

HERMANN STETTER und HANS HANSMANN

**HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON
TRIARYLSULFONYL-AMINEN**

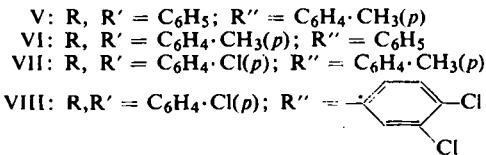
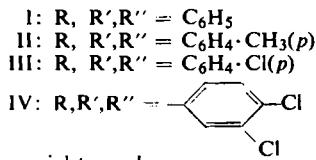
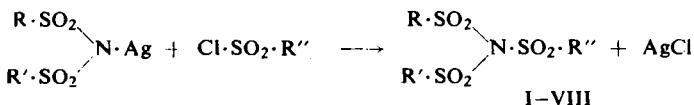
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München und dem
Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 31. August 1957)

- Durch Kondensation der Silbersalze von Diarylsulfonyl-aminen mit Sulfosäurechloriden wurden die bisher noch nicht bekannten tertiären Sulfonamide vom Typ $(R \cdot SO_2)_3 N$ erhalten. Die Eigenschaften dieser Verbindungen werden beschrieben.

Bei den Carbonsäuren ist die Verbindungsklasse der Triacylamide schon seit langem bekannt. Auf Grund ihrer hohen Reaktionsfähigkeit sind Verbindungen dieses Typs ausgezeichnete Acylierungsmittel¹⁾. Entsprechende tertiäre Amide in der Sulfosäurerreihe sind unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben^{1a)}.

Die Herstellung solcher tertiären Sulfonamide konnte in der vorliegenden Arbeit durch Kondensation der Silbersalze von Diarylsulfonyl-aminen (Diarylsulfimiden) mit Sulfosäurechloriden nach dem Schema



erreicht werden.

Die besten Ausbeuten wurden bei der direkten Einwirkung der Reaktionskomponenten in der Schmelze erreicht. Bei Verwendung von indifferenten Lösungsmitteln verläuft die Umsetzung meist unvollständig. Ebenso konnte bei Anwendung der Alkalisalze nur eine geringe Ausbeute erhalten werden.

Unter Anwendung der Silbersalze von Di-benzolsulfonyl-amin, Di-p-toluolsulfonyl-amin, Di-4-chlorbenzolsulfonyl-amin und Di-3,4-dichlorbenzolsulfonyl-amin wurden eine Reihe von tertiären Amiden des neuen Typs mit gleichen und verschiedenen Sulfosäureresten in Ausbeuten von 25–66 % hergestellt (I–VIII).

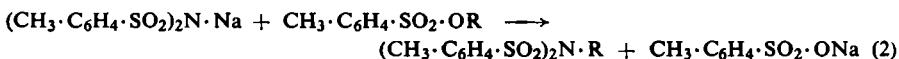
Diese Verbindungen sind gut kristallisiert und in der Kälte recht stabil gegenüber Wasser und Alkohol. Erst beim Erhitzen in alkoholischer oder wäßrig alkoholischer

¹⁾ N.W. SMIRNOWA, A.P. SKOLDINOW und K.A. KOTSCHECHKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **84**, 737 [1952]; C. 1952, 7635.

^{1a)} Die von E.v. MEYER, J. prakt. Chem. **63**, 173 [1901], als II bezeichnete Verbindung ist mit der in dieser Arbeit dargestellten Verbindung II nicht identisch.

Lösung tritt Rückspaltung zu den Diarylsulfonyl-aminen ein. Hierbei zeigt sich eine wesentlich leichtere Verseifbarkeit der halogenhaltigen Amide.

Am Beispiel des Tri-*p*-toluolsulfonyl-amins (II) wurde die Reaktion mit Alkoholaten und Aminen näher untersucht. Bei Verwendung von Natriummethylat und Natriumäthylat konnte neben freiem Di-*p*-toluolsulfonyl-amin Di-*p*-toluolsulfonyl-methyl- bzw. -äthylamin isoliert werden. Die Entstehung der letzteren Verbindungen dürfte folgendem Formelschema entsprechen.

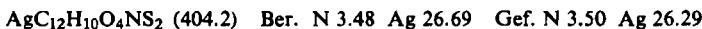


Als Beispiel für die Einwirkung eines Amins wurde die Reaktion mit Piperidin in Benzol-Lösung untersucht. Hierbei entsteht, wie zu erwarten, *N-p*-Toluolsulfonylpiperidin und Di-*p*-toluolsulfonyl-amin.

Den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Di-benzolsulfonyl-amin-silber: Zu der Lösung von 74 g *Di-benzolsulfonyl-amin*²⁾ in 1200 ccm dest. Wasser gibt man in der Siedehitze unter Rühren eine Lösung von 46 g *Silbernitrat* in 300 ccm dest. Wasser. Die klare Lösung wird hierauf unter Rühren auf ca. 900 ccm eingeengt und unter weiterem Rühren erkalten gelassen. Nach dem Aufbewahren im Eisschrank über Nacht saugt man das Silbersalz ab und wäscht mit sehr wenig eiskaltem dest. Wasser nach. Nach dem Trocknen über P₂O₅ i. Vak. unter Lichtausschluß erhält man 100 g reines Silbersalz.



Di-p-toluolsulfonyl-amin-silber: 20 g *Di-p-toluolsulfonyl-amin*²⁾ in 1800 ccm dest. Wasser werden wie oben mit 11.5 g *Silbernitrat* in 100 ccm gefällt und entsprechend aufgearbeitet. Ausb. 95 % d. Th.



Di-p-chlorbenzolsulfonyl-amin-silber: 20 g *Di-p-chlorbenzolsulfonyl-amin*³⁾ werden in 1000 ccm dest. Wasser mit 10.2 g *Silbernitrat* in 150 ccm dest. Wasser wie oben umgesetzt. Hier erübrigts sich das Einengen der Lösung. Man erhält bei der Aufarbeitung 24.3 g reines Silbersalz.



Di-3,4-dichlorbenzolsulfonyl-amin-silber: 20 g *Di-3,4-dichlorbenzolsulfonyl-amin*⁴⁾ in 1000 ccm dest. Wasser werden wie oben mit 9.5 g *Silbernitrat* in 150 ccm dest. Wasser umgesetzt. Auch hier erübrigts sich das Einengen der Lösung. Man erhält nach der Aufarbeitung 23.6 g reines Silbersalz.

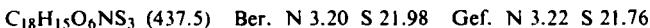


²⁾ FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, Höchst a. M., Dtsch. Reichs-Pat. 125 390 [1900]; C. 1901 II, 1185.

³⁾ F. RUNGE, H. J. ENGELBRECHT und G. PREUSER, Chem. Ber. 86, 1573 [1953].

⁴⁾ DEUTSCHE HYDRIERWERKE A. G., Franz.Pat. 873 316 [1941]; C. 1942 II, 2219.

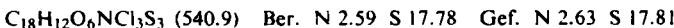
Tri-benzolsulfonyl-amin (I): 15 g *Di-benzolsulfonyl-amin-silber* werden mit 13.2 g *Benzolsulfonsäurechlorid* (100 % Überschuß) in einem 100-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer im Ölbad unter Wasserstrahl-Vak. innerhalb einer halben Stunde auf 175° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Man beläßt 15 Min. bei dieser Temperatur und röhrt noch 1/2 Stde. bei 160°. Dann läßt man unter Rühren erkalten. Der Kolbeninhalt wird mit 50 ccm absol. Benzol unter Rückfluß erhitzt und auf einer erwärmten Glasfritte abgesaugt. Nach dem Mörsern des Rückstandes wiederholt man die Operation mit 25 ccm Benzol und wäscht mit wenig heißem Benzol nach. Die Filtrate werden mit Tierkohle entfärbt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zerkleinert, in 75 ccm eiskaltem Ligroin und darauf in 100 ccm eiskaltem Methanol aufgeschlämmt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wird unter Kohlezusatz aus Benzol/Ligroin (1:2) umkristallisiert. Zur Analyse wird nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 9.3 g (61 % d. Th.), Schmp. 183.5°. Schwer löslich in Eisessig, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Toluol.



Tri-p-toluolsulfonyl-amin (II): 10 g *Di-p-toluolsulfonyl-amin-silber* und 8.9 g *p-Toluolsulfonsäurechlorid* werden gemischt und wie oben, aber ohne Vak., 4 Stdn. auf 170–175° erhitzt. Zur Abtrennung des Silberchlorids wird zweimal mit 50 ccm siedendem Chlorbenzol extrahiert. Die nach dem Stehenlassen im Eisschrank aus den Filtraten abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird aus wenig Benzol umkristallisiert. Die vereinigten Kristalle werden mit wenig eiskaltem Methanol behandelt und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird aus Chlorbenzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausb. 7.5 g (66 % d. Th.), Schmp. 230°. Unlöslich in Wasser, Methanol, Ligroin, wenig löslich in Äther, Kohlenstofftetrachlorid, Aceton und Eisessig, löslich in Benzol, Toluol und Chlorbenzol, leicht löslich in Chloroform.

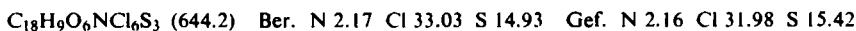


Tri-p-chlorbenzolsulfonyl-amin (III): 15 g *Di-p-chlorbenzolsulfonyl-amin-silber* werden mit 8.0 g *p-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid* gemischt und unter Zusatz von 20 ccm absol. Benzol wie oben innerhalb einer Stunde auf 150° (Badtemperatur) erhitzt, wobei das Benzol abdestilliert. Man hält die Schmelze dann unter Rütteln auf 150–160°. Das Reaktionsprodukt wird mit 100 ccm siedendem Benzol extrahiert, der Rückstand zerkleinert und erneut mit 100 ccm siedendem Benzol extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden nach der Behandlung mit Tierkohle bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach dem Abtrennen der Kristalle erhält man aus der Mutterlauge auf Zusatz von Ligroin noch eine zweite Kristallisation. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Xylool/Ligroin (2:1) und Behandlung der Kristalle mit eiskaltem Methanol. Ausb. 10.8 g (63 % d. Th.), Schmp. 174°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und Xylool, löslich in Eisessig und Chlorbenzol, leicht löslich in Benzol.

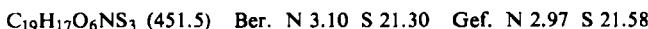


Tri-3,4-dichlorbenzolsulfonyl-amin (IV): 10 g *Di-3,4-dichlorbenzolsulfonyl-amin-silber* werden mit 6.8 g *3,4-Dichlorbenzolsulfonsäurechlorid* gut gemischt und wie oben 24 Stdn. unter Lichtausschluß bei 140–145° gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zweimal mit je 50 ccm Benzol heiß extrahiert. Nach dem Einengen der Filtrate i. Vak. wird der trockene Rückstand mit 75 ccm eiskaltem Methanol aufgeschlämmt, filtriert und mit weiteren 25 ccm Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen über P_2O_5 i. Vak. wird das Rohprodukt aus Benzol/Ligroin (1:1) umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (35 % d. Th.), Schmp. 178°. Bei weiterem Erhitzen der

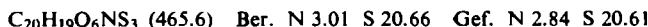
Schmelze wachsen vom Rande der Schmelze her strahlenförmig Nadeln, die ihrerseits erst ab 185° unter Zersetzung schmelzen.



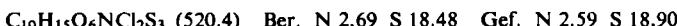
Di-benzolsulfonyl-p-toluolsulfonyl-amin (V): 15 g *Di-benzolsulfonyl-amin-silber* in 10 ccm absol. Xylol werden unter Röhren und Kochen unter Rückfluß innerhalb von 3 Std. mit einer Lösung von 7.8 g *p-Toluolsulfonsäurechlorid* in 50 ccm absol. Xylol versetzt. Man erhitzt dann noch 1/2 Stde., saugt vom Ungleisten heiß auf einer Glasfritte ab und extrahiert den zerkleinerten Rückstand erneut mit 25 ccm heißem Xylol. Man saugt erneut ab und wascht den Rückstand mit 50 ccm Ligroin (Sdp. 60–90°). Nach dem Aufbewahren der Xylol/Ligroin-Filtrate im Eisschrank trennt man die ausgeschiedenen Kristalle ab und behandelt sie mit 50 ccm eiskaltem Methanol. Die Mutterlauge wird auf 15 ccm eingeengt und unter Röhren mit 50 ccm Petroläther versetzt. Das sich hierbei abscheidende Öl gibt bei der Behandlung mit 50 ccm eiskaltem Methanol noch weitere Kristalle. Die vereinigten Rohkristallitate werden unter Kohlezusatz aus Xylol/Ligroin (3:2) umkristallisiert. Ausb. 8.0 g (48 % d. Th.), Schmp. 166° (aus Eisessig).



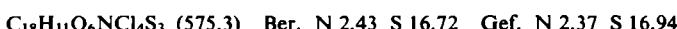
Di-p-toluolsulfonyl-benzolsulfonyl-amin (VI): 15 g *Di-p-toluolsulfonylamin-silber* werden mit 12.3 g *Benzolsulfonsäurechlorid* im Wasserstrahl-Vak. auf dem Ölbad unter Röhren auf 175° (Badtemp.) erhitzt. Man röhrt 1/4 Stde. bei dieser Temperatur und noch 1/2 Stde. bei 160°. Der Rückstand wird wie unter III zweimal mit je 50 ccm siedendem Benzol extrahiert. Das Filtrat wird nach der Behandlung mit Tierkohle i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die Kristalle werden abgesaugt und mit Ligroin gewaschen. Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Einengen noch eine weitere Kristallisation. Die vereinigten Kristalle werden mit 100 ccm eiskaltem Methanol aufgeschlämmt, nach dem Abfiltrieren i. Vak. über P_2O_5 getrocknet und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Ausb. 8 g (50 % d. Th.), Schmp. 204–205°.



Di-p-chlorbenzolsulfonyl-p-toluolsulfonyl-amin (VII): 15 g *Di-p-chlorbenzolsulfonyl-amin-silber* werden mit 6.7 g *p-Toluolsulfonsäurechlorid* gemischt und unter Zusatz von 10 ccm absol. Benzol langsam auf 150° (Ölbadtemp.) erhitzt, wobei kräftig gerührt wird. Nach kurzer Zeit erstarrt das Reaktionsgemisch und macht das weitere Röhren unmöglich. Man erhitzt 4 Std. auf 150–160° (Badtemp.), arbeitet auf, wie unter III beschrieben, und kristallisiert aus absol. Toluol um. Ausb. 10.4 g (63 % d. Th.), Schmp. 181.5°.



Di-p-chlorbenzolsulfonyl-3,4-dichlorbenzolsulfonyl-amin (VIII): 15 g *Di-p-chlorbenzolsulfonyl-amin-silber* und 9.3 g *3,4-Dichlorbenzolsulfonsäurechlorid* werden wie im vorstehenden Versuch umgesetzt. Man arbeitet auf, wie bei I beschrieben, und kristallisiert aus wenig absol. Diisoamyläther um. Ausb. 4.5 g (25 % d. Th.), Schmp. 175°.



Einwirkung von Natriummethylat auf II: Eine Lösung von 0.15 g Natrium in 100 ccm absol. Methanol wird unter Zusatz von 3.0 g II 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen des Methanols i. Vak. wird der Rückstand in 75 ccm Wasser aufgenommen und mit 0.25 g Natriumhydroxyd versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus 25 ccm Methanol umkristallisiert. Schmp. 123.5–124.5°, N-Best. 4.11. Auf Grund des Stickstoffwertes und des Vergleiches mit dem *Di-p-toluolsulfonyl-methylamin*, dessen Darstellung weiter

unten beschrieben wird, muß es sich hier ebenfalls um diese Verbindung handeln. Ausb. 27.5 % d. Th.

Das Filtrat wird in der Siedehitze mit konz. Salzsäure stark angesäuert. Beim Erkalten kristallisiert *Di-p-toluolsulfonyl-amin* aus. Ausb. 72 % d. Th.

Der analoge Versuch mit *Natriumäthylat* ergab 85.9 % d. Th. an *Di-p-toluolsulfonyl-amin* und 14 % d. Th. an *Di-p-toluolsulfonyl-äthylamin* vom Schmp. 115–116°.

Di-p-toluolsulfonyl-methylamin: Eine mit 14.8 g *p-Toluolsulfonyl-methylamin* versetzte Lösung von 1.85 g Natrium in 50 ccm absol. Methanol dampft man i. Vak. zur Trockne ein und trocknet das Natriumsalz 1 Stde. bei 110°, darauf über P₂O₅. 16.5 g des Natriumsalzes werden mit 18.2 g *p-Toluolsulfonsäurechlorid* im Mörser innig gemischt und in einem Rundkolben mit Steigrohr im Ölbad 1 Stde. auf 135–140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird noch heiß in 200–300 ccm Wasser eingetragen. Nach dem Pulvern der im Wasser erstarrten Schmelze läßt sich das überschüssige Säurechlorid durch Waschen mit 75 ccm Methanol entfernen. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 24.6 g (90 % d. Th.), Schmp. 123.5–124.5°.



Di-p-toluolsulfonyl-äthylamin: Aus *p-Toluolsulfonyl-äthylamin* analog der vorstehenden Vorschrift. Die Kondensation des Natriumsalzes wird jedoch bei 125–130° (Badtemp.) in 1½ Std. durchgeführt. Ausb. 83 % d. Th., Schmp. 115–116°.



Einwirkung von Piperidin auf II: 5 g II, 2.2 g trockenes Piperidin und 100 ccm absol. Benzol werden unter Rühren und Rückfluß 1 Stde. erhitzt. Dabei bildet sich ein voluminöser, weißer Niederschlag. Nach dem Abdestillieren des Benzols i. Vak. fügt man 50 ccm 2.5-proz. Natronlauge hinzu, saugt den unlöslichen Anteil ab und wäscht auf der Nutsche mit weiteren 50 ccm 2.5-proz. Natronlauge und 10 ccm Wasser. Der unlösliche Anteil kann aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 2.6 g (95 % d. Th.), Schmp. 102°. Die Kristalle erweisen sich als identisch mit *N-p-Toluolsulfonyl-piperidin*.

Das alkalische Filtrat wird auf 125 ccm eingeengt und heiß mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Es scheiden sich 3.2 g (95 % d. Th.) *Di-p-toluolsulfonyl-amin* aus.