

wurde eine abgewogene Menge Diazoketon (ca. 50 mg) in 5 ccm Methanol gelöst. Darauf wurden 25 ccm ausgekochtes Wasser zugesetzt, die Luft mit Stickstoff verdrängt, 10 mg Kupferpulver (Merck, elektrolyt. oder Naturkupfer C) zugefügt und unter Stickstoffatmosphäre und Röhren mit einem Magnetrührer sogleich mit der Zugabe von TR begonnen und damit so lange fortgefahren, bis auch nach einigem Stehenlassen keine Entfärbung des Reagenzies mehr eintrat. Die Reagenz-Lösung war 0.001 molar (eingestellt und bezogen auf reine Ascorbinsäure) und mit Phosphatpuffer genau auf  $p_{\text{H}} = 7.0$  eingestellt<sup>4)</sup>.

Es zeigte sich, daß die Menge des zugesetzten Kupfers keinen Einfluß auf den Anteil des entstandenen Endiols hatte. Jedoch erwies sich eine geringere Menge als die angewendete als unzweckmäßig, da dann die Reaktion langsamer vorstatten ging. Als günstigste Temperatur der Zersetzung erwiesen sich 70°, da unterhalb von 65° bei den meisten Diazoketonen die Zersetzung unvollständig war, oberhalb von 70° dagegen TR sich merklich zu zersetzen begann.

Zur Bestimmung der Abnahme des Endiolgehaltes mit der Zeit wurde erst nach den in Tab. 2 angegebenen Zeitabständen nach der Kupferzugabe mit der Titration begonnen und ebenfalls bis zum Bestehenbleiben der Färbung titriert.

DIETER KLAMANN und EBERHARD FABIENKE

$\text{S}_{\text{NC}}\text{A}$ -Reaktionen an der Sulfonylgruppe von  
Arylsulfonsäureverbindungen, V<sup>1)</sup>

## Protonenkatalysierte Überführung von Sulfonamiden in Sulfonsäure-phenolester ( $\text{S}_{\text{NC}}\text{A}$ -Phenolyse)

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 21. September 1959)

Unter Protonenkatalyse durch Pyridin-hydrochlorid werden primäre, sekundäre und tertiäre Sulfonamide durch Phenole in die entsprechenden Sulfonsäure-phenolester übergeführt. Diese  $\text{S}_{\text{NC}}\text{A}$ -Phenolyse der Sulfonamide folgt ähnlichen Gesetzmäßigkeiten wie die  $\text{S}_{\text{NC}}\text{A}$ -Uramidierung. *N*-Alkylreste erleichtern, *N*-Arylreste erschweren die Reaktion. Die Einflüsse von *p*-Substituenten ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) auf die Umsetzung von *p*-Toluolsulfaryliden mit Phenol entsprechen den  $\sigma$ -Werten der HAMMETTSchen Regel. — Eine experimentelle Unterscheidung der drei den Reaktionsablauf bestimgenden Faktoren ist möglich: Die Protonenanzahlung an den Sulfonamid-Stickstoff hängt von dem  $p_{K_b}$  des Sulfonamids und dem  $p_{K_s}$  der Kationsäure (Aminsäure) ab, die Substitution an der  $\text{SO}_2$ -Gruppe vom  $p_{K_s}$  des Phenols.

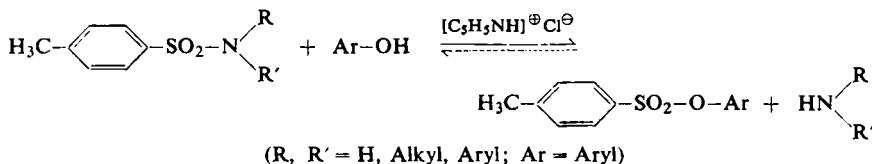
Eine Überführung von Sulfonamiden in Sulfonsäure-phenolester ist bisher nicht bekannt. Unsere Untersuchungen über die  $\text{S}_N$ - und  $\text{S}_{\text{NC}}\text{A}$ -Reaktionen an der Sulfonylgruppe von Arylsulfonsäureverbindungen hatten jedoch gezeigt, daß die Amide

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: D. KLAMANN und E. FABIENKE, Chem. Ber. 92, 712 [1959].

bei protonenkatalysierten Substitutionen relativ leicht umzusetzen sind, die Phenol-ester sich unter diesen Bedingungen dagegen ziemlich resistent verhalten. Es erschien somit die Realisierung einer Phenolyse der Sulfonamide auf diesem Wege möglich.

Einiges Interesse verdiente diese Umsetzung, da ihre Umkehrreaktion bereits vor längerer Zeit aufgefunden worden war: Äthan- und *p*-Toluolsulfonsäure-phenylester wurden durch Anilin-hydrochlorid in die jeweiligen Sulfanilide übergeführt<sup>2)</sup>. Auch die Unmöglichkeit, den intermediär gebildeten Sulfonsäure-alkylester bei der Alkoholat-Spaltung der Sulfonamide<sup>3)</sup> in Substanz zu fassen, und das bisher vergebliche Bemühen, bei der entsprechenden Reaktion mit Alkaliphenoxyaten den Sulfonsäure-phenolester zu erhalten, machten die Realisierung der protonenkatalysierten Reaktion interessant. Nach unseren Erfahrungen<sup>1,2,4)</sup> mußte es möglich sein, den Amidrest mit Hilfe einer Protonenkatalyse gegen den Phenoxyrest auszutauschen, falls substitutionsfähige Ammoniumionen weitgehend ausgeschlossen werden.

Tatsächlich ließen sich primäre, sekundäre und tertiäre *p*-Toluolsulfonamide bei etwa 200° mit überschüssigen Phenolen in Gegenwart von Pyridin-hydrochlorid<sup>5)</sup> glatt in die entsprechenden *p*-Toluolsulfonsäure-phenolester überführen.



Die Umsetzungen verliefen frei von Nebenreaktionen und trotz der relativ hohen Temperaturen praktisch ohne Zersetzung. Lediglich bei den Nitro-Verbindungen traten Verharzungen auf; die Reaktion des *p*-Anisidids wurde von teilweiser Entmethylierung begleitet. Da Hydrohalogenide tertiärer Amine mit *N*-Alkylresten unter den Reaktionsbedingungen bereits einer Entalkylierung unterliegen, solche mit drei Arylresten dagegen den Halogenwasserstoff abspalten, haben wir mit Vorteil Salze von heterocyclischen Basen (Pyridin,  $\alpha$ -Picolin) verwendet. Je nach Basizität und Siedepunkt des freiwerdenden Amins wurde dieses oder teilweise auch Pyridin mehr oder weniger intensiv aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Bei 100° in Eisessig-Lösung reagierte *p*-Toluolsulfonsäure-*N*-äthylamid in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Pyridin-hydrochlorid nicht mit Phenol. Bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff wurde lediglich etwas *p*-Toluolsulfochlorid nachgewiesen<sup>4)</sup>.

In Tab. I ist die S<sub>N</sub>cA-Phenolyse des *p*-Toluolsulfonamids sowie *N*-aliphatisch- und *N*-aromatisch-substituierter sekundärer und tertiärer *p*-Toluolsulfonamide angegeben. Wie bei allen bisher untersuchten S<sub>N</sub>cA-Reaktionen der Sulfonamide ließ sich das *N*-Äthylamid leichter umsetzen als das Amid selbst. Am Stickstoff aromatisch substituierte Vertreter erwiesen sich noch reaktionsträger als das Amid. Hinsichtlich der Reaktivität läßt sich somit wiederum die Reihenfolge



<sup>2)</sup> D. KLAMMANN, Liebigs Ann. Chem. **583**, 63, 66 [1953]; Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 681, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

<sup>3)</sup> D. KLAMMANN und H. BERTSCH, Chem. Ber. **91**, 212, 1427, 1688 [1958].

<sup>4)</sup> D. KLAMMANN und G. HOFBAUER, Mh. Chem. **84**, 62 [1953]; Liebigs Ann. Chem. **581**, 182 [1953].

<sup>5)</sup> D. KLAMMANN und E. SCHAFER, Mh. Chem. **84**, 814 [1953].

aufstellen. Die Gründe für diesen Einfluß der Substituenten am Sulfonamid-Stickstoff haben wir kürzlich am Beispiel der  $S_{Nc}A$ -Umamidierung dargelegt<sup>1)</sup>.

Tab. 1.  $S_{Nc}A$ -Phenolyse von *p*-Toluolsulfonamiden in Gegenwart von Pyridin-hydrochlorid (205  $\pm$  2° unter Rühren)

<i>p</i> -Toluolsulfonamid	Amid-Einsatz in mMol	Phenol mMol	Py. HCl mMol	Reaktionszeit Stdn.	<i>p</i> -Toluolsulfonäure-phenylester % (d. Th. <sup>6)</sup>	% wieder-gewonnenes Sulfonamid
Amid	14	78	30	2	28.4	55.6
<i>N</i> -Äthylamid	17	80	34	2	50.7	37.1
Anilid	10	53	21	5	29.3	69.8
<i>N</i> -[ $\beta$ -Naphthyl]-amid	14	72	29	5	22.1	77.6
<i>N</i> -[ $\alpha$ -Naphthyl]-amid	12	64	25	5	28.2	49.2
<i>N</i> -Äthyl- <i>N</i> -[ $\beta$ -naphthyl]-amid	9	47	19 <sup>*)</sup>	5	60.2	2.6 **)
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[ $\alpha$ -naphthyl]-amid	6	32	13 <sup>*)</sup>	5	31.6	33.8 **)

\*) Das Pyridin-hydrochlorid enthieilt etwas Wasser.

\*\*) Teilweise Entalkylierung und Verseifung. Der Ester wurde indirekt bestimmt (vgl. im Versuchsteil).

Da bei der genannten Reaktion kürzlich festgestellt werden konnte, daß  $\alpha$ -Naphthylamide wesentlich schwerer umzuamidieren sind als die  $\beta$ -Derivate<sup>1)</sup>, haben wir die Phenolyse sowohl mit den beiden sekundären *N*-Naphthyl-*p*-toluolsulfonamiden als auch mit dem *N*-Äthyl- $\beta$ - und dem *N*-Methyl- $\alpha$ -naphthylamid durchgeführt.

Offenbar infolge sterischer Behinderung durch den *peri*-Wasserstoff und die *N*-Alkylgruppe wurde das *tertiäre*  $\alpha$ -Naphthylamid wesentlich schwerer umgesetzt als die  $\beta$ -Verbindung. Um gleichzeitig das Ausmaß der in diesem Falle zu erwartenden Entalkylierung am Stickstoff<sup>1)</sup> und einer bei Wasseranwesenheit eintretenden Hydrolyse der *tertiären* Sulfonamide festzustellen, haben wir feuchtes Pyridin-hydrochlorid eingesetzt. Tatsächlich war auch die Verseifung beim  $\beta$ -Naphthylamid größer (maximal 10.8 % gegenüber 2.9 % bei der  $\alpha$ -Verbindung). Unter Berücksichtigung des größeren Umsatzes zum Ester und der geringen Menge an unverändertem Amid beim  $\beta$ -Derivat (Tab. 1) verläuft offenbar auch die Entalkylierungsreaktion bei dieser Verbindung leichter als beim *N*-Methyl- $\alpha$ -naphthylamid (vgl. Versuchsteil). Die Entalkylierung der gewonnenen freien Amine war gleich (jeweils 7.5 % d. Th.).

Bei den Umsetzungen der beiden *sekundären* *N*-Naphthyl-*p*-toluolsulfonamide reagierte dagegen die  $\alpha$ -Verbindung etwas leichter; anscheinend reicht die Behinderung durch den *peri*-Wasserstoff allein nicht aus, um die Reaktion des  $\beta$ -Naphthylamids zu begünstigen. Beide Umsetzungen waren gegenüber der des *tertiären* *N*-Äthyl-*N*-[ $\beta$ -naphthyl]-amids benachteiligt, wie es in Anbetracht der Auswirkung der *N*-Alkylgruppe (Negativierung des Stickstoffs) zu erwarten ist<sup>1)</sup>. Beim *N*-Methyl-*N*-[ $\alpha$ -naphthyl]-amid wird der Alkylgruppen-Effekt offenbar durch die vermehrte sterische Behinderung weitgehend kompensiert.

Um einen weiteren Einblick zu gewinnen, haben wir — wie im Falle der Umamidierung — den Einfluß von *p*-Substituenten bei der Überführung von *p*-Toluolsulfaryliden in Phenyl-*p*-toluolsulfonat untersucht (Tab. 2). Obwohl beim *p*-Anisidid

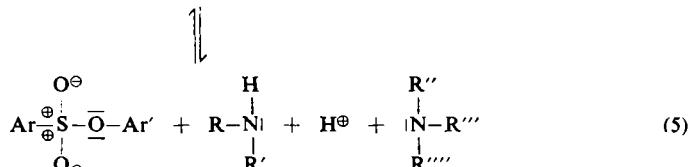
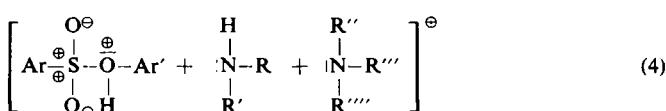
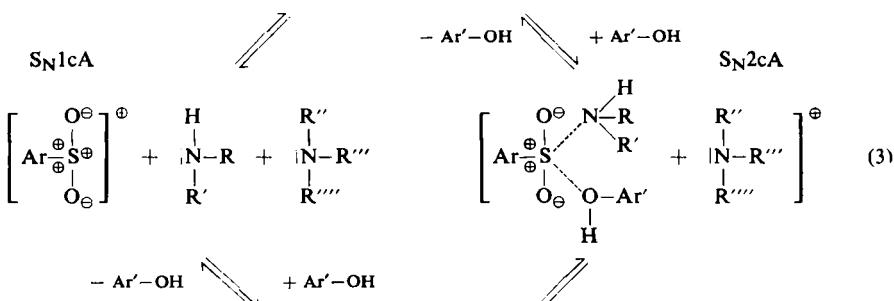
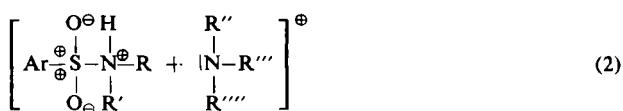
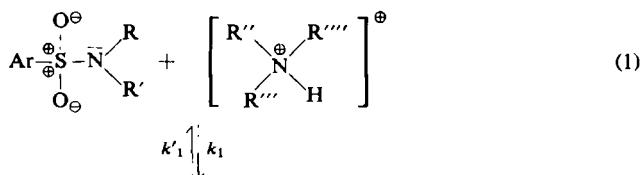
<sup>6)</sup> Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf eingesetztes Sulfonamid.

eine teilweise Entmethylierung eintrat und dieser Versuch daher nicht vergleichbar ist, zeigte sich eine Zunahme der Reaktivität in der Reihenfolge



und somit entsprechend den  $\sigma$ -Werten der HAMMETTSchen Regel.

Der Reaktionsmechanismus dieser neuen Phenolyse von Sulfonamiden ist analog dem der S<sub>N</sub>cA-Umamidierung dieser Verbindungen<sup>1)</sup>. Aktivierend wirkt die Protonenanzalagerung an den Amid-Stickstoff; das Phenol fungiert als nucleophiles Agens<sup>2)</sup>.



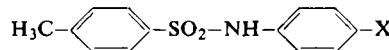
(R, R' = H, Alkyl, Aryl; R'' + R''' + R'''' = Reste des tertiären Amins)

Die Basizität des Amins ist bei der S<sub>N</sub>cA-Umamidierung der Sulfonamide entscheidend für die Geschwindigkeit der Substitution in Stufe (3), während das  $p_{K_b}$  des

7) Unabhängig von den Auffassungen über die Natur der S—O-Bindungen werden die Sulfonylgruppen mit semipolaren Bindungen formuliert.

Sulfonamids und das  $p_{K_s}$  des Aminsalzes für die Protonenanlagerung an den Amid-Stickstoff in Stufe (2) verantwortlich sind. Der Basizität der (zumindest teilweise) als Salz eingesetzten Amine kommt somit bei der Umamidierung<sup>1,4)</sup> eine doppelte, jedoch gegenläufige Bedeutung zu.

Tab. 2. Einfluß von Substituenten auf die  $S_{Nc}A$ -Reaktion von *p*-Toluolsulfaryliden mit Phenol (10 mMol *p*-Toluolsulfarylid + 53 mMol Phenol + 21 mMol Pyridin·HCl; 5 Stdn. bei 205  $\pm$  2° unter Rühren)



Substituent X	Elektronischer Effekt von X	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-phenylester % d. Th. <sup>6)</sup>	% Ausgangsmaterial
NO <sub>2</sub>	-I, -E	21.6	73.3
Cl	-I > +E	26.1	67.1
H		29.3	69.8
CH <sub>3</sub>	+I	30.3	68.8
OCH <sub>3</sub>	+E > -I	26.8*)	(64.7*)

\*) Etwa 55% Entmethylierung (bez. auf *p*-Anisidid), daher nicht vergleichbar.

Eine einfache Beziehung zwischen der Katalyse und dem  $p_{K_b}$  der Kationsäure (die in diesem Falle gleichzeitig den substituierenden Aminrest enthält) dürfte nicht vorliegen. Die beiden entgegenwirkenden Effekte bei der  $S_{Nc}A$ -Umamidierung (das  $p_{K_b}$  des Amins und das  $p_{K_s}$  seines Salzes) sind andererseits präparativ nicht ohne weiteres in ihre Anteile zu trennen, während der Einfluß des  $p_{K_b}$  des Sulfonamids durch Reihenversuche mit einem bestimmten Amid ausgeschaltet werden kann.

Bei der vorliegenden Phenolyse bietet der Einsatz verschiedener Phenole mit unterschiedlichen  $p_{K_s}$ -Werten eine weitere Variationsmöglichkeit. Um die Bedeutung

Tab. 3. Einfluß der Phenol-Acidität auf die  $S_{Nc}A$ -Phenolyse des *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamids (10 mMol *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamid + 54 mMol Phenol + 21 mMol Pyridin·HCl; 2 Stdn. bei 205  $\pm$  2° unter Rühren)

Phenol	$p_{K_s}^{25^\circ}$ des Phenols	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-ester des Phenols % d. Th.	% wiedergewonnenes <i>N</i> -Äthylamid
<i>p</i> -Nitro-phenol	7.16	35.9	14.2*)
<i>p</i> -Chlor-phenol	9.39	42.1	45.1
Phenol	10.00	49.6	33.5
<i>p</i> -Kresol	10.17	50.1	47.8

\*) Teilweise Verharzung.

der nucleophilen Aktivität des substituierenden Agens zu zeigen, haben wir *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamid im Gegenwart von Pyridin·HCl mit *p*-substituierten Phenolen umgesetzt. Die Ergebnisse in Tab. 3 zeigen, daß die Reaktivität mit zunehmender Acidität des Phenols abnimmt. Die wesentlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit der  $S_{Nc}A$ -Phenolyse im Vergleich mit der entsprechenden Umamidierungsreaktion ist sicher zum Teil auf die geringere Nucleophilie des Phenol-Sauerstoffs, verglichen mit derjenigen des Amin-Stickstoffs, zurückzuführen.

Herrn Professor Dr. H. KÖLBEL danken wir für sein Interesse an unseren Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>8)</sup>

*Reaktion von p-Toluolsulfonamid mit Phenol:* 2.40 g (14 mMol) p-Toluolsulfonamid, 3.46 g (30 mMol) Pyridin·HCl und 7.33 g (78 mMol) Phenol wurden 2 Stdn. unter Röhren auf 205 ± 2° erhitzt. Der Schmelzkuchen wurde mit Äther und verd. Salzsäure gelöst, die ätherische Phase zuerst mit verd. Salzsäure und dann mit 10-proz. Natronlauge erschöpfend extrahiert. Als Rückstand der Ätherlösung hinterblieben 0.993 g *p-Toluolsulfonsäure-phenylester* (28.4% d. Th.<sup>6)</sup>; Roh-Schmp. 94.5—95°. Der alkalische Extrakt wurde nach Ansäuern mit Wasserdampf vom Phenol befreit; es hinterblieben 1.336 g p-Toluolsulfonamid (55.6% d. Einsatzes).

*Reaktion der N-Naphthyl-p-toluolsulfonamide mit Phenol:* 4.16 g (14 mMol) *N-[β-Naphthyl]-p-toluolsulfonamid*, 3.35 g (29 mMol) Pyridin·HCl und 6.77 g (72 mMol) Phenol lieferten nach 5 Stdn. bei 205 ± 2° unter Röhren 3.23 g *β-Naphthylamid* (77.6% d. Einsatzes) zurück sowie 0.77 g *p-Toluolsulfonsäure-phenylester* (22.1% d. Th.), Schmp. 94.5—95.5° (einmal aus Alkohol). Die Trennung von Amid und Ester erfolgte diesfalls mit Benzol/Petroläther (1:1).

3.56 g (12 mMol) *N-[α-Naphthyl]-p-toluolsulfonamid* ergaben mit 2.88 g (25 mMol) Pyridin·HCl und 6.03 g (64 mMol) Phenol bei gleicher Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung 0.845 g *Phenyl-p-toluolsulfonat* (28.2% d. Th.) und 1.75 g restierendes *α-Naphthylamid* (49.2% d. Einsatzes).

2.92 g (9 mMol) *N-Äthyl-N-[β-naphthyl]-p-toluolsulfonamid*, 4.42 g (47 mMol) Phenol und 2.20 g (19 mMol) Pyridin·HCl lieferten in Gegenwart von etwas Wasser nach 5 Stdn. bei 205 ± 2° unter Röhren, Aufnehmen in Äther und Wasser, Extrahieren mit verd. Salzsäure und 5-proz. Natronlauge 1.426 g eines aus restierendem Amid und Phenylester bestehenden Gemisches. Dieses wurde 1 Stde. mit 100 ccm 0.25 n alkohol. Natronlauge unter Rückfluß gekocht; nach Verdünnen mit Wasser, Filtrieren und Trocknen verblieben 76 mg restliches Amid (2.6% d. Einsatzes). Es waren somit 1.35 g *Phenyl-p-toluolsulfonat* (60.2% d. Th.) entstanden. Der Natronlaugeextrakt lieferte beim Ansäuern 0.695 g *N-[β-Naphthyl]-p-toluolsulfonamid* (26.0% d. Th.), Schmp. 132°.

Aus dem Salzsäureextrakt wurden die Basen in Freiheit gesetzt und mit Tosylchlorid in Pyridin wieder in die Tosyl-Verbindungen übergeführt und getrennt: 0.745 g *N-Äthyl-N-[β-naphthyl]-p-toluolsulfonamid* (25.5% d. Einsatzes) und 0.20 g *N-[β-Naphthyl]-p-toluolsulfonamid* (7.5% d. Th.), Schmp. 132°.

6 mMol *N-Methyl-N-[α-naphthyl]-p-toluolsulfonamid*, 32 mMol Phenol und 13 mMol feuchtes Pyridin·HCl wie oben lieferten bei analoger Umsetzung 31.6% d. Th. *Phenyl-p-toluolsulfonat* und 33.8% restliches unverändertes Amid. Aus dem alkalischen Extrakt wurden 31.7% d. Th. *N-[α-Naphthyl]-p-toluolsulfonamid* (Schmp. 155—156°) gewonnen. Die Amine wurden über die Tosyl-Verbindungen getrennt: 5.0% Ausgangs-Amid und 7.5% d. Th. *N-[α-Naphthyl]-amid*.

*Reaktion von Phenol mit p-substituierten N-Phenyl-p-toluolsulfonamiden*

*p-Toluolsulfanilid:* 2.47 g (10 mMol) p-Toluolsulfanilid, 2.43 g (21 mMol) Pyridin·HCl und 5.00 g (53 mMol) Phenol wurden 5 Stdn. unter Röhren auf 205 ± 2° erhitzt und wie beim Amid aufgearbeitet. Neben 1.725 g restlichem p-Toluolsulfanilid (69.8% d. Einsatzes) wurden 0.73 g *Phenyl-p-toluolsulfonat* (29.3% d. Th.) isoliert.

Die übrigen Versuche der Tab. 2 wurden analog durchgeführt.

*p-Toluolsulfonsäure-p-anisidid:* 2.77 g (10 mMol) Anisidid lieferten mit den gleichen Mengen Phenol und Pyridin·HCl unter identischen Reaktionsbedingungen wie beim Anilid 0.67 g *Phenylester* (26.8% d. Th.) und 1.79 g restierendes „Anisidid“ (64.7% d. Einsatzes) mit einem

8) Teile der Diplomarb. E. FABIENKE, Techn. Univ. Berlin 1957.

Roh-Schmp. von 70 – 115°. Die bei der Aufarbeitung des merklich zersetzenen Reaktionsgemisches mit Äther und Wasser erhaltene wäßrige Phase wurde zur Bestimmung des Pyridin·HCl-Gehaltes mit 0.1 n NaOH elektrometrisch titriert; hierbei konnten nur 74.2% des eingesetzten Pyridin-hydrochlorids nachgewiesen werden.

*Reaktionen des N-Äthyl-p-toluolsulfonamids mit p-substituierten Phenolen*

3.42 g (17 mMol) *N*-Äthyl-p-toluolsulfonamid, 3.93 g Pyridin·HCl (34 mMol) und 7.53 g Phenol (80 mMol) wurden 2 Stdn. bei 205 ± 2° gerührt; es trat lebhafte Gasentwicklung auf. Nach Aufarbeitung wie beim Amid wurden 1.27 g (37.1% d. Einsatzes) *N*-Äthylamid und 2.15 g *Phenyl-p-toluolsulfonat* (50.7% d. Th.) isoliert.

Eine Wiederholung des Versuches mit 1.99 g Äthylamid (10 mMol), 2.43 g (21 mMol) Pyridin·HCl und 5.08 g (54 mMol) Phenol lieferte unter sonst gleichen Bedingungen 1.235 g (49.6% d. Th.) Phenylester und 0.666 g restliches *N*-Äthylamid (35.5% d. Einsatzes).

Analog ergaben 10 mMol des Äthylamids mit 21 mMol Pyridin·HCl und 6.95 g *p*-Chlorphenol (54 mMol) 1.192 g *p*-Chlorphenyl-p-toluolsulfonat (42.1% d. Th.) und 0.90 g unverändertes *N*-Äthyl-p-toluolsulfonamid (45.1% d. Einsatzes).

Unter den gleichen Bedingungen (Tab. 3) wurden mit 5.84 g *p*-Kresol (54 mMol) 1.315 g *p*-Tolyl-p-toluolsulfonat (50.1% d. Th.), Schmp. 69 – 70° (einmal aus wäßr. Aceton), und 0.95 g *N*-Äthylamid (47.8% d. Einsatzes) erhalten.

Bei 4- (8-) stdg. Erhitzen von 10 (13) mMol *N*-Äthyl-p-toluolsulfonamid und 20 (30) mMol Phenol mit 0.5 ccm konz. Schwefelsäure (25 mMol Pyridin·HCl) in 8 (10) ccm Eisessig auf 100° wurden lediglich 85.6 (82.5)% des eingesetzten Sulfonamids zurückgewonnen. Phenylester war nicht entstanden.

Eine Lösung von 20 mMol Phenol und 15 mMol des Äthylamids in 8 ccm Eisessig wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und unter weiterem Einleiten von HCl 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Bei üblicher Aufarbeitung wurden 88.3% des eingesetzten Amids wiedergewonnen; die Ätherphase enthielt lediglich etwas *p*-Toluolsulfochlorid, Schmp. 69°.