

RODERICH GRAF

Umsetzungen mit *N*-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid¹⁾, II²⁾

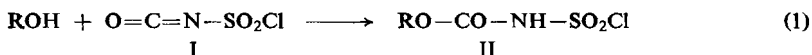
Alkohole und Phenole

Aus der Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt a. M.-Höchst

(Eingegangen am 13. Juli 1962)

Alkohole und Phenole lagern sich an *N*-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid (I) unter Bildung von Urethan-*N*-sulfochloriden an. Über Umsetzungen dieser Verbindungsklasse mit Wasser, Alkoholen, Phenolen sowie prim. und sek. Aminen wird berichtet.

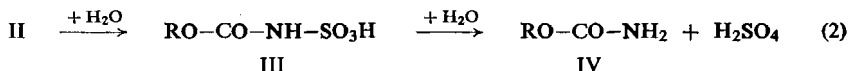
In gleicher Weise, wie sich Alkohole an Isocyanate unter Bildung von Urethanen anlagern, führt die Addition von Alkoholen und Phenolen an *N*-Carbonyl-sulfamid-säure-chlorid (I) zu Urethan-*N*-sulfochloriden (II):



Die Anlagerung erfolgt bei den niederen Alkoholen mit großer Heftigkeit und erfordert deshalb Verdünnungsmittel. Dazu sind Äther, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Benzol, Acetonitril, mit gewisser Vorsicht auch Aceton und in manchen Fällen mit besonderem Vorteil flüssiges Schwefeldioxyd, anwendbar. Bei Phenolen, besonders solchen, die durch elektronenanziehende Reste substituiert sind und mit I bereits träger reagieren, kann man auf die Anwendung von Verdünnungsmitteln im allgemeinen verzichten.

Die gegenüber anderen Isocyanaten erhöhte Reaktionsfähigkeit von I zeigt folgender Vergleich: Phenol löst sich in Phenylisocyanat unter Temperaturerniedrigung, und das Gemisch zeigt keinerlei Anzeichen einer Umsetzung. Äquimolare Mengen von Phenol und I ergeben beim Vermischen dagegen innerhalb weniger Sekunden einen Temperaturanstieg um rund 100°, und das sodann vollständig umgesetzte Gemisch erstarrt beim Abkühlen zum Carbamidsäure-phenylester-*N*-sulfochlorid.

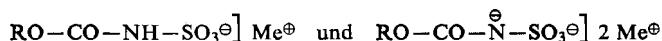
Die Urethan-*N*-sulfochloride sind im allgemeinen gut kristallisierende Verbindungen, die in reiner Form und bei Ausschluß von Feuchtigkeit lange Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden können. Sie sind leicht zu Urethan-*N*-sulfonsäuren (III) hydrolysierbar, die beim Stehenlassen ihrer wäßrigen Lösung oder rascher beim Erwärmen in die freien Urethane IV und Schwefelsäure zerfallen. Auf diesem Wege lassen sich Alkohole und Phenole in präparativ besonders einfacher Weise in ihre Carbamidsäureester (IV) überführen:



¹⁾ R. GRAF, Chem. Ber. 89, 1071 [1956].

²⁾ I. Mitteil.: R. GRAF, Chem. Ber. 92, 509 [1959].

Die Urethan-*N*-sulfonsäuren (III) dissoziieren in zwei stark unterschiedlichen Stufen und bilden demgemäß zwei Reihen von Salzen:

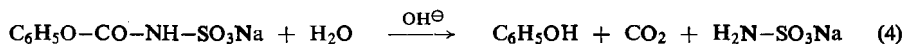


Die gegenüber Phenolphthalein neutral reagierenden Mononatriumsalze sind infolge ihrer Aussalzbareit durch Natriumchlorid, abgesehen von den niederen Gliedern dieser Reihe, verhältnismäßig leicht isolierbar. Sie sind indes meist nur beschränkt lagerbeständig. Durch Hydrolyse freiwerdende Spuren von Säure bewirken autokatalytisch den weiteren Zerfall zu einem Gemisch von Urethan und Natriumhydrogensulfat:

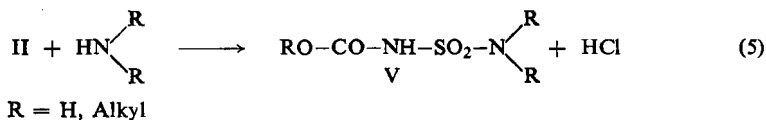


Urethan-*N*-sulfonsäuren niederer Alkohole isoliert man besser in Form ihrer schwererlöslichen und kristallwasserfreien Monokaliumsalze. Die aus den Mononatriumsalzen mit einem zweiten Äquiv. Natriumhydroxyd entstehenden, in Wasser wesentlich leichter löslichen Dinatriumsalze sind in Methanol unlöslich, reagieren in wäßriger Lösung gegenüber Phenolphthalein alkalisch und sind praktisch unbegrenzt lagerbeständig. Ihre wäßrige Lösung gibt mit Bariumchlorid einen in verdünnter Säure löslichen Niederschlag.

Andersartig verhalten sich die von Phenolen abgeleiteten Verbindungen dieser Art. Zwar lassen sich verhältnismäßig beständige Monoalkalisalze der Aryl-urethan-*N*-sulfonsäuren isolieren, die beim Erhitzen ihrer angesäuerten Lösung in Schwefelsäure und das Urethan zerfallen. Die durch ein zweites Äquiv. Alkali gebildeten Dialkalisalze sind indessen hier nicht faßbar, da sie sofort in das Ausgangsphenol, Kohlendioxyd und Sulfamidsäure zerfallen. Es genügt schon die geringe Alkalität hinzugefügten Natriumacetats, um einen Zerfall der Lösung des Mononatriumsalzes der Carbamidsäure-phenylester-*N*-sulfonsäure in der angezeigten Richtung beim Erwärmen zu bewirken:



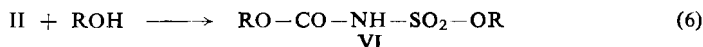
Die Urethan-*N*-sulfochloride (II) setzen sich mit Aminen in Gegenwart eines Protonacceptors zu substituierten Urethan-*N*-sulfonsäureamiden (V) um:



Auf solche Weise lassen sich ganz allgemein hydroxylhaltige Verbindungen über eine $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$ -Brücke mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen in mannigfacher Weise kombinieren. Die so erhältlichen Verbindungen fungieren wegen des sauren Imidwasserstoffs als Säuren, sind scharf einbasisch titrierbar und bilden beständige Salze.

Durch Umsetzung der Urethan-*N*-sulfochloride (II) mit Phenolaten oder mit Phenolen in Gegenwart eines säurebindenden Mittels erhält man recht beständige

Urethan-*N*-sulfonsäure-arylester (VI). Die mit Alkoholen analog erhältlichen Urethan-*N*-sulfonsäure-alkylester, besonders die Methylester, sind dagegen unter Abspaltung der $-\text{SO}_2-\text{O}$ -Alkyl-Gruppe mehr oder minder leicht zu den Urethanen hydrolysierbar.

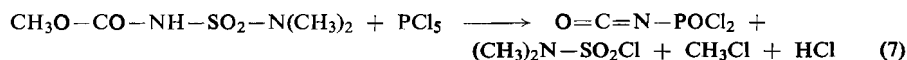


Obzwar der Reaktionsvorgang bei diesen Kondensationen in allen Fällen gleichartig erscheint, ist die Arbeitsmethodik im einzelnen im Hinblick auf die außerordentliche Mannigfaltigkeit der voraussehbaren Verbindungen je nach Art der Ausgangsstoffe hinsichtlich der Auswahl geeigneter Lösungsmittel, der Konzentration und der Reaktionstemperatur in zweckmäßiger Weise abzuwandeln. Im Versuchsteil ist eine Auswahl verschiedenartiger Ausführungsformen beschrieben.

Alle so erhältlichen Verbindungen, denen die Gruppe $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$ gemeinsam ist, sind nur beschränkt thermostabil; zwischen 100 und 200° — im einzelnen abhängig von der Art der Substituenten — erfolgt mehr oder minder rasche Zersetzung. Demgemäß sind die Schmelzpunkte der höher schmelzenden Verbindungen sehr von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. Nur bei den tiefer schmelzenden oder bei den durch die Art der Substituenten stabileren Verbindungen sind im Heiztischmikroskop Gleichgewichtsschmelzpunkte beobachtbar.

Der Verlauf der thermischen Zersetzung der betrachteten Verbindungen wurde bisher im einzelnen nicht näher untersucht. Soweit beim Schmelzen Zersetzung eintritt, läßt sich aus der stark sauren Reaktion der Lösung des Schmelzrückstandes auf eine Spaltung der $-\text{NH}-\text{SO}_2$ -Bindung schließen, wie auch die positive Reaktion mit Bariumchlorid zeigt. Beim Erhitzen von Urethan-*N*-sulfonsäure-alkylestern wurde die Bildung von Dialkylsulfaten beobachtet.

Durch Umsetzung von Urethan-*N*-sulfonsäure-dialkylamiden mit Phosphorpentachlorid entsteht in glatter Reaktion unter Aufspaltung des Moleküls bei gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff und Alkylchlorid neben dem Dialkylamido-sulfochlorid das bereits von A. W. KIRSSANOW³⁾ beschriebene Chlorphosphonyl-isocyanat, z. B.:



Der Reaktionsmechanismus ist wahrscheinlich ganz ähnlich dem der von A. W. KIRSSANOW untersuchten Umsetzung von Urethanen mit Phosphorpentachlorid.

Wie I reagiert das daraus durch Umsetzung mit Natriumfluorid oder mit Fluorwasserstoff erhältliche *N*-Carbonyl-sulfamidsäurefluorid. Wegen dem, verglichen mit Chlor, wesentlich fester gebundenen Fluor sind die so erhältlichen Urethan-*N*-sulfonfluoride gegen Wasser beständiger und im ganzen weniger reaktionsfähig als die entsprechenden Chlorverbindungen.

³⁾ J. allg. Chem. (russ.) **24**, (86) 1033 [1954]; C. **1956**, 3002.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Abkürzungen bei Schmp.-Angaben⁴⁾: K. Kein, Gl. Gleichgewicht, a. absinkend.

Urethan-N-sulfochloride

Die allgemeine Arbeitsweise zur Herstellung dieser Verbindungen besteht darin, daß man *I*, im allgemeinen verdünnt mit einem indifferenten Lösungsmittel, vorlegt und die äquiv. Menge der hydroxylhaltigen Verbindung unter Rühren und unter Kühlung zufließen läßt. Das *Urethan-N-sulfochlorid* kristallisiert aus oder wird durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Drei Beispiele zeigen die Arbeitsweise näher.

Carbaminsäure-methylester-N-sulfochlorid: Zu einer Lösung von 56 g (0.4 Mol) *I* in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff/Methylenchlorid (4 : 1) läßt man 12.8 g (0.4 Mol) *Methanol* unter Rühren zufließen und läßt die Temperatur bei schwacher Kühlung bis 50° ansteigen. Beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung in farblosen Nadeln vom Schmp. 72–73° (Gl.) aus. Ausb. etwa 60 g. Aus warmem Benzol erhält man derbe Prismen. Die Verbindung ist in Methylenchlorid leicht, in Tetrachlorkohlenstoff weniger leicht löslich und in reinem Zustande bei Ausschluß von Wasser viele Monate lang unverändert haltbar.

$C_2H_4ClNO_4S$ (173.6) Ber. C 13.84 H 2.32 Cl 20.43 N 8.07 S 18.47 OCH_3 17.8
Gef. C 13.6 H 2.4 Cl 20.3 N 8.1 S 18.8 OCH_3 17.2

Butandiol-(1.4)-bis-[carbaminsäureester-N-sulfochlorid]: Zu einer Lösung von 56 g (0.4 Mol) *I* in 200 ccm flüssigem SO_2 tropft man unter Rühren bei –10° 18 g (0.2 Mol) *Butandiol-(1.4)*, verdünnt mit 50 ccm SO_2 . Das *Bis-[urethan-N-sulfochlorid]* fällt unmittelbar in feinsten Nadelchen aus. Man saugt ab, wäscht mit CCl_4 und trocknet i. Vak. Ausb. fast quantitativ. Schmp. unscharf bei 125–130° (Gasentwicklung und Zers.).

$C_6H_{10}Cl_2N_2O_8S_2$ (373.2) Ber. Cl 19.01 N 13.32 S 17.15 Gef. Cl 18.8 N 13.4 S 17.4

Carbaminsäure-[2.4-dichlor-phenylester]-N-sulfochlorid: Man übergießt 81.5 g (0.5 Mol) *2.4-Dichlor-phenol* in einem Kölbchen mit 71 g (0.5 Mol) *I* und schwenkt um. Dabei löst sich das Dichlorphenol und die Temperatur des Gemisches steigt zunächst langsam, dann immer rascher, bis etwa 90°. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer Kristallmasse. Aus wenig heißem Benzol farblose Prismen vom Schmp. 117–118° (Gl. a.).

$C_7H_4Cl_3NO_4S$ (304.6) Ber. Cl 34.93 N 4.59 S 10.52 Gef. Cl 34.2 N 4.7 S 10.5

Weitere Beispiele zeigt Tab. 1. Die Ausbeuten sind gut bis sehr gut.

Andere nicht analysierte *Urethan-N-sulfochloride* stellen tiefschmelzende oder ölige Substanzen (aus Allylalkohol, *n*-Butanol, 2-Äthyl-butanol, 2-Äthyl-hexanol) oder wachsartige Substanzen (aus Oleinalkohol) dar.

*Überführung von Alkoholen und Phenolen in ihre Carbaminsäureester
über die Urethan-N-sulfochloride*

Das in vielen Beispielen erprobte Verfahren besteht darin, daß man das aus dem betreffenden Alkohol oder Phenol nach Umsetzung mit *I* erhältliche *Urethan-N-sulfochlorid* II, ohne diese Zwischenstufe zu isolieren, entweder als Lösung oder Kristallbrei in Wasser, gegebenenfalls unter Kühlung, einträgt. Aus der so erhaltenen salzsauren Lösung der *Urethan-N-sulfonsäure* III scheidet sich dann das *Urethan* IV beim Erwärmen auf 60–80° oder

⁴⁾ L. und A. KOFLER, Thermo-Mikro-Methoden, S. 17, Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1954.

Tab. 1. Urethan-*N*-sulfochloride RO—CO—NH—SO₂Cl

Komponente	Rkt.-Medium	Schmp. °C	Formel (Mol.-Gew.)	Cl	N	S
Äthanol	CCl ₄ Cyclohexan	47—48 (Gl.)	C ₃ H ₆ ClNO ₄ S (187.6)	Ber. 18.9 Gef. 18.8	7.47 7.8	17.10 17.8
2-Chlor-äthanol	Benzol	57—58 (Gl.)	C ₃ H ₅ Cl ₂ NO ₄ S (222.0)	Ber. 31.95 Gef. 31.2	6.32 6.5	14.44 14.6
Propanol-(2)	fl. SO ₂	70—71 (Gl.)	C ₄ H ₈ ClNO ₄ S (201.6)	Ber. 17.60 Gef. 17.4	6.97 7.0	15.90 16.1
n-Dodecanol	Cyclohexan	65 (Gl.)	C ₁₃ H ₂₆ ClNO ₄ S (327.9)	Ber. 10.81 Gef. 10.7	4.27 4.6	9.77 9.9
n-Octadecanol	Cyclohexan	90 (Gl. a.)	C ₁₉ H ₃₈ ClNO ₄ S (412.0)	Ber. 8.61 Gef. 8.5	3.40 3.4	7.78 7.9
Hexandiol-(1.6) (Bis-Verb.)	fl. SO ₂	109—113 (K. Gl.)	C ₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₈ S ₂ (401.2)	Ber. 17.67 Gef. 17.6	6.98 6.8	15.98 15.8
Cyclohexanol	Benzol	92—93 (Gl.)	C ₇ H ₁₂ ClNO ₄ S (241.7)	Ber. 14.67 Gef. 14.8	5.80 5.9	13.26 13.3
Phenol	Benzol	102—103 (Gl. a.)	C ₇ H ₆ ClNO ₄ S (235.6)	Ber. 15.05 Gef. 14.8	5.94 6.0	13.60 13.4
4-Chlor-phenol	Benzol	118—119 (Gl. a.)	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO ₄ S (270.1)	Ber. 26.26 Gef. 26.1	5.18 5.2	11.87 12.0
2.4-Dichlor-phenol	Benzol	102 (Gl. a.)	C ₇ H ₄ Cl ₃ NO ₄ S (304.6)	Ber. 34.93 Gef. 34.3	4.59 4.7	10.52 10.5
4-Nitro-phenol	Benzol	118—119 (Gl. a.)	C ₇ H ₅ ClN ₂ O ₆ S (280.6)	Ber. 12.39 Gef. 12.3	9.78 10.1	11.19 11.2
Thiophenol	Benzol	108 (Zers.)	C ₇ H ₆ ClNO ₃ S ₂ (251.7)	Ber. 14.09 Gef. 14.2	5.57 5.6	25.47 25.3
Benzylalkohol	Benzol	80—81 (Gl.)	C ₈ H ₈ ClNO ₄ S (249.7)	Ber. 14.21 Gef. 14.0	5.61 6.0	12.84 12.6
1.2-Dihydroxy-benzol (Bis-Verb.)	Benzol	160—165 (Zers.)	C ₈ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₈ S ₂ (395.2)	Ber. 17.94 Gef. 17.8	7.09 7.1	16.23 16.4

nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur aus oder wird im Falle leichter wasserlöslicher Urethane, zweckmäßig nach vorherigem Neutralisieren der Lösung, durch Ausschüteln mit einem geeigneten Lösungsmittel isoliert. Dieses Verfahren führt unmittelbar zu sehr reinen Produkten und ist wesentlich einfacher als beispielsweise der Weg über die Chlorkohlensäureester. Zur Erläuterung der Arbeitsweise dürfte das folgende Beispiel genügen.

Thiodiglykol-bis-carbamidsäureester, $S(CH_2CH_2OCONH_2)_2$: Einer Lösung von 283 g (2 Mol) *I* in 800 ccm flüssigem SO₂ läßt man unter Rühren und Kühlung bei -10° 122 g (1 Mol) *Thiodiglykol* zufließen. Danach trägt man das feinkristallin breiige Reaktionsgemisch unter Rühren in 3 l Wasser ein. Die Verdampfung des Schwefeldioxyds kompensiert die bei der Hydrolyse des Sulfochlorids freiwerdende Wärme, und man erhält eine klare Lösung. Beim Erwärmen beginnt sich das durch weitere Hydrolyse der *N*-Sulfonsäure entstehende *Urethan* auszuschcheiden. Man hält noch 15 Min. bei 70° , kühlt, saugt ab und wäscht mit Wasser säurefrei. Ausb. 190 g. Aus Methanol erhält man die bisher nicht beschriebene Verbindung in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 154° (Gl.).

C₆H₁₂N₂O₄S (208.2) Ber. N 13.45 S 15.40 Gef. N 13.5 S 15.6

Darstellung urethan-*N*-sulfonsaurer Salze

Zur Erläuterung der Ausführungen im allgemeinen Teil seien drei verschiedenartige Arbeitsvorschriften wiedergegeben.

Monokaliumsalz der Carbamidsäure-methylester-*N*-sulfonsäure: Man trägt 174 g (1 Mol) *Carbamidsäure-methylester-*N*-sulfochlorid* anteilweise unter Rühren und Kühlung bei 0–10° in eine Lösung von 140 g (1 Mol) *Kaliumcarbonat* in 200 ccm Wasser ein. Das Sulfochlorid geht unter Entweichen von Kohlendioxyd sofort in Lösung, und es scheidet sich schließlich eine reichliche Kristallmenge aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Eiswasser und erhält die Verbindung durch Umkristallisieren aus wenig warmem Wasser chloridfrei als farblose, derbe Kristalle von guter Lagerbeständigkeit. Wegen der beträchtlichen Wasserlöslichkeit beträgt die Reinausb. nur etwa 50% d. Th.

$\text{KC}_2\text{H}_4\text{NO}_5\text{S}$ (193.2) Ber. K 20.25 N 7.26 S 16.60 OCH_3 16.05

Gef. K 20.2 N 7.2 S 16.7 OCH_3 15.4

Mononatriumsalz der Carbamidsäure-benzylester-*N*-sulfonsäure: Man trägt 125 g (0.5 Mol) *Carbamidsäure-benzylester-*N*-sulfochlorid* unter Rühren und Kühlung bei 0–5° in 400 ccm 4*n* NaOH ein (etwas mehr als 3 Äquiv. Natriumhydroxyd pro Mol Sulfochlorid) und erhält bei Verwendung reinen Chlorids eine klare Lösung. Bei Verwendung eines rohen oder nicht ganz frischen Chlorids klärt man die Lösung durch Einrühren von etwas Kieselgur und Filtration. Die alkalische Lösung enthält nun neben Natriumchlorid das Dinatriumsalz der Carbamidsäure-benzylester-*N*-sulfonsäure. Zur Abtrennung vom Natriumchlorid fällt man das Mononatriumsalz durch Zusatz von verd. Salzsäure bis pH 5 unter Rühren und Kühlung aus. Dieses läßt sich aus seiner nicht zu verdünnten wäßr. Lösung durch Natriumchlorid leicht in dünnen Blättchen aussalzen. Die Verbindung ist, falls sie nicht eine kleine Menge gleichmäßig verteilten Alkalis als Stabilisator enthält, wenig lagerbeständig, sie reagiert bereits nach Stehenlassen über Nacht stark sauer und ist dann schon weitgehend in ein Gemisch von Carbamidsäure-benzylester und Natriumhydrogensulfat übergegangen. Die Analyse einer bei Raumtemperatur kurz i. Vak. getrockneten frischen Substanzprobe wies auf 1 Mol. Kristallwasser hin.

$\text{NaC}_8\text{H}_8\text{NO}_5\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (271.2) Ber. Na 8.50 N 5.15 S 11.85 Gef. Na 8.0 N 5.3 S 11.4

Dinatriumsalz der Carbamidsäure-benzylester-*N*-sulfonsäure: Zur Darstellung des reinen Dinatriumsalzes löst man das vorstehend erwähnte, bereits weitgehend natriumchloridfreie, noch etwas feuchte Mononatriumsalz (etwa 120 g) in 200 ccm 2*n* NaOH, erwärmt die Lösung auf 50–60° und versetzt unter Rühren allmählich mit 500 ccm Methanol. Dabei beginnt das Dinatriumsalz sich schon aus der warmen Lösung in schuppigen Blättchen auszuscheiden. Man kühlt auf 0°, saugt ab, wäscht mit Methanol und erhält etwa 100 g des lufttrockenen Salzes. Es ist in Wasser mit stark alkalischer Reaktion sehr leicht löslich, in Methanol praktisch unlöslich und auch aus konzentrierter Lösung durch Natriumchlorid nicht aussalzbar. Eine Probe der Substanz wird seit mehr als neun Jahren aufbewahrt, ohne eine Veränderung ihrer Eigenschaften zu zeigen.

$\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5\text{S} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (311.2) Ber. Na 14.78 N 4.51 S 10.29 Gef. Na 14.5 N 4.6 S 10.2

In ähnlicher Weise wurden die urethan-*N*-sulfonsauren Salze aus *n*-Butanol, *n*-Dodecanol und *n*-Octadecanol dargestellt, wobei die letzteren entsprechend der längeren Kohlenstoffkette weniger löslich sind, sich im übrigen aber sinngemäß gleichartig wie im beschriebenen Beispiel verhalten.

Natriumsalz der Carbamidsäure-phenylester-*N*-sulfonsäure: Zu einer Lösung von 25 g *Carbamidsäure-phenylester-*N*-sulfochlorid* in 100 ccm Aceton läßt man unter Rühren und Kühlung bei etwa 0° eine Lösung von 10.6 g *Natriumcarbonat* in 50 ccm Wasser in solcher Menge

zufließen, daß pH 5 nicht überschritten wird. Dabei erfolgt unter Entweichen von Kohlendioxyd Verseifung des Sulfochlorids und schließlich breiartige Ausscheidung dünner, farbloser Blättchen. Man saugt ab, preßt scharf ab, löst zur Reinigung nochmals in 200 ccm Wasser, saugt über Kieselgur klar, fällt mit 200 ccm gesätt. Natriumchloridlösung wieder aus und wäscht nach scharfem Abpressen annähernd chloridfrei. Die Verbindung ist bei Raumtemperatur viele Monate lang unverändert haltbar.

$\text{NaC}_7\text{H}_6\text{NO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (257.2) Ber. Na 8.94 N 5.45 S 12.46 Gef. Na 8.8 N 5.3 S 12.5

Eine mit verd. Salzsäure angesäuerte Lösung des Salzes scheidet nach dem Erhitzen, wobei Schwefelsäure frei wird, beim Abkühlen Carbamidsäure-phenylester (Schmp. 152° Gl.) aus. Versetzt man hingegen eine nicht zu verdünnte Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung oder mit etwas Natriumacetat bis pH 8 und erwärmt gelinde, so entweicht Kohlendioxyd, und aus der anfangs klaren Lösung scheidet sich nach vorheriger Trübung Phenol als zweite Phase aus, während die $-\text{NH} \cdot \text{SO}_3^-$ -Gruppe als sulfamidsaures Salz abgespalten wird.

Urethan-N-sulfonsäureamide

Man führt den Alkohol oder das Phenol mit I in sein Urethan-N-sulfochlorid über und setzt, ohne dieses zu isolieren, unmittelbar mit Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin, das man im Überschuß oder in Gegenwart von Triäthylamin oder Pyridin anwendet, weiter um. Die Urethan-N-sulfonsäureamide kann man wegen ihres sauren Charakters dem Reaktionsgemisch in vielen Fällen vorteilhaft als wasserlösliche Salze entziehen und aus deren wäbr. Lösung mit Säure ausfällen.

Die Urethan-N-sulfonsäureamide und ihre Salze sind in kristallisierter Form recht haltbare Substanzen, von denen eine größere Anzahl seit vielen Jahren ohne erkennbare Veränderung aufbewahrt wird. Beim anhaltenden Erhitzen mit Wasser oder Methanol werden die aus Ammoniak erhaltenen einfachen Urethan-sulfamide, ähnlich die aus primären Aminen gewonnenen Sulfonsäure-monoalkylamide an der $\text{NH}-\text{SO}_2$ -Brücke gespalten, die Sulfonsäure-dialkylamide wesentlich langsamer, was beim Umkristallisieren zu beachten ist. Auch sind die Carbamidsäure-alkylester-N-sulfonsäureamide im allgemeinen beständiger als die entsprechenden Arylesterderivate.

Carbamidsäure-methylester-N-sulfonsäureamid: Eine aus 28.3 g (0.2 Mol) I und 6.4 g (0.2 Mol) Methanol in 100 ccm CH_2Cl_2 unter Kühlung bereitete Lösung von Carbamidsäure-methylester-N-sulfochlorid läßt man in 100 ccm CH_2Cl_2 , in welches NH_3 eingeleitet wird, unter Rühren und unter Kühlung bei -20° so zufließen, daß NH_3 stets im Überschuß vorhanden ist. Überschüss. Ammoniak und Methylenchlorid werden dann i. Wasserstrahlvak. vertrieben, der Rückstand in möglichst wenig Wasser aufgenommen und unter Kühlung mit konz. Salzsäure schwach kongosauer gemacht. Dabei scheidet sich die Verbindung in farblosen Nadeln aus. Man saugt scharf ab, wäscht mit möglichst wenig Wasser annähernd chloridfrei, kristallisiert aus Essigester oder löst in Methanol und bringt durch Zusatz von CCl_4 zur Kristallisation. Schmp. $139-140^\circ$ (K. Gl. Gasentwicklung). Wegen der guten Löslichkeit in Wasser ist die Reinausb. (10 g) nur mäßig. Die beträchtliche Differenz zur Schmp.-Angabe ($124-125^\circ$) der Literatur⁵⁾ (erhalten aus Natrium-sulfurylamid und Chlorkohlen-säure-methylester) ist wahrscheinlich teilweise durch eine andere Erhitzungsgeschwindigkeit erklärlich.

Leicht löslich in Wasser und Methanol, löslich in siedendem Essigester, wenig in kaltem Essigester und Methylenchlorid, sehr wenig in CCl_4 und Cyclohexan.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (154.2) Ber. C 15.57 H 3.94 N 18.17 OCH_3 20.10 S 20.75
Gef. C 15.6 H 3.9 N 18.1 OCH_3 20.0 S 21.2

⁵⁾ E. F. DEGERING, G. L. JENKINS und B. E. SANDERS, J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 39, 624 [1950]; C. 1954, 983.

Die analogen Verbindungen aus höheren Alkoholen sind wegen ihrer geringeren Löslichkeit in besserer Ausbeute zu isolieren.

Carbaminsäure-methylester-N-[sulfonsäure-dimethylamid]: Zu 200 ccm flüssigem *Dimethylamin* (etwas mehr als 3 Mol) läßt man eine Lösung von 174 g (1 Mol) *Carbaminsäure-methylester-N-sulfochlorid* in 300 ccm Äther unter Rühren und Kühlung bei -30° zufließen und destilliert anschließend den Äther und überschüss. Amin unter vermindertem Druck ab. Den pulverigen, trockenen Rückstand versetzt man unter Rühren mit konz. Salzsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion, schüttelt mit 1 l Äther und noch wiederholt mit geringeren Mengen Äther aus, verdampft die vereinigten Extrakte und hält den Rückstand einige Zeit lang auf $60-70^{\circ}$ bei < 1 Torr. Es hinterbleiben etwa 150 g dickflüssiges Öl, das beim Abkühlen kristallin erstarrt. Eine durch partielles Schmelzen und Absaugen gereinigte Substanzprobe schmolz scharf bei 52.5° (Gl.), Sdp. $_{0.1}$ 135° (nahezu unzersetzt); in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht bis sehr leicht löslich, wenig in CCl_4 , sehr wenig in Cyclohexan.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (182.2) Ber. N 15.38 S 17.60 OCH_3 17.03 OCH_3 bei 360° 51.10
Gef. N 15.6 S 17.9 OCH_3 17.2 OCH_3 bei 360° 51.4

Beim Versetzen der Ätherlösung mit Natriummethylatlösung fällt das Natriumsalz aus, das aus heißem Methanol in derben Kristallen mit 1 Mol. Kristallmethanol erhalten wird.

$\text{NaC}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (236.2) Ber. Na 9.75 N 11.85 OCH_3 26.25 S 13.57
Gef. Na 9.7 N 12.1 OCH_3 27.2 S 13.6

Umsetzung mit Phosphorpentachlorid: 18.2 g (0.1 Mol) *Carbaminsäure-methylester-N-sulfonsäure-dimethylamid* werden mit 20.8 g (0.1 Mol) PCl_5 erwärmt. Dabei entweicht zunächst vorwiegend *Chlorwasserstoff*, und das Gemisch wird homogen. Nach Erreichen von 85° steigt die Reaktionstemperatur spontan ziemlich rasch bis 115° , wobei hauptsächlich *Methylchlorid* entweicht, ohne daß jedoch die Reaktion Neigung zeigt, explosiv „durchzugehen“, wie das bei der Umsetzung von Urethan mit PCl_5 ³⁾ leicht geschieht. Sodann wird bei 15 Torr in eine Kältefalle destilliert. Deren Inhalt gibt bei 100 Torr eine bei $72-75^{\circ}$ (12 g) und eine bei $118-120^{\circ}$ (10 g) siedende Fraktion.

Die tiefer siedende, n_{20}° 1.468 reagiert unter CO_2 -Entwicklung heftig mit Wasser und zeigt im übrigen die von A. W. KIRSSANOW beschriebenen Eigenschaften des *N-Chlorphosphonyl-isocyanats*.

$\text{CCl}_2\text{NO}_2\text{P}$ (159.9) Ber. Cl 44.34 N 8.77 P 19.37 Gef. Cl 44.6 N 8.6 P 19.1

Die höhersiedende Fraktion reagiert bei Raumtemperatur kaum mit Wasser und stellt *Dimethylamido-sulfochlorid*⁶⁾ dar.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{ClNO}_2\text{S}$ (143.6) Ber. Cl 24.7 N 9.76 S 22.30 Gef. Cl 24.3 N 9.9 S 22.4

Mit wäBr. *Ammoniak* erhält man daraus das unsymm. *N,N*-Dimethyl-sulfuryl-amid⁷⁾ vom Schmp. $97-98^{\circ}$.

Carbaminsäure-n-butylester-N-sulfanilid: Einer Lösung von 56 g (0.6 Mol) *Anilin* in 300 ccm CH_2Cl_2 läßt man unter Rühren und Kühlung eine aus 42.5 g (0.3 Mol) *I* und 22.2 g (0.3 Mol) *n*-Butanol in 200 ccm CH_2Cl_2 bereitete Lösung von *Carbaminsäure-n-butylester-N-sulfochlorid* zufließen. Man saugt vom Anilin-hydrochlorid ab und entzieht dem Filtrat die Verbindung mit verd. Natronlauge als leicht wasserlösliches Salz. Man fällt mit Salzsäure, saugt ab, löst

⁶⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band XI/2, S. 701, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

⁷⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band XI/2 S. 716, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

Tab. 2. Urethan-*N*-sulfonsäureamide $\text{RO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{matrix}$

Alkoholkomponente	Aminkomponente	Rkt.-Medium (Krist.-Mittel)	Schmp. °C	Formel (Mol.-Gew.)	N	S
Methanol	Anilin	CH_2Cl_2 (Benzol)	129—130 (Gl. a.)	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (230.2)	Ber. 12.17 Gef. 12.6	13.92 14.0
Methanol	Cyclohexylamin	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	149 (Gl. a.)	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (236.3)	Ber. 11.87 Gef. 12.0	13.56 13.6
Methanol	Benzylamin	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	112—113 (Gl. a.)	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (244.3)	Ber. 11.48 Gef. 11.4	13.12 13.2
Methanol	γ -Phenylendiamin (Bis-Verb.)	Acetonitril ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	187—190 (Zers.)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ (382.3)	Ber. 14.65 Gef. 14.7	16.74 15.4
Äthanol	Ammoniak	Äther (Lit. ¹¹): (Essigester)	138—139 134—135 (K. Gl.)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (168.2)	Ber. 16.66 Gef. 16.8	19.05 19.1
Äthanol	Cyclohexylamin	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	166—167 (Gl. a.)	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (250.3)	Ber. 11.19 Gef. 11.4	12.80 12.5
Äthanol	Anilin	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	141—142 (Gl. a.)	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (244.3)	Ber. 11.47 Gef. 11.8	13.12 13.0
Äthanol	4-Aminophenetol	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	164—165 (Gl. a.)	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (288.3)	Ber. 9.71 Gef. 10.2	11.12 11.2
Äthanol	4-Aminobenzoessäure- äthylester	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	154—155 (Gl. a.)	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (316.3)	Ber. 8.85 Gef. 8.7	10.13 10.1
2-Chlor- äthanol	Dimethylamin	Äther (Äther)	47—48 (Gl.)	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ (230.7)	Ber. 12.15 Gef. 12.2	13.90 13.9
2-Chlor- äthanol	4-Aminotoluol	Benzol ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	149—150 (Gl. a.)	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ (292.7)	Ber. 9.57 Gef. 9.6	10.93 11.2
n-Propanol	n-Propylamin	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	90—91 (Gl. a.)	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (224.3)	Ber. 12.48 Gef. 12.4	14.28 14.1
Propanol- (2)	Anilin	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	157—159 (K. Gl.)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (258.3)	Ber. 10.85 Gef. 10.7	12.42 12.5
n-Butanol	Ammoniak	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	115—117 (Gl. a.)	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (196.2)	Ber. 14.28 Gef. 14.4	16.34 16.8
n-Butanol	Cyclohexylamin	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	105 (Gl.)	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (278.4)	Ber. 10.06 Gef. 10.4	11.50 11.1
n-Butanol	Anilin	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	129—130 (Gl. a.)	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (272.3)	Ber. 10.25 Gef. 10.3	11.72 11.7
2-Äthyl- butanol	Ammoniak	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	141—142 (K. Gl.)	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (224.3)	Ber. 12.50	14.30
2-Äthyl- hexanol	Ammoniak	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	117—118 (Gl. a.)	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (252.3)	Ber. 11.11	12.70
n-Dodecanol	Ammoniak	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	143—144 (Gl. a.)	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (308.4)	Ber. 9.08 Gef. 8.8	10.40 10.3
n-Dodecanol	Dimethylamin	Äther ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	45—46 (Gl.)	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (336.5)	Ber. 8.33 Gef. 8.3	9.52 9.6
n-Octa- decanol	Dimethylamin	Äther (CH_3OH)	71—72 (Gl.)	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (420.6)	Ber. 6.66 Gef. 6.5	7.62 7.5
Butandiol- (1.4) (Bis-Verb.)	Anilin	CH_2Cl_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)	167—178 (Zers.)	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ (486.5)	Ber. 11.52 Gef. 11.6	13.18 13.3

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Alkohol-komponente	Amin-komponente	Rkt.-Medium (Krist.-Mittel)	Schmp. °C	Formel (Mol.-Gew.)	N	S
Allyl-alkohol	Allylamin	Benzol (Benzol)	75—76 (Gl.)	$C_7H_{12}N_2O_4S$ (220.2)	Ber. 12.73 Gef. 12.7	14.57 14.5
Allyl-alkohol	Anilin	CH_2Cl_2 CH_3OH/H_2O	115—116 (Gl. a.)	$C_{10}H_{12}N_2O_4S$ (256.3)	Ber. 10.93 Gef. 11.0	12.51 12.6
Cyclo-hexanol	Dimethyl-amin	Äther (CH_3OH/H_2O)	92—93 (Gl.)	$C_9H_{18}N_2O_4S$ (250.3)	Ber. 11.20 Gef. 11.1	12.8 12.90
Cyclo-hexanol	Anilin	CH_2Cl_2 (CH_3OH/H_2O)	139—140 (Gl. a.)	$C_{13}H_{18}N_2O_4S$ (274.3)	Ber. 10.22 Gef. 9.9	11.68 11.4
Phenol	Ammoniak	CH_2Cl_2 (CH_3OH/H_2O)	141—142 (K. Gl.)	$C_7H_8N_2O_4S$ (216.2)	Ber. 12.95 Gef. 13.2	14.80 14.9
Phenol	Dimethyl-amin	Äther (CH_3OH/H_2O)	123—125 (Gl. a.)	$C_9H_{12}N_2O_4S$ (244.2)	Ber. 11.48 Gef. 11.6	13.13 13.2
Phenol	Anilin	CH_2Cl_2 (CH_3OH/H_2O)	135—136 (Gl. a.)	$C_{13}H_{12}N_2O_4S$ (292.3)	Ber. 9.59 Gef. 9.7	10.97 10.5
Benzyl-alkohol	Ammoniak	CH_2Cl_2 (CH_3OH/H_2O)	138—139 (K. Gl.)	$C_8H_{10}N_2O_4S$ (230.2)	Ber. 12.17 Gef. 12.2	13.91 13.8
Benzyl-alkohol	n-Propyl-amin	CH_2Cl_2 (CH_3OH/H_2O)	138—139 (Gl.)	$C_{11}H_{16}N_2O_4S$ (272.3)	Ber. 10.30 Gef. 10.4	11.78 11.8
Benzyl-alkohol	n-Butyl-amin	CH_2Cl_2 (CH_3OH/H_2O)	132—133 (Gl.)	$C_{12}H_{18}N_2O_4S$ (286.3)	Ber. 9.79 Gef. 9.7	11.20 11.1
Benzyl-alkohol	4-Amino-benzoe-säure-[diäthyl-amino-äthylester]	CH_2Cl_2 (CH_3OH/H_2O)	141—142 (Gas-entw.)	$C_{21}H_{27}N_3O_6S$ (449.5)	Ber. 9.35 Gef. 9.0	7.13 6.9

in Methanol und versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Kristallisation: Farblose Nadeln vom Schmp. 129—130° (Gl. a.). Reinausb. etwa 50 g.

$C_{11}H_{16}N_2O_4S$ (272.3) Ber. N 10.25 S 11.72 Gef. N 10.3 S 11.7

Tab. 2 zeigt eine Reihe analog hergestellter, analysierter Verbindungen. Statt überschüss. Amin anzuwenden, kann man natürlich auch beispielsweise Triäthylamin als säurebindendes Reagenz verwenden. Man kann die Umsetzung aber auch nach SCHOTTEN-BAUMANN durchführen, indem man die Lösung des Urethan-*N*-sulfochlorids zu einer wäßr. Mischung desamins und eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels unter Rühren und unter Zusetzen von Lauge bei ständig alkalischer Reaktion zufließen läßt. Indessen sind dabei die Ausbeuten infolge teilweiser Hydrolyse im allgemeinen niedriger als bei der Umsetzung in wasserfreiem Reaktionsmedium.

Urethan-*N*-sulfonsäureester

Die präparative Darstellung der Urethan-*N*-sulfonsäure-alkylester, besonders der Methylester bietet, wie bereits im allgemeinen Teil angedeutet, nur geringes Interesse. Es handelt sich um ölige oder tiefschmelzende Verbindungen, die sehr leicht einer Hydrolyse bzw. Alkoholyse unter Bildung der freien Urethane unterliegen, wie das folgende, in präparativer Hinsicht etwas günstiger liegende Beispiel zeigt.

Butandiol-(1.4)-bis-[carbaminsäureester-*N*-sulfonsäure-methylester]: Man trägt 37.3 g (0.1 Mol) des aus *Butandiol*-(1.4) und *I* erhältlichen Bis-[urethan-*N*-sulfochlorids] bei -40°

in Methanol ein, setzt unter Kühlung 200 ccm $2n$ CH_3ONa zu und verdampft unter 0° i. Vak. Man löst den Rückstand unter Kühlung in 100 ccm $2n$ HCl , schüttelt mit CH_2Cl_2 aus, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und hält eine Zeitlang bei 1 Torr. Es verbleiben etwa 20 g eines zähen Öles, das langsam kristallisiert. Schmp. unscharf $70-74^\circ$ (K. Gl.).

$C_8H_{16}N_2O_{10}S_2$ (364.2) Ber. N 7.68 OCH_3 17.03 S 17.60 Gef. N 7.5 OCH_3 15.5 S 17.2

Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich. Der Säuretitel der Lösung steigt bei längerem Stehenlassen oder rasch beim Erhitzen etwa auf das Doppelte an, und es scheidet sich der in Wasser schwer lösliche *Butandiol-(1.4)-bis-carbamidsäureester* (Schmp. $201-202^\circ$, Gl. a.) aus. Die Substanz verwandelt sich im Laufe einiger Wochen in eine glasige, zähflüssige Masse.

Didodecylsulfat: Man setzt *Carbamidsäure-methylester-N-sulfochlorid* in CH_2Cl_2 mit *n-Decanol* in Gegenwart von Triäthylamin um und isoliert den gebildeten *N-Sulfonsäure-dodecylester* nach Verrühren mit verd. Salzsäure durch Aufnehmen in Methylenchlorid und Verdampfen des Lösungsmittels als dickflüssiges Öl. 20 g des Öles erhitzt man kurze Zeit auf 170° bis zur beginnenden Trübung, nimmt in Methanol auf, entfärbt mit Kohle und versetzt mit wenig Wasser bis zur beginnenden Kristallisation. Man erhält 5 g *Didodecylsulfat*, nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose, prächtige Bänder vom Schmp. 48° (Gl.) (Lit.⁸⁾; 48.5°).

$C_{24}H_{50}O_4S$ (434.7) Ber. C 66.30 H 11.60 S 7.36 Gef. C 66.3 H 11.5 S 7.2

Die Darstellung der Urethan-*N*-sulfonsäure-aryl-ester hingegen bereitet keine Schwierigkeiten. Es sind gut kristallisierende und beständige Verbindungen, deren saurer Charakter im Vergleich zu den Urethan-*N*-sulfamiden wesentlich stärker ausgeprägt ist.

Carbamidsäure-methylester-N-sulfonsäure-phenylester: Einer Lösung von 18.8 g (0.2 Mol) *Phenol* und 20.2 g (0.2 Mol) Triäthylamin in 100 ccm Diäthyläther läßt man eine Lösung von 35 g (0.2 Mol) *Carbamidsäure-methylester-N-sulfochlorid* in 50 ccm Äther zufließen. Das gebildete Triäthylamin-hydrochlorid entzieht man der Mischung durch Ausschütteln mit Wasser. Der Ätherschicht entzieht man nun das gebildete Produkt durch Ausschütteln mit 200 ccm *n* NaOH als leicht wasserlösliches Natriumsalz. Die abgetrennte wäßr. Schicht wird i. Vak. von Äther befreit und dann unter Rühren tropfenweise mit verd. Salzsäure bis zur kräftigen Trübung versetzt. Durch Absaugen über Tierkohle werden die anfangs ausgeschiedenen öligen Verunreinigungen entfernt und der *N-Sulfonsäure-phenylester* aus der klaren Lösung durch weiteren Zusatz von Salzsäure unter Kühlung in farblosen Nadeln ausgeschieden. Man saugt ab, wäscht reichlich mit Wasser und trocknet i. Vak., Schmp. $63-64^\circ$ (Gl.), Ausb. 40 g. Der stark saure Charakter der Verbindung erweist sich durch ihre leichte Löslichkeit in Natriumacetatlösung.

$C_8H_9NO_5S$ (231.2) Ber. N 6.06 S 13.87 OCH_3 13.42 Gef. N 6.1 S 14.0 OCH_3 12.8

Carbamidsäure-p-chlorphenylester-N-sulfonsäure-p-chlorphenylester: Eine Mischung aus 26 g (0.2 Mol) *4-Chlor-phenol* und 100 ccm Benzol wird unter Rühren mit 14.2 g (0.1 Mol) *I* versetzt. Es erfolgt Lösung unter Selbsterwärmung. Danach versetzt man mit 8 g (0.1 Mol) *Pyridin*. Die Mischung erwärmt sich dabei weiter bis 80° . Man kühlt auf 20° und verrührt mit 100 ccm Wasser. Dabei geht Pyridin-hydrochlorid in die wäßr. Phase über, und das Reaktionsprodukt scheidet sich aus der Benzolphase zum größten Teil kristallin aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet i. Vak. Ausb. 25 g. Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. $136-137^\circ$ (Gl. a.).

$C_{13}H_9Cl_2NO_5S$ (362.2) Ber. Cl 19.58 N 3.86 S 8.85 Gef. Cl 19.4 N 4.0 S 9.1

⁸⁾ CH. BARKENBUS und J. OWEN, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1204 [1934]; C. 1934 II, 418.

Die Verbindung gibt ein in heißem Wasser leicht, in kaltem nur mäßig lösliches Natriumsalz.

In ähnlicher Weise wurden noch die nachstehenden Ester dargestellt, zum Teil durch Umsetzung der Urethan-*N*-sulfochloride mit den wasserfreien Natriumphenolaten, erhalten durch azeotrope Entwässerung von Mischungen des Phenols mit der berechneten Menge konz. Natronlauge in siedendem Toluol unter Rühren.

Tab. 3. Urethan-*N*-sulfonsäure-phenylester
RO—CO—NH—SO₂—OAr

Alkohol- kom- ponente	Phenol- kom- ponente	Rkt.-Medium (Krist.-Mittel)	Schmp. °C	Formel (Mol.-Gew.)		N	S
Methanol	4-Chlor- phenol	Benzol (Benzol)	90 (Gl.)	C ₈ H ₉ ClNO ₅ S (231.2)	Ber.	5.27	12.07
Methanol	4-Nitro- phenol	Benzol (CH ₃ OH/H ₂ O)	141—142 (Gl. a.)	C ₈ H ₈ N ₂ O ₇ S (276.2)	Gef.	5.2	11.9
Äthanol	4-Nitro- phenol	Benzol (umgefällt)	79—80 (Gl. a.)	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₇ S (290.3)	Ber.	10.15	11.60
Propanol- (2)	4-Chlor- phenol	Benzol (umgefällt)	70—71 (Gl.)	C ₁₀ H ₁₂ ClNO ₅ S (293.7)	Gef.	10.2	11.5
n-Butanol	4-Nitro- phenol	Benzol (umgefällt)	89—90 (Gl. a.)	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₇ S (318.3)	Ber.	9.65	11.04
					Gef.	9.7	11.2
					Ber.	4.77	10.91
					Gef.	4.6	10.9
					Ber.	8.80	10.07
					Gef.	8.7	10.2