

HEINRICH HELLMANN und GÜNTER OPITZ

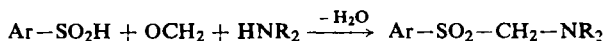
Beiträge zum Mechanismus der Aminomethylierungsreaktion VI¹⁻⁴⁾
SULFINSÄUREN IN DER AMINOALKYLIERUNGSREAKTION

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 9. Oktober 1956)

Sulfinsäuren können mit Formaldehyd und einfachen Dialkylaminen nicht aminomethyliert werden, wohl aber mit Piperazin und Piperazin-Derivaten, welche an einem Stickstoffatom einen elektronenanziehenden Rest tragen. Die Befunde werden elektronentheoretisch gedeutet.

An Schwefelverbindungen wurden bisher erfolgreich H₂S, Mercaptane, Thiophenole sowie NaHSO₃ und Sulfoxylsäure als H-acide Komponenten in die Aminoalkylierungsreaktion eingesetzt. Uns interessierte die Frage, ob Arylsulfinsäuren, insbesondere für die Aminomethylierungsreaktion



brauchbar sind, nach welcher α -Amino-sulfone entstehen sollten.

Diese von E. v. MEYER⁵⁾ entdeckte Stoffklasse wurde von H. BREDERECK und E. BÄDER⁶⁾ näher untersucht. Durch Umsetzung der Hydroxymethyl-Derivate von arom. und aliph. Sulfinsäuren mit NH₃, prim. Alkyl- und Aryl-aminen sowie mit Alkyl-arylaminen (außerdem mit Hydrazin und Harnstoff) erhielten sie α -Amino-sulfone, mit *sek. aliph. Aminen* dagegen unter Abspaltung von Formaldehyd stets die sulfinsäuren Salze der Amine.

Später wurde gefunden, daß man die α -Amino-sulfone einfacher erhält, wenn man an Stelle von Hydroxymethyl-sulfonen von den Sulfinsäuren und Formaldehyd ausgeht⁷⁾.

Hydroxymethyl-sulfone zerfallen wie die Hydroxymethyl-blausäure leicht in Sulfinsäure und Formaldehyd. Die ungewöhnlich starke Positivierung eines Substituenten in α -Stellung, die auch die Umwandlung der Hydroxymethyl-sulfone in Chlormethyl-sulfone mit SOCl₂ und diejenige der Halogenmethyl-sulfone durch Laugen oder K-Acetat in Hydroxymethyl- bzw. Acetoxymethyl-sulfone verhindert, geht besonders aus der Reaktion von α -Brom-sulfonen mit Phenylmagnesiumbromid hervor, bei der Brombenzol erhalten wird, nicht aber das α -Phenyl-sulfon.

Aus diesem Grund ist anzunehmen, daß die α -Amino-sulfone nicht über die Hydroxymethyl-sulfone entstehen, die jenen C-Hydroxymethyl-Verbindungen entsprechen, die weder Wasser abspalten noch ein resonanzstabilisiertes Carbenium-Ion bilden können⁸⁾. Es dürfte sich vielmehr um eine Aminomethylierungsreaktion nach

1) I. Mitteil.: H. HELLMANN und G. OPITZ, Angew. Chem. **68**, 265 [1956].

2) II. Mitteil.: H. HELLMANN und G. OPITZ, Chem. Ber. **89**, 81 [1956].

3) III. Mitteil.: H. HELLMANN und G. OPITZ, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

4) IV. Mitteil.: H. HELLMANN und G. OPITZ, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

5) J. prakt. Chem. **63**, 167 [1901].

6) Chem. Ber. **87**, 129 [1954].

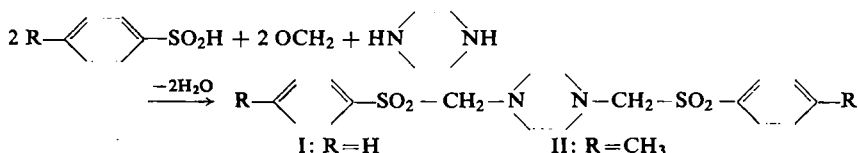
7) E. BÄDER und H. D. HERMANN, Chem. Ber. **88**, 41 [1955].

8) H. HELLMANN, Angew. Chem. **65**, 473 [1953].

Art der Mannich-Reaktion handeln, bei der die Sulfinsäure als H-acide Komponente aufzufassen ist.

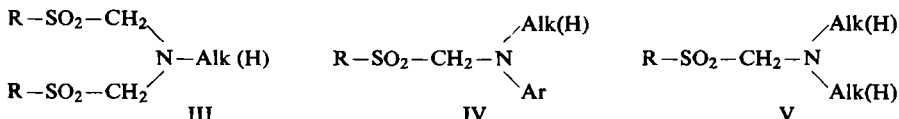
Wenn dem so ist, dann sollte eigentlich mit Formaldehyd und *sek.* aliphat. Aminen ein glatter und eindeutiger Reaktionsverlauf erzielt werden können. Daher wurde versucht, unter verschiedenen Bedingungen Benzolsulfinsäure mit Formaldehyd und Piperidin bzw. Dicyclohexylamin zu aminomethylieren. Wider Erwarten schlugen die Versuche fehl. Auch mit *N*-Methoxymethyl-piperidin²⁾, piperidinomethan-sulfonsaurem Na oder *N*-Hydroxymethyl-phthalimid konnte kein α -Amino-sulfon erhalten werden. Es wurde vielmehr der Befund von BREDERECK und BÄDER⁶⁾ bestätigt, daß lediglich das sulfinsäure Salz des Amins entsteht. Auch die Hoffnung, mit den cyclischen Aminocarbonolen Cotarnin und Hydrastinin an Stelle von Formaldehyd und Dialkylamin besonders schwerlösliche Produkte zu erhalten, wurde nicht erfüllt; es trat keine Kondensation ein.

Umso überraschender war nach diesem merkwürdigen Verhalten der Dialkylamine der Befund, daß die Kondensationsprodukte I und II mit Piperazin als Amin-Komponente auffällig glatt erhalten werden konnten.

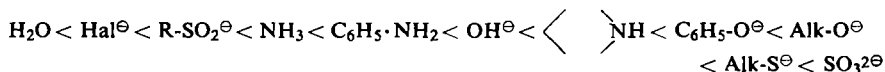


Dieses Ergebnis gab die Veranlassung, unter Zusammenfassung aller bisherigen Erfahrungen in dieser Stoffklasse die folgende Arbeitshypothese zu entwickeln:

Die Experimente lehren, daß Verbindungen vom Typus III und IV gebildet werden, Verbindungen vom Typus V jedoch nicht.



Nach J.F. BUNNETT und R.E. ZAHLER⁹⁾ besitzen Sulfinat-Anionen ein höheres nucleophiles Potential als Halogen-Anionen, jedoch ein geringeres als Ammoniak und Hydroxyl-Anionen, wie aus nachstehender Reihe ersichtlich:

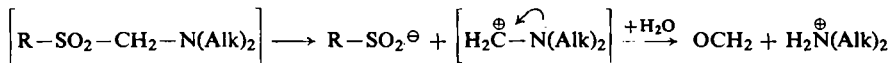


Sulfinat-Anionen sind also nur sehr schwach nucleophil. Verbindungen vom Typus V stehen demnach zwischen den α -Halogen-aminen, die nur als Immonium-halogenide bekannt sind¹⁰⁾, und den gerade eben in covalenter Form existenzfähigen *N*-Hydroxymethyl-aminen. Man muß daher bei ihnen damit rechnen, daß sie sehr labil sind, oder

⁹⁾ Chem. Reviews **49**, 273 [1951]; vgl. E.H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds III A, S. 57 [1954], Elsevier Publish. Comp. N. Y.

¹⁰⁾ H. BÖHME und E. MUNDLOS, Angew. Chem. **68**, 224 [1956].

daß keine covalente Bindung zwischen Sulfinat-Anionen und Dialkylaminomethyl-(carbenium-immonium)-Ionen zustande kommt; denn bei einem hypothetischen α -Dialkylamino-sulfon wird durch den induktiven Effekt der Sulfonyl-Gruppe das Elektronenpaar am N-Atom so stark angezogen, daß Zerfall erfolgt, welcher durch das niedrige nucleophile Potential der Sulfinat-Ionen begünstigt wird:

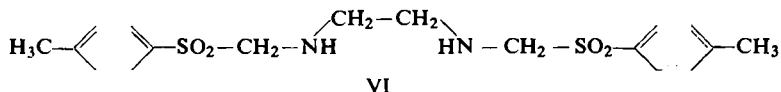


Bei den bekannten Verbindungen vom Typus IV tritt diese Spaltung nicht ein, weil eine elektronenabstoßende Alkyl-Gruppe durch eine elektronenanziehende Aryl-Gruppe ersetzt ist. Dadurch wird das Elektronenpaar am N-Atom auch in anderer Richtung beansprucht; es gibt dem induktiven Sog der SO_2 -Gruppe nicht so sehr nach, daß Dissoziation stattfindet. Je basischer also ein sek. Amin ist, desto leichter wird sein *N*-Sulfonylmethyl-Derivat zerfallen.

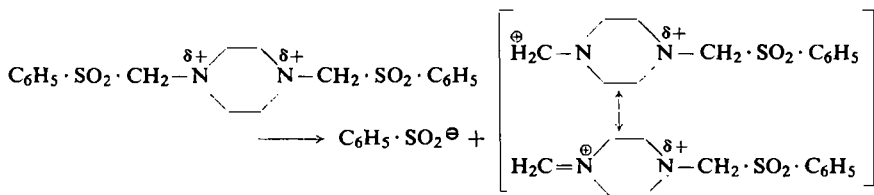
Ähnliche Gründe dürften bewirken, daß prim. aliphat. Amine niemals den Verbindungstypus V, sondern stets den Typus III bilden. In diesen Substanzen wird das Elektronenpaar am N-Atom von beiden SO_2 -Gruppen angezogen, so daß die Stoffe stabil sind. Wie gewaltig dieser Elektronenzug ist, geht schon aus der Basizitätsverminderung hervor. α -Amino-sulfone werden vielfach mit Säuren gefällt, gehen dabei aber nicht in Ammoniumsalze über; d.h. die Basizität des Stickstoffatoms ist ausgelöscht.

Der Typus V wird erst dann leidlich stabil, wenn die Wasserstoffatome bzw. die Alkylreste am Stickstoff durch einen aromatischen Rest ersetzt sind (Typus IV) oder wenn ein besonders schwach basisches Amin wie Phenylhydrazin oder Harnstoff gebunden ist.

Ausnahmen von dieser Regel sind die von BREDERECK ⁶⁾ erhaltene Verbindung VI sowie die oben erwähnten, mit Piperazin gebildeten Disulfone I und II.

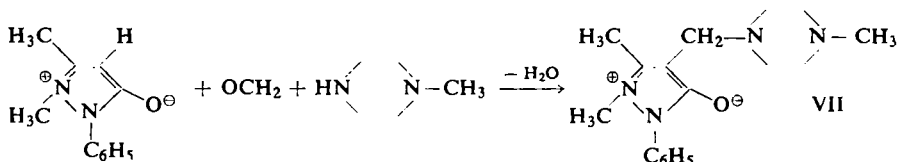


Durch den Feldeffekt der SO_2 -Gruppen sind beide N-Atome positiviert. Würde nun Spaltung eintreten, so müßte ein Kation mit einer zusätzlichen positiven Teilladung am N-Atom der unversehrten Molekelhälfte entstehen.



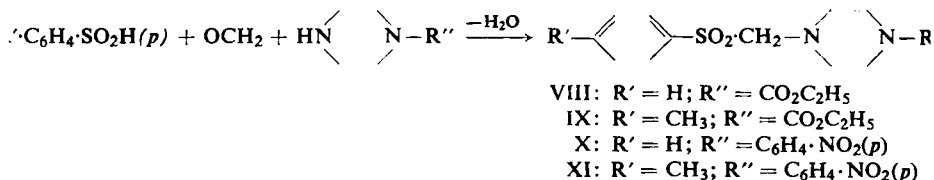
Man kann sich vorstellen, daß diese Spaltung wegen der ungünstigen Ladungsverhältnisse unterbleibt.

Zur Stützung dieser Hypothese wurde an Stelle von Piperazin 1-Methyl-piperazin als Amin-Komponente eingesetzt. Trotz Variation der Versuchsbedingungen konnte kein α -Amino-sulfon gefaßt werden, dagegen trat heftiger Geruch nach Formaldehyd auf. Die hypothetischen Kondensationsprodukte würden dem Typus V angehören, der normalerweise nicht gebildet wird. Daß 1-Methyl-piperazin aber grundsätzlich in Mannich-Reaktionen als Amin-Komponente fungieren kann, wurde durch seine glatte Kondensation mit Antipyrin und Formaldehyd gezeigt.



Die Mannich-Base VII wurde in guter Ausbeute erhalten. Inzwischen sind weitere Beispiele für Aminomethylierungsreaktionen mit 1-Methyl-piperazin als Amin-Komponente bekannt geworden¹¹⁾. Nach den aufgestellten Regeln müssen andererseits Piperazin-Derivate, welche an einem Stickstoffatom einen elektronensaugenden Rest enthalten, zur Kondensation mit Formaldehyd und Sulfinsäuren geeignet sein. Die Darstellung derartiger Amine stößt auf große Schwierigkeiten. Es wurden 1-Carbäthoxy-piperazin und 1-*p*-Nitrophenyl-piperazin zur Prüfung des Postulats eingesetzt.

Sie ließen sich glatt mit Benzolsulfinsäure bzw. *p*-Toluolsulfinsäure und Formaldehyd umsetzen.

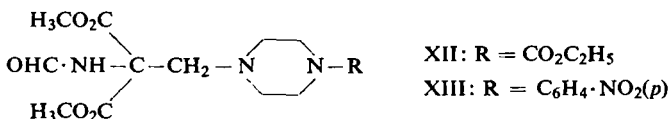


Die Kondensationsprodukte VIII und IX wurden im Gegensatz zu allen anderen α -Amino-sulfonen schnell von kaltem Wasser aufgenommen. Es handelt sich um eine scheinbare Löslichkeit, welche damit zu erklären ist, daß sofort Hydrolyse zu Formaldehyd und dem in Wasser leicht löslichen arylsulfinsäuren 1-Carbäthoxy-piperazin eintritt. Diese Reaktion zeigt an, daß bei diesen Kondensationsprodukten die Stabilitätsgrenze der α -Amino-sulfone erreicht ist. Das Fehlschlagen aller Versuche, Sulfinsäuren mit Formaldehyd und einfachen Dialkylaminen zu aminomethylieren, wird auf diese Weise verständlich.

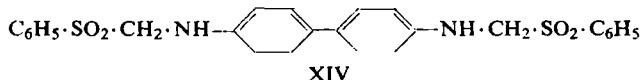
Da 1-Carbäthoxy-piperazin und 1-*p*-Nitrophenyl-piperazin als Amin-Komponenten noch nicht in die Mannich-Reaktion eingesetzt worden sind, wurden beide Amine mit Formaldehyd und Formamino-malonsäure-dimethylester als vielfach bewährtem

¹¹⁾ J. CYMERMAN-CRAIG und R. J. HARRISON, Austral. J. Chem. 8, 378 [1955].

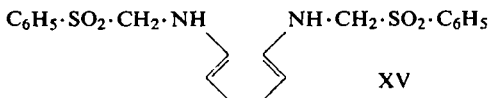
Kondensationspartner kondensiert. Dabei wurden die Mannich-Basen XII und XIII erhalten.



Wie zu erwarten, wurde aus Benzolsulfinsäure, Formaldehyd und Benzidin das Kondensationsprodukt XIV gebildet.



Die entsprechende Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin als Amin-Komponente führte zu einer grünlichen Substanz, die sich rasch dunkler färbte. Derartige Zersetzungen wurden auch von BREDERECK⁶⁾ bei ähnlichen α -Amino-sulfonen beobachtet. Die Analyse läßt vermuten, daß unreines XV vorliegt.



Die Verbindungen I, XIV und XV sind nach freundlicherweise von Herrn Prof. H. BREDERECK durchgeführten Untersuchungen als Polymerisationsstartmittel wirksam.

Herrn Prof. H. BREDERECK danken wir für sein freundliches Entgegenkommen bestens. G. OPITZ dankt Herrn Prof. G. WITTIG herzlich für persönliche Förderung und der STUDIENSTIFTUNG DES DEUTSCHEN VOLKES für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *1,4-Bis-[benzolsulfonyl-methyl]-piperazin (I)*: Die Lösung von 5.68 g (0.04 Mol) *Benzolsulfinsäure* in 5ccm Methanol wurde unter Kühlung mit dem Gemisch aus 1.72 g (0.02 Mol) *Piperazin* und 3.0ccm (0.04 Mol) 36-proz. *Formalin* versetzt. Nach 1 Stde. bei 0° wurden durch Absaugen, Waschen mit Methanol und Trocknen 4.65 g (59% d.Th.) Kristalle vom Schmp. 164–167° gewonnen. Nach Umkrist. aus Methanol 2.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 172–173°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (394.5) Ber. C 54.80 H 5.62 N 7.10 S 16.25
Gef. C 54.65 H 5.68 N 7.29 S 16.10

Die wäßr. Suspension des in kaltem Wasser schwer löslichen Stoffes zeigt pH 4.5–5.0. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Lösung ein, wobei hydrolytisch Formaldehyd abgespalten wird.

2. *1,4-Bis-[p-toluolsulfonyl-methyl]-piperazin (II)*: 6.24 g (0.04 Mol) *p-Toluolsulfinsäure* wurden, wie unter 1. beschrieben, umgesetzt, wobei 4.10 g (48.6% d.Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 182° gewonnen wurden. Nach Umkrist. aus Methanol Schmp. 191.5° (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (422.5) Ber. C 56.84 H 6.21 O 15.15 N 6.63 S 15.17
Gef. C 56.49 H 6.34 O 15.00 N 6.62 S 14.87

3. *1-Methyl-4-[antipyril-(4)-methyl]-piperazin (VII)*: Die Lösung von 3.76 g (0.02 Mol) *Antipyrin* in 12.5 ccm (0.025 Mol) 2*n* HCl wurde unter Rühren bei Raumtemp. mit dem unter Kühlung hergestellten Gemisch aus 1.52 ccm (0.02 Mol) 36-proz. *Formalin* und 2.00 g (0.02 Mol) *1-Methyl-piperazin* tropfenweise versetzt. Nach 2½ stdg. Rühren wurden weitere 7.5 ccm (0.015 Mol) 2*n* HCl zugefügt. Die klare Lösung vom p_{H} 3 wurde 3 Stdn. weitergerührt und dann über Nacht stehengelassen. Nach Ausschütteln mit Chloroform (Extrakt 1) wurde die wäßr. Phase mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht. Die entstandene Trübung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt (Extrakt 2). Der mit K_2CO_3 getrocknete Extrakt 1 lieferte nach dem Abdestillieren des Chloroforms 0.58 g 4,4'-*Methylen-di-antipyrin*, Schmp. und Misch-Schmp. 176–177°. Extrakt 2 hinterließ nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. ein zähes Öl, das beim Auskochen mit Petroläther 4.03 g (67.7% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 106–107° lieferte. Das Produkt wurde mehrmals mit Hexan ausgekocht. Die Auszüge ergaben beim Abkühlen auf 0° 3.0 g farblose Kristalle vom Schmp. 109°. Zur weiteren Reinigung wurde die salzsauer gemachte Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, die wäßr. Phase mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform extrahiert. Der letzte Chloroformauszug lieferte Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 110.5° schmolzen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{ON}_4$ (300.4) Ber. C 67.93 H 8.05 N 18.65 Gef. C 67.60 H 7.83 N 18.45

0.2518 g wurden mit einem Überschuß an 0.1*n* HCl versetzt und dann mit 0.1*n* NaOH (Methylrot) zurücktitriert. Ber. 8.38 ccm 0.1*n* HCl. Gef. 8.4 ± 0.1 ccm 0.1*n* HCl

4. *1-Carbäthoxy-4-[benzolsulfonyl-methyl]-piperazin (VIII)*: Die Lösung von 1.58 g (0.01 Mol) *1-Carbäthoxy-piperazin* in 5 ccm Äthanol wurde unter Kühlung mit 0.76 ccm (0.01 Mol) 36-proz. *Formalin* versetzt, dann bei Raumtemp. unter Umschütteln zu der Lösung von 1.42 g (0.01 Mol) *Benzolsulfinsäure* in 10 ccm Äthanol gefügt. Beim p_{H} 4–5 schieden sich nach 30 Min. Kristalle ab, die nach 3 Tagen bei 0° abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet wurden: 1.31 g (42.0% d. Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 102–103°. Beim Umkrist. aus Benzol/Petroläther stieg der Schmp. nicht.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (312.4) Ber. C 53.82 H 6.45 N 8.97 Gef. C 53.82 H 6.81 N 8.99

5. *1-Carbäthoxy-4-[p-toluolsulfonyl-methyl]-piperazin (IX)*: 1.58 g (0.01 Mol) *1-Carbäthoxy-piperazin* wurden mit 0.76 ccm (0.01 Mol) 36-proz. *Formalin* und 1.56 g (0.01 Mol) *p-Toluolsulfinsäure* in Methanol analog 4. umgesetzt. Nach 3 Tagen bei 0° hatten sich 1.06 g (32.5% d. Th.) langer farbloser Prismen vom Schmp. 100–101° abgeschieden. Das Produkt gab mit *p-toluolsulfinsaurem 1-Carbäthoxy-piperazin* vom Schmp. 102–103° eine Depression (80–95°).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (326.4) Ber. C 55.19 H 6.79 N 8.58 S 9.82 Gef. C 54.99 H 6.90 N 8.77 S 10.19

6. *1-p-Nitrophenyl-4-[benzolsulfonyl-methyl]-piperazin (X)*: 1.04 g (0.005 Mol) *1-p-Nitrophenyl-piperazin* wurden in 50 ccm Methanol bei 40° teilweise gelöst. Beim Versetzen mit 0.38 ccm (0.005 Mol) 36-proz. *Formalin* entstand ein gelber Niederschlag. Dieses Gemisch wurde zu der Lösung von 0.71 g (0.005 Mol) *Benzolsulfinsäure* in 5 ccm Methanol gefügt. Nach 3 Tagen wurde der ausgefallene Niederschlag von der Mutterlauge abfiltriert und mit Methanol gewaschen: 1.00 g (55.5% d. Th.) gelber Kristalle, welche nach Umkrist. aus Benzol/Petroläther bei 158–159° unter Zers. und Dunkelbraunfärbung schmolzen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ (361.4) Ber. C 56.49 H 5.30 N 11.63 Gef. C 56.93 H 5.53 N 11.30

7. *1-p-Nitrophenyl-4-[p-toluolsulfonyl-methyl]-piperazin (XI)*: Darstellung wie 6. ergab 77% d. Th. gelber Kristalle vom Schmp. 178° (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ (375.4) Ber. C 57.58 H 5.64 O 17.05 N 11.20 S 8.54
Gef. C 57.46 H 5.75 O 16.88 N 11.29 S 8.33

8. *1-Carbäthoxy-4-[β,β-bis-carbomethoxy-β-formamino-äthyl]-piperazin (XII)*: 0.87 g (0.005 Mol) *Formamino-malonsäure-dimethylester* wurden mit 0.79 g (0.005 Mol) *1-Carbäthoxy-piperazin* und 0.38 ccm (0.005 Mol) 36-proz. *Formalin* vermischt, wobei unter Erwärmung fast völlige Lösung eintrat. Nach 3 Tagen erstarrte das Gemisch beim Anreiben zu einer festen farblosen Masse, aus welcher nach Behandeln mit Methanol 1 g (58.1 % d.Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 92° erhalten wurden. Nach Umkrist. aus Petroläther Schmp. 93–94°.

$C_{14}H_{23}O_7N_3$ (345.4) Ber. C 48.69 H 6.71 N 12.17 Gef. C 48.73 H 6.43 N 11.90

9. *1-p-Nitrophenyl-4-[β,β-bis-carbomethoxy-β-formamino-äthyl]-piperazin (XIII)*: 0.875 g (0.005 Mol) *Formamino-malonsäure-dimethylester* wurden unter Zugabe von 1.5 ccm (0.003 Mol) 2*n* HCl in 5 ccm Methanol gelöst, bei Raumtemp. mit dem bei 50° hergestellten Gemisch aus 1.04 g (0.005 Mol) *1-p-Nitrophenyl-piperazin*, 45 ccm Methanol und 0.38 ccm (0.005 Mol) 36-proz. *Formalin* versetzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. wurde das Gemisch mit $NaHCO_3$ versetzt und i. Vak. eingedampft, der Rückstand unter Eiskühlung mit 2*n* Na_2CO_3 alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Extrakt hinterließ nach Trocknen mit K_2CO_3 und Abdestillieren i. Vak. 1.70 g (86.3 % d.Th.) gelber Kristalle vom Schmp. 155–157° (bei 145° Sintern). Zur Entfernung nicht-basischer Verunreinigungen wurde in 2*n* HCl gelöst, mit Chloroform extrahiert, die wäßr. Phase unter Eiskühlung mit NaOH alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform ausgezogen. Der Rückstand dieses Extraktes lieferte gelbe Kristalle, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 176–177° (Zers. unter Orangefärbung) schmolzen.

$C_{17}H_{22}O_7N_4$ (394.4) Ber. C 51.77 H 5.62 N 14.21 Gef. C 52.12 H 5.75 N 14.16

10. *N,N'-Bis-[benzolsulfonyl-methyl]-benzidin (XIV)*: Die Lösung von 1.84 g (0.01 Mol) *Benzidin* in 10 ccm Methanol wurde unter Eiskühlung mit 1.5 ccm (0.02 Mol) 36-proz. *Formalin* versetzt und dann unter Umschütteln zu der Lösung von 2.84 g (0.02 Mol) *Benzolsulfinsäure* in 10 ccm Methanol gefügt. Aus dem Gemisch schieden sich sehr rasch farblose Kristalle aus, die bei 0° abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet wurden: 3.8 g (77.1 % d.Th.) vom Schmp. 163–164°.

$C_{26}H_{24}O_4N_2S_2$ (492.6) Ber. C 63.39 H 4.91 N 5.68 S 13.02

Gef. C 63.19 H 5.27 N 5.64 S 12.84

11. *N,N'-Bis-[benzolsulfonyl-methyl]-o-phenylendiamin (XV)*: Die Lösung von 1.08 g (0.01 Mol) *o-Phenylendiamin* in 15 ccm Methanol wurde mit 1.5 ccm (0.02 Mol) 36-proz. *Formalin* unter Eiskühlung versetzt und unter Umschütteln zu einer Lösung von 2.84 g (0.02 Mol) *Benzolsulfinsäure* in 10 ccm Methanol gegeben. Nach einigen Min. schieden sich hellgrüne Kristalle ab, die nach Abkühlen auf 0° abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet wurden: 1.2 g (24 % d.Th.) vom Schmp. 151–152°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol olivgrüne Kristalle vom Schmp. 154°, Misch-Schmp. mit benzolsulfinsäurem *o*-Phenylendiamin 134°. Die Analyse des wenig stabilen Produktes deutet auf das Vorliegen von unreinem Kondensationsprodukt hin.

$C_{20}H_{20}O_4N_2S_2$ (416.5) Ber. C 57.67 H 4.84 N 6.73 S 15.39

Gef. C 58.31 H 5.04 N 6.17 S 14.34

12. Zu Vergleichszwecken wurden folgende bisher nicht beschriebenen Salze durch Vereiningen der Komponenten in absol. alkohol. bzw. äther.-alkohol. Lösung dargestellt: *Benzolsulfinsaures Piperidin* (Schmp. 55–58°), *N-Methyl-piperazin* (Schmp. 120°), *1-p-Nitrophenyl-piperazin* (Schmp. 184–185°), *o-Phenylendiamin* (Schmp. 146–148°) und ferner *p-toluolsulfinsaures 1-p-Nitrophenyl-piperazin* (Zers. bei 220° nach vorher. Sintern) und *1-Carbäthoxy-piperazin* (Schmp. 102–103°).