

**4,4'-Dinitrodiphenyläther (2), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=NO<sub>2</sub>, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H [2]**

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und mit Blasenzähler verbundenem Gasableitungsrohr werden 1000 g 4,4'-Dinitrodiphenylcarbonat (Phosgenierungsprodukt, Fp = 140 °C [3]) aufgeschmolzen (Siliconölbad). Bei etwa 150 °C werden langsam 5 g Kaliumacetat eingerührt. Die Decarboxylierung (180–205 °C, Badtemperatur 190 bis 215 °C) ist nach 4–5 Std. beendet. Man läßt die Schmelze auf 150 °C abkühlen und tropft bei aufgesetztem Rückflußkübler langsam 580 g Toluol zu. Die Lösung wird heiß von ca. 8 g eines unlöslichen Rückstands filtriert. Nach dem Abkühlen kristallisiert 4,4'-Dinitrodiphenyläther aus, wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 749 g (88%), Fp = 144 °C. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen weitere 28 g gewinnen, Fp = 142 °C, Gesamtausbeute 91%. Umkristallisiertes Ausgangsmaterial liefert mehr als 93% Ausbeute.

Eingegangen am 5. September 1969 [Z 86]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

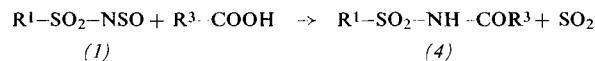
[\*] Dr. H. Witt, Prof. Dr. H. Holtschmidt und Dr. E. Müller  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
der Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] P. W. Bachmann u. B. W. Hammarén, US-Pat. 2319197 (18. Mai 1943), General Chemical Co.; Chem. Abstr. 37, 62807 (1943); A. Davis u. J. H. Golden, J. chem. Soc. (London) B 1968, 40.

[2] H. Witt, H. Holtschmidt u. E. Müller, DAS 1290148 (13. Mai 1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[3] Vgl. Th. K. Brotherton u. J. W. Lynn, US-Pat. 3256220 (14. Juni 1966), Union Carbide Corp.; Chem. Abstr. 65, 18498 G (1966); J. M. A. Hoeflake, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 36, 62 (1916); 40, 510, 513 (1921).

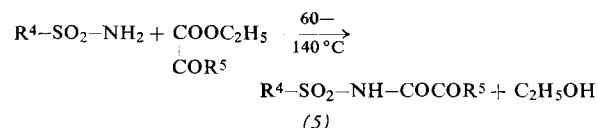
Aliphatische und aromatische N-Sulfinyl-sulfonamide (1) lassen sich mit aromatischen und aliphatischen Monocarbonsäuren unter Bildung von N-Sulfonylcabsonsäureimiden (4) umsetzen [2].



<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>3</sup></b>	<b>(4)</b>	
		Ausb. (%)	Fp (°C)
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	173 (Eisessig)
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84	115 (Benzol)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ClCH <sub>2</sub>	67	104 (Benzol)
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> CH	63	137 (Benzol)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sub>3</sub> C	61	92 (Benzol)

Die mitunter heftige Reaktion wird in der Schmelze oder in inerten Lösungsmitteln durchgeführt (Beispiele s. Tabelle). N-Sulfinyl-sulfonamide setzen sich mit Dicarbonsäuren unter Bildung disubstituierter Verbindungen um, z. B. N-Sulfinyl-m-nitrobenzolsulfonamid mit Adipinsäure (Ausbeute 82%; Fp = 252 °C).

Sulfonamide bilden mit Oxamidestern oder Oxalsäureestern in sehr hoher Ausbeute N-Sulfonyl- $\alpha$ -oxo-carbonsäureimide (5) [3,4].



<b>R<sup>4</sup></b>	<b>R<sup>5</sup></b>	<b>(5)</b>	
		Ausb. (%)	Fp (°C)
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NHCH <sub>3</sub>	100	245
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100	195
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NHCH <sub>3</sub>	100	156
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub>	96	247
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	230
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C—CONHCH <sub>2</sub> NH	100	208 (Wasser)
	CH <sub>3</sub>		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	87	95
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> NH	100	178
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =C—CONHCH <sub>2</sub> NH	100	217
	CH <sub>3</sub>		

Das Sulfonamid wird mit Alkalihydroxid in Alkoholen, vorzugsweise Methanol, unter Zusatz eines aromatischen Kohlenwasserstoffes umgesetzt, der bei höherer Temperatur als der Alkohol siedet. Nach Abdestillieren des Alkohols und eines Teils des aromatischen Kohlenwasserstoffs bei Normaldruck wird der Oxamidester oder der Oxalsäureester hinzugegeben und der Ansatz erwärmt (Beispiele s. Tabelle).

Aufgrund der stark sauren Eigenschaften verleihen die Verbindungen (3), (4) und (5) hochmolekularen organischen Produkten eine sehr gute Anfärbarkeit mit basischen Farbstoffen.

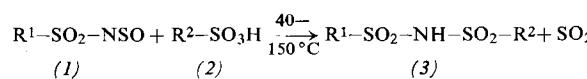
Eingegangen am 9. Juli 1969 [Z 64]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

**Synthese von Disulfonimiden, N-Sulfonylcabsonsäureimiden und N-Sulfonyl- $\alpha$ -oxo-carbonsäureimiden**

Von F. Bentz und G.-E. Nischk [\*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Ausgehend von N-Sulfinyl-sulfonamiden (1) und Sulfonsäuren (2) konnten wir Disulfonimide (3) in hervorragender Ausbeute darstellen [1] (Beispiele s. Tabelle).



<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>(3)</b>	
		Ausb. (%)	Fp (°C)
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	als Kaliumsalz isoliert
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	160
CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	116

Die N-Sulfinyl-sulfonamide (1) lassen sich durch Kochen der Sulfonamide mit überschüssigem Thionylchlorid meist ohne Lösungsmittel gewinnen. Für die Reaktion eignen sich aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren, z. B. Methan-, Chloräthan- oder Benzolsulfinsäure sowie ihre Substitutionsprodukte wie Toluol- und Chlorbenzolsulfinsäure.

Die Komponenten (1) und (2) werden normalerweise im Molverhältnis 1 : 1 in der Schmelze oder in Gegenwart von Lösungsmitteln umgesetzt. Als Lösungsmittel werden inerte, organische Lösungsmittel wie Toluol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol verwendet.

[\*] Dr. F. Bentz und Dr. G.-E. Nischk  
Farbenfabriken Bayer AG,  
Organisch-wissenschaftliches Laboratorium  
4047 Dormagen

- [1] F. Bentz u. G.-E. Nischk, DAS 1235300 (1967), Farbenfabriken Bayer AG.
- [2] F. Bentz u. G.-E. Nischk, DAS 1235302 (1967), Farbenfabriken Bayer AG.
- [3] Vgl. P. A. Petjunin u. V. P. Cernyek, Ž. org. Chim. 1966, 285.
- [4] F. Bentz, R. Braden u. G.-E. Nischk, DAS 1293741 (1969), Farbenfabriken Bayer AG.