Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institute der
Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der arylsulfonierten Acetonitrile.

Ueber einige aus arylsulfonierten Acetonitrilen und aromatischen Aldehyden gebildete Kondensations- produkte.

Von J. Tröger und H. Bremer.

(Eingegangen den 30. XI. 1909).

In einer früheren Arbeit von J. Tröger und A. Prochnow¹⁾ ist gezeigt worden, daß die arylsulfonierten Acetonitrile von der allgemeinen Formel: $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ sich mit aromatischen Aldehyden außerordentlich leicht kondensieren lassen, wenn man die Komponenten in wässrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart eines Tropfens wässriger Natronlauge bis zur Auflösung erhitzt und dann erkalten läßt. Eine bei Zusatz des Tropfens Natronlauge auftretende Gelbfärbung zeigt den Eintritt der Kondensation an. In der oben zitierten Abhandlung sind derartige Kondensationsprodukte aus Benzol-, p-Toluol-, β -Naphthalin- und p-Brombenzolsulfonacetonitril mit Benz-, Salicyl-, Anis-, p-Nitrobenz- und Zimmtaldehyd beschrieben. Durchweg ging die Kondensation, eine einzige Ausnahme abgerechnet, glatt vonstatten. Weitere in dieser Richtung ausgeführte Versuche haben nun gezeigt, daß nicht immer die Umsetzung eintritt oder wenigstens nicht zu gut faßbaren Produkten zu führen braucht, daß aber besonders der p-Dimethylamidobenzaldehyd sich durch hohe Kondensationsfähigkeit den oben genannten Nitrilen gegenüber auszeichnet und durchweg zu prächtig rot gefärbten, vorzüglich krystallisierenden Körpern führt. Die nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukte bilden sich unter dem Einflusse

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. (2), 78, 123—138.

gines Tropfens wässeriger Natronlauge aus den Komponenten nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung:

Benzolsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd. Wird das durch Umsetzung von Benzolsulfinsäurem Salz mit Monochloracetonitril¹⁾ gewonnene Benzolsulfonacetonitril mit p-Dimethylamidobenzaldehyd in wässerig-alkoholischer Suspension unter Zusatz eines Tropfens wässeriger Natronlauge bis zur Auflösung der suspendierten Produkte erwärmt, so scheidet sich aus der filtrierten, stark gefärbten Lösung das p-Dimethylamidobenzalbenzolsulfonacetonitril (α -Benzolsulfon- β , p-dimethylamidozimmtsäurenitril), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ in schönen roten, blau fluoreszierenden Nadeln vom Schmelzpunkt 194° ab.

1. 0,09875 g Substanz gaben 0,0752 g BaSO_4 , entsprechend 10,46% S.

2. 0,1645 g Substanz gaben 12,5 cem N bei 19° und 765 mm, entsprechend 8,94% N.

Berechnet auf die Formel

S = 10,25

N = 8,97

Gefunden:

1. 10,46%

2.

—

8,94%

Benzolsulfonacetonitril und Cuminol. Beide Komponenten geben in der oben erwähnten Weise das Cuminalbenzolsulfonacetonitril (α -Benzolsulfon- β -isopropylzimmtsäurenitril), $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\cdot\text{NSO}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. Das Nitril krystallisiert in starken, hellgelben Nadeln, die bei 78° schmelzen.

0,0805 g Substanz gaben 0,0675 g BaSO_4 , entsprechend 10,37% S.
Berechnet auf die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NSO}_2$:

S = 10,29

Gefunden:

10,37%

Benzolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd. Die Einwirkung des Aldehyds auf das Nitril in Gegenwart eines Tropfens Natronlauge führt zu dem p-Oxybenzalbenzolsulfonacetonitril (α -Benzolsulfon- β , p-oxyzimmtsäurenitril), $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NSO}_3 = \text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{CN})\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Das Kondensationsprodukt bildet gelblich weiße, bei 214° schmelzende Krystalle.

¹⁾ Ueber die Darstellung dieses sowie der anderen in dieser Arbeit genannten Nitrile vergleiche J. Tröger und W. Hille, Journ. f. pr. Chem. (2), 71, 201—235.

0,0945 g Substanz gaben 0,11975 g BaSO₄, entsprechend 11,09% S.
 Berechnet auf die Formel C₁₅H₁₁NSO₃: Gefunden:
 S = 11,23 11,09%

β-Naphthalinsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd. Das mittels Natronlauge gewonnene Kondensationsprodukt, das p-Dimethylamidobenzal-β-naphthylsulfonacetonitril (α, (β)-Naphthylsulfon-β, p-dimethylamidozimmtsäurenitril), bildet rote, treppenförmig angeordnete, bei 197° schmelzende Krystalle und entspricht der Formel C₂₁H₁₅N₂SO₂ = (CH₃)₂N.C₆H₄.CH:C(SO₂C₁₀H₇)CN.

0,2903 g Substanz gaben 18,2 ccm Stickstoff bei 18° und 765 mm, entsprechend 7,40% N.

Berechnet auf die Formel C₂₁H₁₅N₂SO₂: Gefunden:
 N = 7,73 7,40%

β-Naphthalinsulfonacetonitril und Cuminol. Das Cuminal-β-naphthylsulfonacetonitril (α, (β)-Naphthylsulfon-β-isopropylzimmtsäurenitril) C₂₂H₁₉NSO₂ = C₃H₇.C₆H₄.CH:C(SO₂C₁₀H₇)CN bildet große, bei 146° schmelzende Prismen.

0,13875 g Substanz gaben 4,5 ccm N bei 23° und 767 mm, entsprechend 3,77% N.

Berechnet auf die Formel C₂₂H₁₉NSO₂: Gefunden:
 N = 3,88 3,77%

β-Naphthalinsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd. Das durch Umsetzung dieser Komponenten erhaltene p-Oxybenzal-β-naphthylsulfonacetonitril (α-(β)-Naphthylsulfon-β, p-oxyzimmtsäurenitril) bildet lockere gelbe, bei 157° schmelzende Krystalle und entspricht der Formel C₁₉H₁₃NSO₃ = OH.C₆H₄.CH:C(SO₂C₁₀H₇)CN.

0,0268 g Substanz gaben 0,01891 g BaSO₄ oder 9,69% S.

Berechnet auf die Formel C₁₉H₁₃NSO₃: Gefunden:
 S = 9,55 9,69%

p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd kondensieren sich mit Natronlauge zu p-Dimethylamidobenzal-p-chlorbenzolsulfonacetonitril (p-Chlorbenzolsulfon-β, p-dimethylamidozimmtsäurenitril), C₁₇H₁₅N₂SO₂Cl = (CH₃)₂NC₆H₄.CH:C(SO₂C₆H₄Cl)CN. [Das Kondensationsprodukt krystallisiert in roten, bei 245–246° schmelzenden Rhomboedern,

1. 0,1410 g Substanz gaben 0,549 g AgCl, entsprechend 9,63% Cl.
2. 0,0805 g Substanz gaben 0,055 g BaSO₄, entsprechend 9,38% S.

Berechnet auf die Formel

$$\text{Cl} = 10,24$$

$$\text{S} = 9,24$$

Gefunden:

1.	2.
9,63%	—
—	9,38%

p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd kondensieren sich zu p-Oxybenzal-p-chlorbenzolsulfonacetonitril (p-Chlorbenzolsulfon-β, p-Oxyzimmtsäurenitril), $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NSO}_3\text{Cl} = \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}) \cdot \text{CN}$. Das Nitril bildet gelbe, bei 154 bis 166° schmelzende Prismen.

1. 0,0815 g Substanz gaben 0,0356 g AgCl, entsprechend 10,80% Cl.
2. 0,11575 g Substanz gaben 4,7 ccm N bei 19° und 765 mm, entsprechend 4,76% N.

Berechnet auf die Formel

$$\text{Cl} = 11,11$$

$$\text{N} = 4,38$$

Gefunden:

1.	2.
10,80%	—
—	4,76%

p-Toluolsulfonacetonitril- und p-Dimethylamidobenzaldehyd kondensieren sich zu p-Dimethylamidobenzal-p-toluolsulfonacetonitril (p-Toluolsulfon-β, p-dimethylamidozimmtsäurenitril) ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{CN}$, rote, blau fluoreszierende, bei 217° schmelzende Krystalle.

- 0,0545 g Substanz gaben 0,03875 g BaSO₄, entsprechend 9,76% S.

Berechnet auf die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SO}_2$:

$$\text{S} = 9,846\%$$

Gefunden:

$$9,76\%$$

p-Toluolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd kondensieren sich zu p-Oxybenzal-p-toluolsulfonacetonitril (p-Toluolsulfon-β, p-oxyzimmtsäurenitril), gelbe, bei 133—135° schmelzende Blättchen von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NSO}_3 = \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{CN}$.

- 0,06275 g Substanz gaben 0,04806 g BaSO₄, entsprechend 10,52% S.

Berechnet auf die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NSO}_3$:

$$\text{S} = 10,70$$

Gefunden:

$$10,52\%$$

p-Brombenzolsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd kondensieren sich zu p-Dimethylamidobenzal-p-brombenzolsulfonacetonitril, rote, bläulich schimmernde, bei 240—241° schmelzende Stäbchen von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_2SO_2Br = (CH_3)_2N.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Br)CN$.

0,08525 g Substanz gaben 0,04085 g AgBr, entsprechend 20,32% Br.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{15}N_2SO_2Br$:	Gefunden:
Br = 20,46%	20,32%

p-Brombenzolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd kondensieren sich zu p-Oxybenzal-p-brombenzolsulfonacetonitril, gelbe, bei 166° schmelzende Prismen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}NSO_3Br = OH.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Br)CN$.

0,0652 g Substanz gaben 0,0430 g BaSO₄, entsprechend 8,8% S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{10}NSO_3Br$:	Gefunden:
S = 8,8	8,8%

Das aus p-Jodbenzolsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd erhaltene p-Dimethylamidobenzal-p-jodbenzolsulfonacetonitril, $(CH_3)_2NC_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4J)CN$, bildet rubinrote, bläulich schimmernde Krystalle (aus Alkohol + Essigäther) vom Schmelzpunkt 222°.

Pseudocumolsulfonacetonitril kondensiert sich mit p-Dimethylamidobenzaldehyd zu p-Dimethylamidobenzal-pseudocumolsulfonacetonitril, $C_{20}H_{22}N_2SO_2 = (CH_3)_2NC_6H_4CH:C(SO_2C_6H_2[CH_3]_3)CN$, blaßrote, bei 192° schmelzende Stäbchen.

0,056 g Substanz gaben 0,03581 g BaSO₄, entsprechend 8,8% S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{22}N_2SO_2$:	Gefunden:
S = 9,04	8,8%

Pseudocumolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd kondensieren sich zu p-Oxybenzal-pseudocumolsulfonacetonitril, gelbe, bei 181° schmelzende Prismen von der Zusammensetzung $C_{17}H_{17}NSO_3 = OH.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_2[CH_3]_3)CN$.