

Reaktionen von Trichlormethansulfenylchlorid mit Stickstoffverbindungen

II. Sulfenylierung von aliphatischen Amiden*

ALEXANDER SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus, Aarhus C, Dänemark

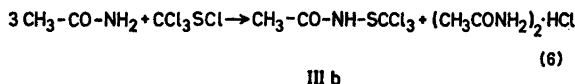
Es werden beschrieben: die *N*-Sulfenylierung von aliphatischen Amiden und Bisamiden, die *C*-Sulfenylierung von *N*-Alkylformamiden sowie Reaktionen von Sulfonamiden mit Trichlormethansulfenylchlorid.

Während Umsetzungen von Trichlormethansulfenylchlorid mit Verbindungen vom Imidtypus sehr intensiv bearbeitet worden sind,¹⁻⁴ war über Umsetzungen mit einfachen Carbonsäureamiden zu Beginn der vorliegenden Untersuchung so gut wie nichts bekannt. Aus diesem Grunde erschien es von besonderem Interesse zu untersuchen, ob sich Triacylguanidine nach (1) darstellen lassen, ob sich der Amidstickstoff nach (2) bzw. (3) sulfenylieren bzw. disulfenylieren lässt und ob sich Amide mit Trichlormethansulfenylchlorid nach (4) cyclisieren lassen.

Bei allen synthetischen Arbeiten mit Trichlormethansulfenylchlorid bestehen gewisse Schwierigkeiten, denen man Rechnung zu tragen hat. Unter anderem ist Trichlormethansulfenylchlorid bedeutend weniger reaktiv als Sulfenylchloride im allgemeinen, so dass generell für Sulfenylchloride ausgearbeitete Methoden beim Trichlormethansulfenylchlorid oft versagen. Andererseits findet bei den häufig erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen manchmal ein völliger Abbau des Trichlormethansulfenylchlorids statt, so dass man weder schwefelhaltige Produkte noch Orthokohlensäurederivate erhält. Eine weitere Komplikation besteht darin, dass Trichlormethansulfenylchlorid auf eine Reihe wasserstoffhaltiger Substrate als Chlorierungsmittel wirkt und dabei selbst in Hexachlordimethyldisulfid übergeführt wird.

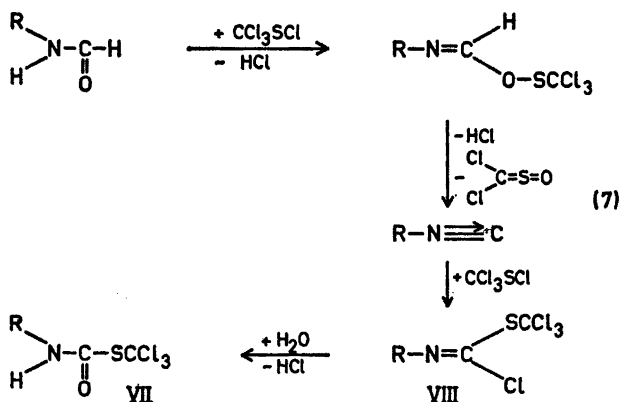
* Auszugsweise vorgetragen auf der Hauptversammlung und Kekulé-Feier der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Bonn, 1965 (*Angew. Chem.* 77 (1965) 1040); teilweise Gegenstand der deutschen Patentanmeldung Nr. S 99 688 IV b/ 12 o vom 27.9.1965. Teil I, siehe Literaturzitat ¹⁰.

Bei der Ausarbeitung geeigneter Bedingungen für Reaktion (2) zeigte es sich bald, dass erhöhte Temperaturen und die Gegenwart starker Basen im allgemeinen zu vermeiden sind. Hierin besteht ein bemerkenswerter Unterschied zum Dichlorfluormethansulfonylchlorid, mit dem sich Amide in siedendem Dioxan in guter Ausbeute sulfonylieren lassen.⁶ Auch die Wahl des Lösungsmittels erwies sich als kritisch und es zeigte sich, dass die *N*-(Trichlormethansulfonyl)-amide *III* in befriedigender Ausbeute erhalten werden, wenn man Trichlormethansulfonylchlorid bei Zimmertemperatur in 1,2-Dimethoxyäthan mit einem Überschuss an Amid umsetzt. Der entstehende Chlorwasserstoff wird vom überschüssigen Amid unter Bildung des entsprechenden (meist in 1,2-Dimethoxyäthan schwerlöslichen) Amidhydrochlorids gebunden. Die Menge des einzusetzenden Amids ergibt sich aus der Stöchiometrie des im allgemeinen bekannten Amidhydrochlorids. In Gleichung (6) ist der Reaktionsverlauf für den Fall des Acetamids wiedergegeben.

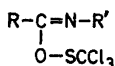


Allerdings sind der Art der Substituenten R und R' im Ausgangsstoff *I* enge Beschränkungen auferlegt. Als Gruppe R bzw. R' dürfen nur unverzweigte und unsubstituierte aliphatische Reste zugegen sein, andernfalls gelingt die Reaktion nicht. Harnstoff, *N*-Methylharnstoff und *N,N'*-Dimethylharnstoff lassen sich nach (2) sulfonylieren, höher oder mit anderen Gruppen substituierte Harnstoffe nicht.

Eine Komplikation tritt bei den *N*-substituierten Formamiden (*II*, R = H, R' ≠ H) auf und zwar erhält man im allgemeinen zwei isomere Produkte, das *N*-(Trichlormethansulfonyl)-*N*-R'-formamid *III* (R = H, R' ≠ H) sowie den Thiolcarbaminsäureester *VII* (R ≠ H). Wir stellen uns vor, dass die folgenden Teilschritte zur Bildung von *VII* führen:



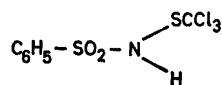
Als Beweis lässt sich anführen, dass sich *VII* auch durch Hydrolyse des aus Trichlormethansulfonylchlorid und dem entsprechenden Isocyanid erhaltenen Produkts *VIII* darstellen lässt. Auf Grund dieser Befunde wurde bei allen Amidsulfonylierungen eingehend auf die Anwesenheit der isomeren Iminoätherderivate *IX* geprüft; dafür ergaben sich in keinem Falle Anhaltspunkte.



IX

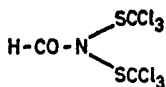
Die Priorität für die Darstellung von *N*-(Trichlormethansulfonyl)-amiden *III* ist bereits vor einiger Zeit in einem Patent ⁷ beansprucht worden, jedoch ohne konkrete Beispiele. Wir konnten uns durch Nacharbeitung der Patentvorschrift davon überzeugen, dass *III* (R = Ar) unter diesen Bedingungen (*II*:CCl₃SOCl = 1:1, siedendes Dioxan) wenn überhaupt, dann nur in Spuren gebildet wird bzw. beständig ist und dass hauptsächlich andere Produkte entstehen (nämlich 5-Aryl-1,3,4-oxathiazol-2-one, über die wir demnächst berichten werden). *II* (R = Alkyl) entstehen nach der Patentvorschrift nur in niedrigen Ausbeuten.

Dass sich auch Sulfonsäureamide mit Trichlormethansulfonylchlorid sulfonylieren lassen, konnten wir am Beispiel des Benzolsulfonamids zeigen. Allerdings sind hier wesentlich schärfere Bedingungen notwendig. Die Reaktionspartner werden ohne Lösungsmittel auf 130° erhitzt; neben viel unverändertem Benzolsulfonamid erhält man 5 % *X*.

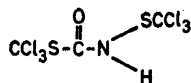


X

Eine Disulfonylierung nach (3) konnten wir nur im Falle des Formamids erzielen und zwar durch Zusatz von Triäthylamin als säurebindendes Mittel. Merkwürdigerweise erhält man die beste Ausbeute, wenn man 100 % Überschuss an Formamid verwendet. Für die so erhaltene Verbindung *XI* konnten wir anhand der NMR- und IR-Spektren die isomere Struktur *XII* ausschließen. Eine Zweitsulfonylierung der Monosubstitutionsprodukte *III* (R' = H) gelang uns in keinem Falle.



XI



XII

Nach Gleichung (4) zu erwartende Tetrahydro-1,4,2,5-dithiadiazinderivate *V* liessen sich nicht fassen, auch Einwirkung von Basen auf *III* ($R' = H$) führte nicht zu Cyclisierungsprodukten.

Als Ausgangsstoffe für Cyclisierungsversuche sollten weiterhin Monosulfonylderivate von Bisamiden und Bissulfonamiden dargestellt werden. Das gelang nicht, stattdessen erhielt man stets die Disulfonylderivate neben unverändertem Ausgangsmaterial.

Die *N*-(Trichlormethansulfonyl)-amide *III* werden erwartungsgemäss von Chlorwasserstoff in Amid und Sulfonylchlorid gespalten. Deswegen ist bei der Aufarbeitung auf vollständige Entfernung anhaftenden Chlorwasserstoffs zu achten. Wie bereits oben erwähnt, führt die Einwirkung starker Basen auf *III* ($R' = H$) nicht zur Cyclisierung zu *V*, sondern zum völligen Abbau. Charakteristisch ist die intramolekulare Cyclisierung, die beim Erhitzen mit Benzamid eintritt.⁸ Über die in dieser Reaktion gebildeten 1,3,4-Oxathiazol-2-one wird demnächst gesondert berichtet. Versuche, die *N*-(Trichlormethansulfonyl)-amide zu den entsprechenden Sulfonylderivaten zu oxydieren, führten nicht zum Ziele. *III* ($R' = H$) werden von Dimethylsulfat nicht *O*-methyliert. Nach Erhitzen mit Essigsäureanhydrid konnten keine wohldefinierten Produkte isoliert werden. Beim *N*-(Trichlormethansulfonyl)-harnstoff *III k* interessierte insbesondere die Reaktivität der unsubstituierten Amidgruppe sowie der Abbau zum Trichlormethansulfenamid CCl_3SNH_2 bzw. dessen Folgeprodukten.¹⁰ Die entsprechenden Versuche führten nicht zu Derivaten der Trichlormethansulfensäure. So isoliert man z.B. nach Behandlung mit Essigsäureanhydrid nur *N,N'*-Diacetylharnstoff. Umsatz von *III k* mit salpetriger Säure bzw. mit Butylnitrit führt zum Abbau zu schlecht definierten Produkten. Formell sollte sich das *N*-(Trichlormethansulfonyl)-formamid *III a* durch Wasserabspaltung in das Trichlormethansulfonylisocyanid CCl_3S-NC überführen lassen. Versuche in dieser Richtung (mit Thionylchlorid) schlugen fehl. Auch das Isocyaniddibromid $CCl_3S-N=CBr_2$ liess sich nicht fassen.

Die hier beschriebenen Verbindungen zeigen erwartungsgemäss deutliche biologische Wirkungen, insbesondere gegenüber Pilzen, Insekten und Bakterien. Im folgenden seien einige Ergebnisse der (noch nicht abgeschlossenen) biologischen Untersuchungen hervorgehoben: Insektizide Wirkung zeigen insbesondere *III b*, *III c*, *III d*, *III h*, *III i*, *III j*, *III n*, *III o*, *VII a*, *VII c*, *X* und *XI*. *III d* ist wirksam gegen Nematoden. Im Rattenversuch wirkt *VI* amoebizid. Bodenfungizide Eigenschaften haben *III c*, *III d*, *III e*, *III h*, *III i*, *III j*, *III n*, *III o* und *XI*. Bei der Prüfung als Saatgutbeizmittel erwiesen sich als aktiv: *III h*, *III i*, *III j* (hier wurden bei der Streifenkrankheit der Gerste 91 % der Wirksamkeit des Standardpräparates erreicht), *III k*, *III n* und *III o*. *XI* setzt beim Apfelschorf den Befallsgrad stark herab, hat aber keine kurative Wirkung. Fungistatisch auf pathogene Pilze wirken *in vitro*: *III a*, *III e*, *III l*, *VII a* und *XI*. In keinem Falle reichte die Aktivität für eine praktische Verwendung aus.

Ich danke dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. Hakon Lund, für die Bereitstellung von Institutsmitteln und "Statens almindelige Videnskabsfond" für finanzielle Unterstützung. Den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland) bin ich für Chemikalienspenden sowie für biologische und pharmakologische Untersuchungen zu

Dank verpflichtet. Fräulein Tove Willum Jensen nahm mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

N,N',N''-Tris-(p-toluolsulfonyl)-guanidin VI. 68,4 g (0,4 Mol) *p*-Toluolsulfonamid und 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfonylchlorid werden in 200 ml Xylol 10 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten werden 45,0 g *p*-Toluolsulfonamid abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt und erstarrt beim Digerieren mit Äther. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhält man 3,85 g (16 %) Rohprodukt, F: 168–186°. Es wird nacheinander aus Acetonitril, Chloroform/Äther und Toluol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 186–189° steigt. (Gef. C 50,71; H 4,27; N 8,33; S 17,64. Ber. für $C_{22}H_{23}N_3O_6S_3$: C 50,66; H 4,44; N 8,06; S 18,44. Molekulargewicht (Rast): gef. 541. Ber. 522).

N-(Trichlormethansulfonyl)-amide III. 2 oder 3 Mol des Amids (je nach der Stöchiometrie des zu erwartenden Amidhydrochlorids) und 1 Mol Trichlormethansulfonylchlorid werden in 1,2-Dimethoxyäthan ohne äussere Erwärmung oder Kühlung einige Stunden (bis zum Verlassen der gelben Farbe) gerührt. Es wird filtriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand nach vorherigem Digerieren mit Wasser umkristallisiert. Die Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Folgende Amide reagieren unter diesen Bedingungen nicht: Stearinsäureamid, Ölsäureamid, Phenyllessigsäureamid, Milchsäureamid, Methoxyacetamid, Phenoxyacetamid, Chloracetamid, Benzamid, Phenylharnstoff, *N,N*-Dimethylharnstoff, *N*-Methyl-*N'*-phenylharnstoff, Biuret, Urethan, Oxamid, Oxamidsäureäthylester, Hydrazodicarbonamid, Asparagin, 2-Pyridon, 1,3-Oxazolidon-2, Colchicin und Chloromycetin.

Folgende Verbindungen wurden erhalten:

III a: R = H, R' = H, Ausbeute 40 %, F: 76,5–78,5° (aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther). (Gef. C 12,31; H 1,01; Cl 53,25; N 7,25; S 16,31. Ber. für $C_4H_4Cl_2NOS$: C 12,35; H 1,04; Cl 54,69; N 7,21; S 16,48).

III b: R = CH_3 , R' = H, Ausbeute 22 %, F: 91,5–93° (aus Benzin). (Gef. C 17,24; H 1,86; Cl 49,10; N 6,35; S 15,09. Ber. für $C_3H_4Cl_2NOS$: C 17,28; H 1,93; Cl 51,02; N 6,72; S 15,38).

III c: R = C_2H_5 , R' = H, Ausbeute 24 %, F: 81,5–83° (aus Benzin). (Gef. C 21,84; H 2,63; Cl 46,60; N 6,36; S 14,61. Ber. für $C_4H_6Cl_2NOS$: C 21,59; H 2,71; Cl 47,81; N 6,30; S 14,41).

III d: R = $n-C_3H_7$, R' = H, Ausbeute 44 %, F: 77–78,5° (aus Benzin). (Gef. C 25,90; H 3,35; Cl 44,10; N 5,84; S 13,42. Ber. für $C_6H_8Cl_2NOS$: C 25,39; H 3,41; Cl 44,96; N 5,92; S 13,55).

III e: R = $C_6H_5CH=CH$, R' = H, Ausbeute 21 %, F: 154–157° (aus Acetonitril). (Gef. C 40,45; H 2,74; Cl 35,70; N 4,85; S 11,15. Ber. für $C_{10}H_8Cl_2NOS$: C 40,49; H 2,72; Cl 35,86; N 4,72; S 10,81).

III f: R = H, R' = C_2H_5 , Ausbeute 41 %, Kp. 76–77°/0,8 mm, n_D^{25} 1,5227. (Gef. C 21,64; H 2,66. Ber. für $C_4H_6Cl_2NOS$: C 21,58; H 2,72).

III g: R = H, R' = $n-C_3H_7$. Nur als Azeotrop mit ca. 77 % *III g* und 23 % CCl_3SSCCl_3 erhalten (Kp. 63–64°/0,2 mm, n_D^{25} 1,5312).

III h: R = CH_3 , R' = CH_3 , Ausbeute 40 %, Kp. 69°/0,1 mm, n_D^{25} 1,5340. (Gef. C 20,38; H 2,48; Cl 47,90; N 6,47; S 14,30. Ber. für $C_4H_4Cl_2NOS$: C 21,59; H 2,71; Cl 47,81; N 6,30; S 14,41).

III i: R = CH_3 , R' = $n-C_3H_7$, Ausbeute 63 %, Kp. 76°/0,3 mm, n_D^{25} 1,5190. (Gef. C 27,42; H 3,76; Cl 42,50; N 5,93; S 13,42. Ber. für $C_6H_{10}Cl_2NOS$: C 28,76; H 4,02; Cl 42,44; N 5,59; S 12,80).

III j: R = CH_3 , R' = $n-C_4H_9$, Ausbeute 43 %, Kp. 91°/0,5 mm, n_D^{25} 1,4901. (Gef. C 30,76; H 4,31; N 5,17; S 11,65. Ber. für $C_7H_{12}Cl_2NOS$: C 31,77; H 4,57; N 5,29; S 12,12).

III k: R = NH_2 , R' = H, Ausbeute 49 %, F: 159,5–161° (aus Acetonitril). (Gef. C 11,65; H 1,42; Cl 50,80; N 13,53; S 15,69. Ber. für $C_2H_3Cl_2N_2OS$: C 11,47; H 1,44; Cl 50,77; N 13,37; S 15,31).

III l: R = CH_3NH , R' = H, Ausbeute 25 %, F: 154–156° (aus Acetonitril). (Gef. C 16,35; H 2,23. Ber. für $C_3H_5Cl_2N_2OS$: C 16,12; H 2,26).

III m: R = CH₃NH, R' = CH₃, Ausbeute 9 %, F: 105,5–107,5° (aus Petroläther). (Gef. Cl 44,08; N 12,14. Ber. für C₄H₇Cl₃N₂OS: Cl 44,78; N 11,79).

III n: R = R' = -(CH₂)₃-, Ausbeute 44 %, F: 54,5–55,5° (aus Petroläther und Äther). (Gef. C 25,87; H 2,55; Cl 46,60; N 6,24; S 13,55. Ber. für C₆H₈Cl₃NOS: C 25,61; H 2,58; Cl 45,35; N 5,97; S 13,66).

III o: R = R' = -(CH₂)₅-, Ausbeute 43 %, F: 73–74,5° (aus Petroläther und Äther). (Gef. C 33,07; H 3,74; Cl 41,20; N 5,30; S 12,32. Ber. für C₇H₁₀Cl₃NOS: C 32,03; H 3,84; Cl 40,51; N 5,33; S 12,19).

S-(Trichlormethyl)-thiocarbamate *VII*. Bei der Umsetzung der *N*-Alkylformamide mit Trichlormethansulfenylchlorid liessen sich die *S*-(Trichlormethyl)-thiocarbamate *VII* auf Grund ihrer Ätherunlöslichkeit von den gleichzeitig gebildeten (oben beschriebenen) ätherlöslichen *N*-(Trichlormethansulfenyl)-formamiden *III* (R = H, R' = Alkyl) abtrennen. Im Falle des *N*-Methylformamids wurde nur *VII a* und kein *III* (R = H, R' = CH₃) gefunden.

Folgende Verbindungen wurden erhalten:

VII a: R = CH₃, Ausbeute 47 %, F: 52,5–56° (aus Benzin). (Gef. C 17,19; H 1,88; N 6,90; S 15,40. Ber. für C₃H₄Cl₃NOS: C 17,28; H 1,93; N 6,72; S 15,38).

VII b: R = C₂H₅, Ausbeute 14 %, F: 92,5–93,5° (aus Benzin/Äther). (Gef. C 21,59; H 2,69. Ber. für C₄H₆Cl₃NOS: C 21,58; H 2,72).

VII c: R = *n*-C₃H₇, Ausbeute 13 %, F: 89,5–91° (aus Petroläther/Äther). (Gef. C 26,10; H 3,45; N 5,81; S 13,61. Ber. für C₆H₈Cl₃NOS: C 25,39; H 3,41; N 5,92; S 13,55).

VII b wurde ausserdem auch durch Hydrolyse des nach Enders, Kühle und Malz⁹ dargestellten *VIII*, C₂H₅-N=C(SCCl₂)Cl (Kp. 95–96°/10 mm, *n*_D²⁵ 1,5326. Gef. C 19,93; H 2,09. Ber. für C₄H₆Cl₂NS: C 19,94; H 2,09) in 30 % Ausbeute erhalten.

N,N-*Bis*-(trichlormethansulfenyl)-formamid *XI*. 4,5 g (0,1 Mol) Formamid und 14 ml (0,1 Mol) Triäthylamin werden in 100 ml trockenem Benzol gelöst und nach Zusatz von 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid (schwache Wärmeentwicklung) 4 Stunden gerührt. Man filtriert vom Triäthylaminhydrochlorid und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels 4,8 g (30 %) Rohprodukt vom Schmelzpunkt 88–95°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin schmilzt die analysenreine Substanz bei 98,5–100°. (Gef. C 10,62; H 0,35; Cl 60,67; N 4,02; S 17,71. Ber. für C₃HCl₃NOS₂: C 10,48; H 0,29; Cl 61,86; N 4,07; S 18,65). *ν*_{CO} 1750 cm⁻¹ (gemessen in CS₂); NMR: Singulett bei 1,27 τ (gemessen in CDCl₃, (Si(CH₃)₄ als Standard) bei 60 MHz).

N,N'-*Diacetyl-N,N'*-*bis*-(trichlormethansulfenyl)-*o*-phenylendiamin *XIII*. 19,2 g (0,1 Mol) *N,N'*-*Diacetyl-o*-phenylendiamin und 14 ml (0,1 Mol) Triäthylamin in 200 ml trockenem Benzol wurden unter Rühren mit 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt (schwache Wärmeentwicklung). Nach weiteren 3 Stunden Rührens wurde filtriert. Der beim Einengen des Filtrats erhaltene feste Rückstand wog 10,4 g (42 %) und schmolz bei 175–182°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril schmolz die analysenreine Substanz bei 205–207,5°. (Gef. N 5,72; S 13,07. Ber. für C₁₂H₁₀Cl₃N₂O₂S₂: N 5,70; S 13,06).

N-(Trichlormethansulfenyl)-benzolsulfonamid *X*. 62,8 g (0,4 Mol) Benzolsulfonamid und 44 ml (0,4 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid wurden im Ölbad 5 Stunden auf 130° erhitzt (HCl-Entwicklung). Nach dem Abkühlen wurden 44,6 g unumgesetztes Benzolsulfonamid abfiltriert. Nach Abdestillieren überschüssigen Trichlormethansulfenylchlorids hinterblieben 6,0 g (5 %) Rohprodukt, die zwischen 91° und 101° schmolzen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff schmolz die analysenreine Substanz bei 100,5–104°. (Gef. Cl 34,28; N 4,79; S 21,22. Ber. für C₆H₇Cl₃NO₂S₂: Cl 34,69; N 4,57; S 20,92).

N,N'-*Dibenzolsulfonyl-N,N'*-*bis*-(trichlormethansulfenyl)-äthylendiamin *XIV*. 34,0 g (0,1 Mol) *N,N'*-*Dibenzolsulfonyläthylendiamin* und 14 ml (0,1 Mol) Triäthylamin in 200 ml trockenem Benzol wurden unter Rühren mit 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt (schwache Wärmeentwicklung). Nach weiteren 3 Stunden Rührens wurde filtriert und das Filtrat verworfen. Nach Digerieren mit Wasser und Extrahieren mit siedendem Xylol hinterblieben 8,7 g ungelöstes Ausgangsmaterial, während aus dem Xyloleextrakt 14,2 g (44 %) Rohprodukt (F: 189–192°) sowie weitere 5,9 g Ausgangsmaterial erhalten wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril schmolz das analysenreine Produkt unverändert bei 189–192°. (Gef. C 30,16; H 2,14; Cl 32,70; N 4,58; S 20,63. Ber. für C₁₆H₁₄Cl₃N₂O₄S₄: C 30,06; H 2,20; Cl 33,29; N 4,38; S 20,06).

N,N'-Dibenzolsulfonyl-*N,N'*-bis-(trichlormethansulfonyl)-hexamethyldiamin XV. 39,6 g (0,1 Mol) *N,N'*-Dibenzolsulfonylhexamethyldiamin und 28 ml (0,2 Mol) Triäthylamin in 500 ml trockenem Benzol wurden unter Rühren mit 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfonylchlorid versetzt (schwache Wärmeentwicklung). Nach weiteren 5 Stunden Rührens wurde von Triäthylaminhydrochlorid und 27,5 g unumgesetzten Ausgangsmaterials abfiltriert. Nach Einengen des Filtrats hinterblieb ein Öl, das nach Digerieren mit Acetonitril 2,2 g (10 %) kristallines Rohprodukt, F: 119–121°, lieferte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril schmolz die analysenreine Substanz bei 112,5–114,5°. (Gef. Cl 30,67. Ber. für $C_{30}H_{22}Cl_6N_2O_4S_4$: Cl 30,60).

LITERATUR

1. Sosnovsky, G. *Chem. Rev.* **58** (1958) 509.
2. Drahowzal, F. A. *Chem. Org. Sulfur Compounds* **1** (1961) 361.
3. Senning, A. *Chem. Rev.* **65** (1965) 385.
4. Kharasch, N., Aryan, Z. S. und Havlik, A. *J. Quart. Rep. Sulfur Chem.* **1** (1966) 93.
5. Gompper, R. und Hägele, W. *Chem. Ber.* **99** (1966) 2885.
6. Kühle, E., Klauke, E. und Grewe, F. *Angew. Chem.* **76** (1964) 807.
7. Farbenfabriken Bayer AG, Niederl. Patentanmeldung Nr. 6402676 (1964); *Chem. Abstr.* **62** (1965) 9071.
8. Senning, A. *Chem. Commun.* **1965** 551.
9. Farbenfabriken Bayer AG (Enders, E., Kühle, E. und Malz, H.), Belg. Pat. 610175 (1962); *Chem. Abstr.* **57** (1962) 13694.
10. Senning, A. und Kelly, P. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 2261.

Eingegangen am 13. März 1967.