	0,2 ¹⁵	0,2	110	120	69,9
N-Di-n-dodecyl . .	0,1	0,2 ¹⁵	0,2	115	130	77,3

Die Versuche, das p-Toluolsulfamid in wäßriger Natronlauge zu monoalkylieren, gaben stets ein Gemisch von nicht umgesetztem Sulfamid, N-Alkyl- und N-Dialkyl-p-toluolsulfamid. Nach einem Patent der Farbwerke vorm. *F. Bayer*¹⁶ können Sulfamide monoalkyliert werden, wenn diese vorher mit Soda od. dgl. behandelt wurden. Dieses Verfahren konnten wir mit Erfolg auch bei der Alkylierung mit Hilfe von Sulfosäureestern heranziehen und so eine weitgehende Monoalkylierung erreichen (siehe Tabelle 5).

Nach dem genannten Patent¹⁶ soll in freien Sulfamiden durch schwache Alkalien nur *ein* Wasserstoffatom durch Natrium ersetzbar sein. Da aber doch geringfügige Dialkylierung eintrat, müßte entweder auch in sodaalkalischer Lösung teilweiser Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms durch Natrium oder direkte Substitution dieses Wasserstoffatoms durch eine Alkylgruppe erfolgt sein. Weiterhin könnte das Mononatriumsulf-

¹⁴ In 10%iger wäßr. Lösung.

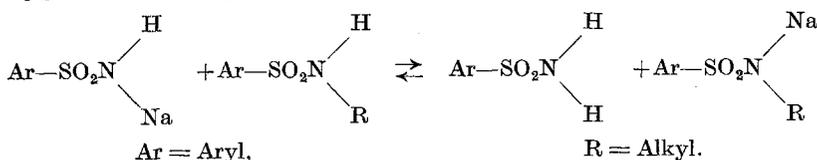
¹⁵ In 20%iger wäßr. Lösung.

¹⁶ D. R. P. 346810 vom 17. 12. 1920.

Tabelle 5. Monoalkylierung von p-Toluolsulfamid mit p-Toluolsulfosäureestern.

p-Toluol-sulfamid	Einsatzmengen in Mol			Reaktions-		Ausbeute bez. auf Ester	
	Soda	Sulfamid	Ester	Temp. °C	Zeit Min.	Mono-produkt % d. Th.	Diprodukt % d. Th.
N-Methyl..	0,2	0,11	0,1	135 ¹¹	120	70,3	10,2
N-Äthyl...	0,1	0,06	0,05	135 ¹¹	180	85,7	5,4
N-n-Butyl.	0,1	0,06	0,05	135 ¹¹	240	65,4	3,1

amid mit bereits entstandener N-Alkylverbindung folgendes Gleichgewicht ausbilden bzw. diese N-Monoalkylverbindung ihrerseits doch geringfügig mit Soda reagieren.



Auch durch ein derart bedingtes Auftreten der Natriumverbindung des N-Alkylsulfamids würde die beobachtete Dialkylierung erklärt werden, doch spricht der glatte Verlauf des von uns nachstehend beschriebenen Trennungsverfahrens von Sulfamiden gegen letztere Annahme¹⁷. Gerade die Fähigkeit des freien p-Toluolsulfamids, im Gegensatz zum N-Alkylsulfamid mit Soda noch ein Mononatriumsalz zu bilden, ermöglichte uns, ein Verfahren zur Trennung eines Gemisches von Sulfamid und dessen N-Mono- und -Dialkyl- bzw. -arylderivaten auszuarbeiten. Bei der Trennung der N-Mono- und -Dialkyl- bzw. -arylsulfamide stellten wir hierbei fest, daß auch die niederen Monoprodukte selbst aus stark alkalischer Lösung auszuäthern sind. Es empfahl sich daher bei flüssig anfallenden Gemischen, die Ätherunlöslichkeit des Natriumsalzes der Monoverbindung zur Abscheidung desselben heranzuziehen¹⁸.

Der prinzipielle Gang der Trennung ist folgender: Das Gemisch der drei Komponenten wird mit einer heiß gesättigten Sodalösung einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei diesem Vorgang wird das freie Sulfamid als Natriumsalz gelöst und kann von den beiden ungelösten Alkyl- bzw. Arylderivaten durch Filtration getrennt und im Filtrat durch Ansäuern und gegebenenfalls Einengen rein gewonnen werden. Die beiden Alkyl- bzw. Arylverbindungen werden dann am besten mit Natronlauge gekocht und die ungelöste Diverbindung abfiltriert. Hierbei ist vor allem beim

¹⁷ An entsprechenden Untersuchungen, die zur Entscheidung zwischen den genannten Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes führen sollen, wird gearbeitet.

¹⁸ O. Hinsberg und J. Kessler, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 906 (1905).

Arbeiten mit N-Alkylsulfamiden zu beachten, daß eine genügende Menge wäßriger Lauge verwendet wird, da sonst das in der Kälte weniger lösliche Natriumsalz des Monoalkylproduktes beim Abkühlen wieder ausfallen kann.

Aus dem oben genannten Grunde ist die Trennung flüssiger Produkte etwas schwieriger. Beim Ausäthern der jeweils ungelösten Komponente werden unweigerlich beträchtliche Mengen des in der alkalischen Phase gelösten Produktes miterfaßt. Erst durch mehrmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Lauge kann das Verteilungsgleichgewicht im günstigen Sinne beeinflußt werden. Oder aber man löst in absol. Äther und fällt das N-Monoalkylsulfamid mit Natrium als Salz aus und filtriert¹⁸.

Eigene Versuche mit Dimethylsulfat bestätigten die eingangs erwähnte Beobachtung von *Marckwald* und *v. Droste-Hülshoff*⁹. Auch wir erhielten kein N-Dimethyl-p-toluolsulfamid, sondern lediglich die Monomethylverbindung. Demgegenüber ergaben die p-Toluolsulfosäureester mit Sulfamid gleich den Halogenalkylen leicht Dialkylierung. Dies dürfte darauf hindeuten, daß die Sulfosäureester (soweit sie alkylierend wirken) in ihrer Reaktionsfähigkeit wohl den Dialkylsulfaten, in ihrer Reaktionsweise aber eher den Alkylhalogeniden nahestehen. Weitere Untersuchungen über diese von uns schon lange gehegte Vermutung sind im Gange.

Über die Gewinnung von reinen Aminen durch Verseifung der dargestellten p-Toluolsulfamide wird in Kürze gesondert berichtet.

Experimenteller Teil¹⁹.

a) Darstellung der p-Toluolsulfamide.

p-Toluolsulfamid. 100 g Anilin (1,075 Mol) wurden mit 20 ccm Wasser versetzt und dann unter Rühren bei 35 bis 42° innerhalb 30 Min. 205 g p-Toluolsulfochlorid (1,075 Mol) und 820 ccm 10%ige Natronlauge (2,27 Mol) hinzugefügt. Nach dem Erkalten wurde vom gebildeten Di-p-toluolsulfonylanilin abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure (1 : 1) tropfenweise unter Schütteln angesäuert. Das feinflockige, sehr reine Sulfanilid wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 258 g, das sind 97% d. Th.; Schmp. 103°. Disulfonylverbindung: 5,05 g (2,34%); Schmp. 184°.

N-Äthyl-p-toluolsulfamid. 69 g einer 33%igen wäbr. Äthylaminlösung (0,5 Mol) wurden unter Rühren und Kühlung bei 30 bis 40° mit 95 g p-Toluolsulfochlorid (0,5 Mol) und 200 g einer 20%igen NaOH versetzt und noch 30 Min. gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und HCl (1 : 1) versetzt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 94,7 g, das sind 95% d. Th.; Schmp. 66°.

p-Toluolsulfamid. 200 ccm 25%iger Ammoniak (2,6 Mol) wurden bei 55 bis 62° in 40 Min. mit 190 g p-Toluolsulfochlorid (1 Mol) unter Rühren versetzt, 1 Std. ausgerührt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 153,3 g, das sind 89,7% d. Th.; Schmp. 137°.

¹⁹ Nähere Angaben in der Diplomarbeit *G. Hofbauer*, Technische Hochschule Wien (1951/52).

b) Alkylierung des *p*-Toluolsulfanilids und *N*-Äthylsulfamids und Dialkylierung des *p*-Toluolsulfamids.

Die Alkylierungen des Anilids und *N*-Äthylamids, wie auch die Dialkylierungen des Sulfamids wurden in der gleichen Arbeitsweise durchgeführt, die durch nachfolgendes Beispiel beschrieben sei.

N-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid. 74 g *p*-Toluolsulfanilid (0,3 Mol) wurden in 108 ccm 10%iger NaOH (0,3 Mol) gelöst und nach Zugabe von 60 g Äthyl-*p*-toluolsulfonat (0,3 Mol) unter Rühren am Rückflußkühler 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde unter Rühren erkalten und das Äthylsulfanilid erstarren gelassen. Danach wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 78,3 g (94,8% d. Th.); Schmp. 88°. Im Filtrat konnten nach Ansäuern mit HCl 3,2 g nicht umgesetztes Sulfamid (4,3% des Einsatzes) wiedergewonnen werden.

Fiel das Produkt flüssig an, so wurde ausgeäthert. In Anbetracht der hierbei auftretenden Schwierigkeiten wurde diesfalls die im theoretischen Teil beschriebene Trennung der Produkte vorgenommen (vgl. auch unter e).

Bezüglich der Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei den anderen Alkylierungen vgl. die Tabellen 1, 3 und 4. Die Konstanten und Analysendaten der erstmalig dargestellten Produkte vgl. in Tabelle 6.

Tabelle 6. Konstanten und Analysendaten der erstmalig dargestellten *p*-Toluolsulfamide.

<i>p</i> -Toluolsulfamid	Formel	Molekulargewicht	Schmp. °C	Refraktion n_D^{20}	Schwefel	
					ber.	gef.
<i>N</i> -Methyläthyl ²⁰ ...	C ₁₀ H ₁₅ O ₂ NS	213,29	28	—	15,03	15,07
<i>N</i> - <i>n</i> -Propyläthyl ..	C ₁₂ H ₁₉ O ₂ NS	241,34	—	1,5195	13,28	13,40
<i>N</i> - <i>n</i> -Butyläthyl ...	C ₁₃ H ₂₁ O ₂ NS	255,37	—	1,5158	12,55	12,41
<i>N</i> - <i>n</i> -Octyläthyl....	C ₁₇ H ₂₉ O ₂ NS	311,47	—	1,5042	10,29	10,37
<i>N</i> -Di- <i>n</i> -butyl	C ₁₅ H ₂₅ O ₂ NS	283,42	—	1,5085	11,31	11,43
<i>N</i> -Di- <i>n</i> -dodecyl ...	C ₃₁ H ₅₇ O ₂ NS	507,83	43	—	6,31	6,26

c) Darstellung von *N*-Alkyl-*p*-toluolsulfaniliden mit *p*-Toluolsulfosäureestern ohne Isolierung des Sulfanilids vor der Alkylierung.

N-Methyl-*p*-toluolsulfanilid. 9,3 g Anilin (0,1 Mol) wurden mit 2 ccm Wasser und dann bei 32 bis 34° innerhalb 10 Min. unter Rühren mit 19 g *p*-Toluolsulfochlorid (0,1 Mol) und 76 ccm 10%iger NaOH (0,2 Mol) versetzt. Danach wurden bei 65° 18,6 g Methyl-*p*-toluolsulfonat (0,1 Mol) eingetragen und das Reaktionsgemisch 30 Min. bei 65° ausgerührt. Die Aufarbeitung des Produktes geschah wie bei den oben beschriebenen Alkylierungen. Ausbeute 24,8 g *N*-Methyl-*p*-toluolsulfanilid (95% d. Th.); Schmp. 93°.

Bezüglich der Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der weiteren analog durchgeführten Versuche siehe Tabelle 2. Bei der Octylierung wurde 20%ige Lauge eingesetzt.

d) Monoalkylierungen von *p*-Toluolsulfamid.

Beim Umsatz von 0,1 Mol *p*-Toluolsulfamid in 36 ccm 11,8%iger NaOH (0,1 Mol) mit 0,1 Mol Methyl-*p*-toluolsulfonat wurden zirka 40% Monomethyl-

²⁰ Erstmals kristallisiert erhalten.

sulfamid und 23% Dimethylsulfamid erhalten und der Rest des nicht umgesetzten Sulfamids größtenteils wiedergewonnen. Um eine weitgehende Monoalkylierung bei günstigem Umsatz zu erzielen, wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet:

N-Monomethyl-p-toluolsulfamid. Zur heiß gesättigten Lösung von 21,2 g wasserfreiem Natriumkarbonat (0,2 Mol) in 25 ccm Wasser wurden 19 g p-Toluolsulfamid (0,11 Mol) gegeben und bis zur vollständigen Lösung am Rückflußkühler gekocht, dann 18,6 g Methyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) zugesetzt, unter Rühren 2 Stdn. gekocht, erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und filtriert. Aus dem Filtrat konnten durch Ansäuern 1,4 g nicht umgesetztes Sulfamid (7,3% des Einsatzes) rückgewonnen werden. Zur Reindarstellung wurde das Reaktionsprodukt mit überschüssiger NaOH gekocht, vom ungelösten Dimethylsulfamid abfiltriert und das Filtrat mit HCl (1:1) angesäuert. Die so erhaltenen 13 g N-Monomethyl-p-toluolsulfamid (70,3% d. Th.) waren nahezu rein; Schmp. 77°. Es wurden 2,0 g N-Dimethyl-p-toluolsulfamid (10% d. Th.) vom Schmp. 86,5° als Nebenprodukt erhalten.

Die weiteren Monoalkylierungen wurden analog durchgeführt (vgl. Tabelle 5).

e) *Trennung von p-Toluolsulfamid und seinen N-Mono- und -Dialkyl- bzw. -arylderivaten.*

Es seien hierzu folgende Beispiele angeführt:

Trennung von festen Sulfamiden. 10 g eines Gemisches aus gleichen Teilen p-Toluolsulfamid, N-Monomethyl- und N-Dimethyl-p-toluolsulfamid wurden mit 50 ccm heiß gesättigter Natriumkarbonatlösung 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, erkalten gelassen, filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde angesäuert und das ausgeschiedene p-Toluolsulfamid abfiltriert und getrocknet. Es wog 3,21 g; Schmp. 136°.

Der obige Filtrerrückstand wurde mit 25 ccm 10%iger NaOH 30 Min. am siedenden Wasserbad unter Rühren erhitzt und nach dem Erkalten das ungelöste Dimethylsulfamid abfiltriert, gewaschen und getrocknet; 3,14 g; Schmp. 86°. Das Filtrat wurde angesäuert und das freigesetzte N-Monomethyl-p-toluolsulfamid ebenfalls filtriert, gewaschen und getrocknet; 3,27 g; Schmp. 77°.

Fielen die in dieser Weise isolierten Sulfamide nicht sofort schmelzpunktsrein an, so wurde das Erhitzen mit Sodalösung bzw. Natronlauge noch einmal wiederholt. Spätestens nach einer solchen zweiten Behandlung wurden alle untersuchten Sulfamide schmelzpunktsrein erhalten.

Trennung von flüssigen Sulfamiden. Methode I. 12 g rohes N-n-Propyläthyl-p-toluolsulfamid wurden mit 20 ccm 10%iger NaOH 30 Min. unter Rühren am Wasserbad erhitzt, erkalten gelassen und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde 5mal mit Lauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurden 11,20 g reines n-Propyläthylsulfamid gewonnen; n_D^{20} : 1,5195. Aus der alkalischen Lösung fiel nach dem Ansäuern kein N-Äthyl-p-toluolsulfamid aus.

Methode II. 12 g des gleichen N-n-Propyläthyl-p-toluolsulfamids wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst und unter Schütteln mit überschüssigem Natrium versetzt. Es trat Abscheidung der Natriumverbindung des N-Äthylsulfamids ein, die nach zirka 8 Stdn. Stehen 3 bis 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen wurde. Nach Abdampfen des

Äthers wurden diesfalls 11,27 g reines Propyläthylsulfamid erhalten; n_D^{20} : 1,5195. Nach Zersetzen des überschüssigen Natriums im Filtrerrückstand mit etwas Alkohol, Zugabe von Wasser und Mineralsäure konnte 0,4 g N-Äthyl-p-toluolsulfamid isoliert werden; Schmp. 66°.

Zusammenfassung.

Die Alkylierung von Sulfamiden mit Hilfe von Sulfosäureestern wurde studiert, um auf dem Wege über diese Verbindungen zu reinen primären und sekundären Aminen zu gelangen. Sowohl die Mono- und Dialkylierung von p-Toluolsulfamid als auch die Alkylierung des p-Toluolsulfanilids und des N-Äthyl-p-toluolsulfamids ließen sich in dieser Weise selbst bei hohen Alkylresten glatt mit sehr guten Ausbeuten durchführen. Zur Alkylierung des Sulfanilids wird ein vereinfachtes Verfahren beschrieben.

In diesem Zusammenhang wird weiterhin über eine günstige Methode zur Trennung von Sulfamiden und deren N-Mono- und N-Dialkyl- bzw. -arylprodukten berichtet.