

GIAMPAOLO TOSOLINI

Über IR-Spektren *N',N'*-disubstituierter *N*-Benzolsulfonyl- und *N*-Methansulfonyl-formamidine

Aus dem Institut „Carlo Erba per Ricerche Terapeutiche“, Mailand

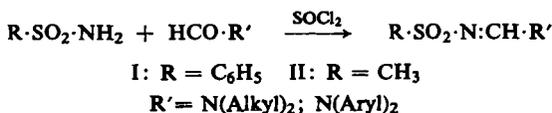
(Eingegangen am 28. März 1961)

Es werden die IR-Spektren *N',N'*-disubstituierter *N*-Benzolsulfonyl- und *N*-Methansulfonyl-formamidine diskutiert, und zwar insbesondere die Banden der Schwingungen $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$, $\nu(\text{S}-\text{N})$, die in Chloroformlösung bei 1567–1629/cm, $1298 \pm 7/\text{cm}$, $1149 \pm 14/\text{cm}$, 828–906/cm liegen.

Die antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der $-\text{SO}_2$ -Gruppe zeigen im IR-Spektrum Banden, die in erster Linie von den induktiven und nur wenig von den mesomeren Effekten abhängen¹⁾. Dies ist auf die Tetraeder-Struktur der $-\text{SO}_2$ -Gruppe zurückzuführen, die nicht zuläßt, daß die mesomeren Effekte auf die $-\text{S}=\text{O}$ -Bindung einwirken, wie das bei der $-\text{C}=\text{O}$ -Bindung der Fall ist. Damit erklärt sich, wieso die Valenzschwingungen der $-\text{SO}_2$ -Gruppe bei den Sulfonamiden ungefähr im gleichen Spektralbereich wie bei den Sulfonen ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1333-1370/\text{cm}$; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) = 1159-1171/\text{cm}$) liegen²⁾.

Bis jetzt sind in der Literatur keine Beispiele mit der $\text{R}\cdot\text{SO}_2\text{N}=-$ Gruppierung bekannt geworden, bei denen die voranstehenden Schwingungen zu Banden außerhalb der oben genannten Grenzen Anlaß geben. Es schien nun interessant, eine Verbindungsklasse wie die *N',N'*-disubstituierten *N*-Benzolsulfonyl- und *N*-Methansulfonyl-formamidine zu prüfen, deren $-\text{SO}_2$ -Banden weit außerhalb der oben genannten Grenzen anzutreffen sind:

Diese Verbindungen bilden sich nach folgender Reaktionsgleichung³⁾:



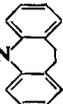
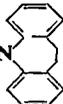
Wie die Tabelle zeigt, wurde R' variiert, um die Verschiebungen der durch die Schwingungen $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$, $\nu(\text{S}-\text{N})$ hervorgerufenen Banden kennenzulernen.

1) L. J. BELLAMY und R. L. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1957, 863.

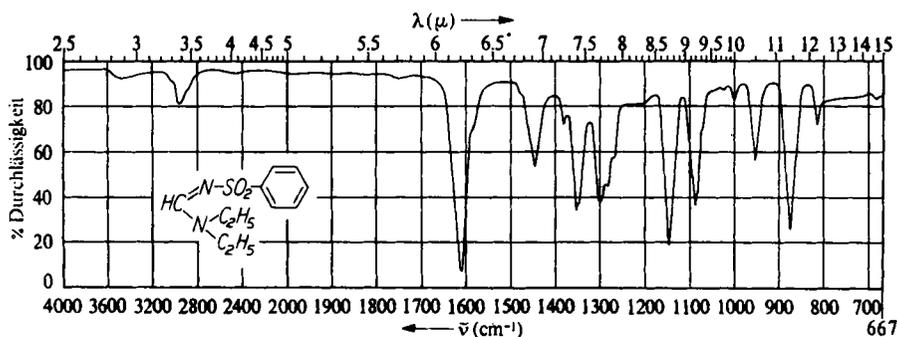
2) J. N. BAXTER, J. CYMERMAN-CRAIG und J. B. WILLIS, J. chem. Soc. [London] 1955, 669.

3) Dtsch. Bundes-Pat. 949 285; C. A. 53, 9250 [1959].

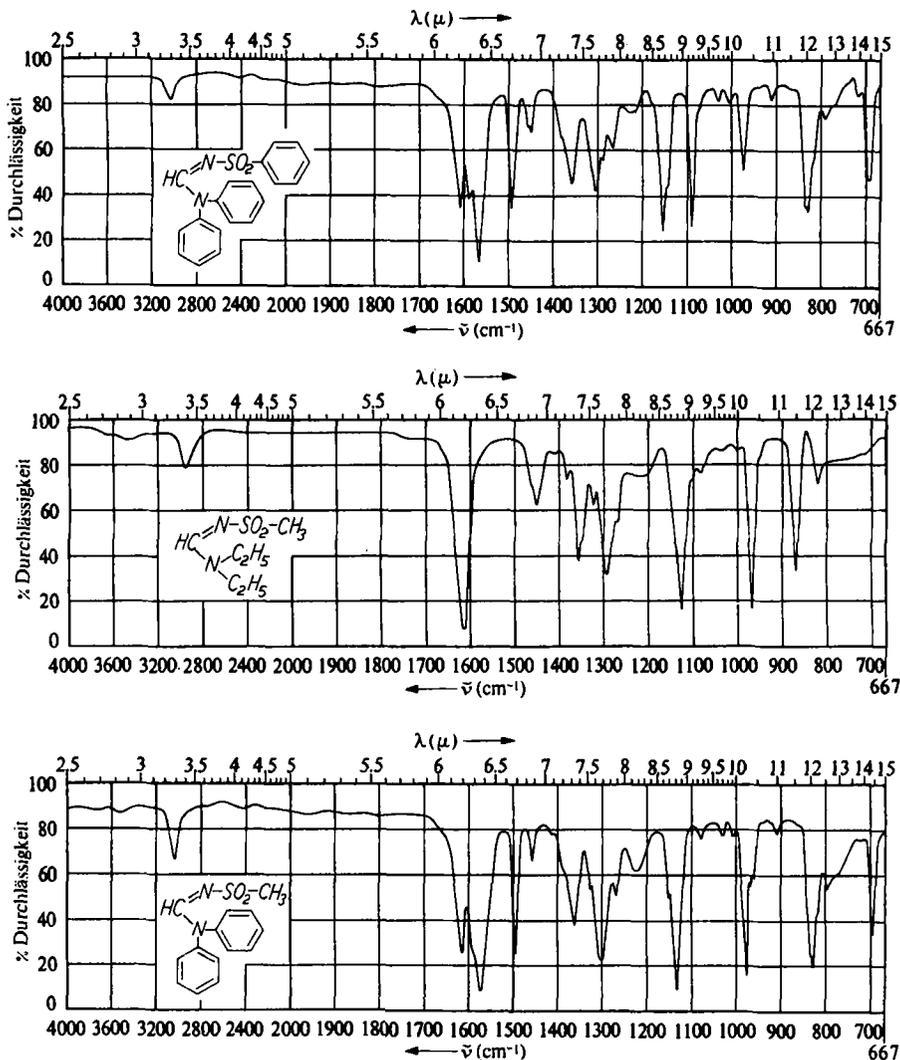
Bandentabelle der Verbindungen $R \cdot SO_2 \cdot N : CH \cdot R'$, I: $R = C_6H_5$, II: $R = CH_3$, in cm^{-1}

	R'	$\nu(C=N)$	$\delta(C-H)$	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	$\nu(S-N)$
I						
a	$-N(CH_3)_2$	1629	1351	1302	1152	1089
b	$-N(C_2H_5)_2$	1610	1355	1302	1148	1088
c	$-N[CH(CH_3)_2]_2$	1600	1342	1295	1145	1089
d	$-N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2(p)$	1592	1342	1302	1149	1089
e	$-N(CH_3) \cdot C_6H_5$	1585	1349	1305	1153	1089
f	$-N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(p)$	1575	1346	1304	1155	1088
g		1570	1355	1304	1149	1089
h	$-N(C_6H_5)_2$	1567	1360	1305	1155	1091
i	$-OC_2H_5$	1603	1357	1328	1163	1093
II						
a ³⁾	$-N(CH_3)_2$	1629	1349	1292	1122	901
b ³⁾	$-N(C_2H_5)_2$	1613	1357	1292	1127	872
c	$-N[CH(CH_3)_2]_2$	1603	1346	1287	1129	892
d	$-N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2(p)$	1600	1346	1292	1131	893
e	$-N(CH_3) \cdot C_6H_5$	1587	1351	1299	1136	891
f	$-N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(p)$	1580	1344	1302	1139	883
g		1572	1357	1299	1132	832
h	$-N(C_6H_5)_2$	1575	1362	1302	1149	828
i	$-OC_2H_5$	1608	1357	1323	1149	910

Aus diesen Daten ergibt sich im Unterschied zu den Amidinen⁴⁾ folgendes: Falls der Stickstoff in der R' -Gruppe an Alkylgruppen gebunden ist, befindet sich die durch die $\nu(C=N)$ -Schwingung hervorgerufene Bande in der Zone 1600–1629/ cm , während



⁴⁾ J. FABIAN, M. LEGRAND und P. POIRIER, Bull. Soc. chim. France 1956, 1499.



Abbild. 1–4. IR-Spektren *) in Chloroformlösung von

1. *N*-Benzolsulfonyl-*N',N'*-diäthyl-formamidin (Ib) ($c = 0.0545 \text{ Mol/l}$)
2. *N*-Benzolsulfonyl-*N',N'*-diphenyl-formamidin (Ih) ($c = 0.15 \text{ Mol/l}$)
3. *N*-Methansulfonyl-*N',N'*-diäthyl-formamidin (IIb) ($c = 0.085 \text{ Mol/l}$)
4. *N*-Methansulfonyl-*N',N'*-diphenyl-formamidin (IIh) ($c = 0.18 \text{ Mol/l}$)

die gleiche Bande in der Zone 1567–1592/cm erscheint, wenn der Stickstoff in R' an Arylgruppen gebunden ist. Daraus geht hervor, daß man eine Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande gegen niedrigere Frequenzen hat, wenn das einsame Elektronenpaar

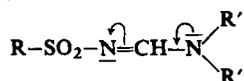
*) Die IR-Spektren der übrigen in der Tabelle aufgeführten Formamide sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie (Weinheim/Bergstr.) referiert werden.

am Stickstoff in R' eine verminderte Möglichkeit hat, mit der $-C=N$ -Gruppe in Konjugation zu treten (d. h., mit der Verminderung des $+M^5$ -Effektes, hervorgerufen durch die R'-Gruppe).

Die Verschiebung der oben genannten Banden läßt sich dadurch erklären, daß im letzteren Fall die $-C=N$ -Gruppe stärker dem Einfluß der nahen $-SO_2$ -Gruppe ausgesetzt ist. Außerdem ist festzustellen, daß die Lage der zu prüfenden Bande nur eine kleine Verschiebung (3–8/cm) gegen höhere Frequenzen erfährt, wenn man von $R = C_6H_5$ zu $R = CH_3$ übergeht.

Die auf die $\nu_{as}(SO_2)$ - und $\nu_s(SO_2)$ -Schwingungen zurückzuführenden Banden befinden sich in Lösung (0.05 Mol/l in $CHCl_3$) im Bereich von $1298 \pm 7/cm$ bzw. $1141 \pm 14/cm$ und erfahren durch Verdünnung keine weiteren Verschiebungen. Im festen Zustande erscheinen die gleichen Banden 20/cm unterhalb der angeführten Werte. Wenn man, bei gleichbleibendem R, in R' von $-C_6H_5$ zu $-CH_3$ übergeht, verschiebt sich $\nu_{as}(SO_2)$ wenig nach kleineren Frequenzen, während $\nu_s(SO_2)$ eine stärkere Verschiebung (20/cm) in gleicher Richtung erfährt. Zwischen den Frequenzen der durch die Valenzschwingungen der $-SO_2$ -Gruppe verursachten Banden und den jeweils in R' am Stickstoff gebundenen Gruppen (d. h. dem $+M$ -Effekt, den R' ausübt), konnte keine Beziehung gefunden werden. Wenn man andererseits in der R'-Gruppe die disubstituierte Aminogruppe durch eine Alkoxygruppe ersetzt (Verbindungen Ii, Iii), übt der verminderte $+M$ -Effekt auf die Valenzschwingungen der $-SO_2$ -Gruppe einen Einfluß aus. In diesem Falle verschieben sich die oben genannten Banden nach höheren Frequenzen ($\nu_{as}(SO_2) = 1303-1328/cm$; $\nu_s(SO_2) = 1163-1149/cm$) zu Werten, die zwischen denen der zu prüfenden Verbindungen und denen der Sulfonamide liegen.

Die Tatsache, daß die Valenzschwingungen der $-SO_2$ -Gruppe bei so niedrigen Frequenzen erscheinen, läßt sich dadurch verständlich machen, daß zu dem $+M$ -Effekt, der vom Dialkyl(Diaryl)-amin-Radikal ausgeübt wird, ein $-M$ -Effekt der Benzol(Methan)-sulfonyl-Gruppe hinzukommt, so daß folgende mesomere Verschiebung sehr begünstigt wird:



Eine Folge davon ist, daß die $-S=O$ -Bindung der $-SO_2$ -Gruppe an dem mesomeren Effekt des Rest-Moleküls teilnimmt.

Dies bestätigt erneut die kovalente Natur der $-S=O$ -Bindung⁶⁾.

Bei sämtlichen geprüften Verbindungen liegt eine sehr starke Bande bei 1349 bis 1362/cm, die auf eine $\delta(C-H)$ -Schwingung zurückzuführen ist. Die Lage dieser Bande ist für eine Schwingung dieser Art normal, nur ist sie im allgemeinen intensitätsschwächer als die in den geprüften Verbindungen.

Bei den Verbindungen I liegt eine andere intensive Bande bei 1091/cm: Obwohl man⁷⁾ diese der $2\delta(SO_2)$ -Frequenz zugeschrieben hat, läßt die Tatsache, daß sie

⁵⁾ C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 73, Verlag Cornell University Press, New York 1953.

⁶⁾ G. CILENTO, Chem. Reviews **60**, 147 [1960].

⁷⁾ S. DETONI und D. HADZI, Spectrochim. Acta [London] **1957**, Suppl. 601.

bei den Verbindungen II fehlt, den Schluß zu, daß sie auf eine Schwingung des Benzolrings (β CH) zurückzuführen ist. Die erhöhte Intensität dieser Bande spricht allerdings gegen diese Zuordnung.

Auch die Frequenz der durch die S—N-Valenzschwingung hervorgerufenen Bande hängt von R' ab: Wenn der Stickstoff in dieser Gruppe an Alkylgruppen gebunden ist, verursacht die oben genannte Schwingung eine intensive Bande bei 874—906/cm (d. h. ungefähr im gleichen Gebiet wie bereits in der Literatur beschrieben^{2,8,9)}). Die gleiche Bande verschiebt sich jedoch gegen kleinere Frequenzen (828—830/cm), wenn der Stickstoff in R' an Arylgruppen gebunden ist (Verbindungen I g, h; II g, h).

Somit verhält sich die Valenzschwingung der S—N-Bindung gleichartig wie die der C=N-Gruppe, sie unterliegt ebenfalls dem +M-Effekt der R' -Gruppe.

In den Verbindungen II stellt man überdies fest, daß die antisymmetrischen und symmetrischen Deformationsschwingungen der an —SO₂ gebundenen CH₃-Gruppe in das Gebiet von 1412—1416/cm bzw. 1324—1328/cm fallen¹⁰⁾.

Herrn E. PELLA danke ich für die Mikroanalysen und den Herren E. MORO und G. SALVADORI für die experimentelle Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen. Prisma: NaCl; Schichtdicke der Küvetten 0.207 mm und 0.050 mm.

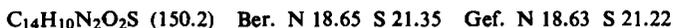
N-Benzolsulfonyl-*N,N'*-diphenyl-formamidin (Ih): 10 g Benzolsulfonamid (0.063 Mol) und 14 g Diphenylformamid wurden in 100 ccm wasserfreiem Xylol auf 80—90° erhitzt. Unter Schütteln ließ man 9 g Thionylchlorid (0.075 Mol) in 15 ccm wasserfreiem Xylol zutropfen, erhitzte 3 Stdn. zum Sieden, entfärbte mit Kohle und ließ abkühlen. Kristalle (aus 95-proz. Äthanol), Schmp. 187°, Ausb. 70% d. Th.



N-Methansulfonyl-*N,N'*-diphenyl-formamidin (IIh) wurde wie Ih aus 10 g Methansulfonamid (0.105 Mol), 24.6 g Diphenylformamid (0.125 Mol), 90 ccm Xylol und 15 g Thionylchlorid (0.125 Mol) in 20 ccm wasserfreiem Xylol erhalten. Schmp. 189°, Ausb. 65% d. Th.



N-Methansulfonyl-*N,N'*-dimethyl-formamidin (IIa): 10 g Methansulfonamid (0.105 Mol) und 9.2 g Dimethylformamid (0.125 Mol) wurden in 50 ccm wasserfreiem Toluol auf 80—90° erhitzt. Unter Schütteln ließ man eine Lösung von 15 g Thionylchlorid (0.126 Mol) in 10 ccm wasserfreiem Toluol zutropfen, erhitzte 3 Stdn. zum Sieden und entfärbte mit Kohle. Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid wurden i. Vak. entfernt. Die Substanz ging bei 175—180°/0.5 Torr über und wurde aus 99-proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 80—81°, Ausb. 68% d. Th.



*) Alle Schmelzpunkte wurden nach KOFLER bestimmt.

8) D. HADZI, J. chem. Soc. [London] 1957, 847.

9) T. MOMOSE, Y. UEDA, T. SHOJI und H. YANO, Chem. Pharm. Bull. [Tokyo] 6, 669 [1958], zit. nach C. A. 54, 14947 [1960].

10) G. GEISELER und K. O. BINDERNAGEL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 1140 [1959].

N-Benzolsulfonyl-N'-methyl-N'-phenyl-formamidin (Ie): Wie IIa aus 9.2 g *Benzolsulfonamid* (0.057 Mol) und 8.5 g *N-Methyl-formanilid* (0.062 Mol), 50 ccm wasserfreiem Toluol und 7.4 g Thionylchlorid (0.062 Mol) in 10 ccm Toluol. Das aus dem abgekühlten Gemisch ausgefallene Material wurde aus 70-proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 105–106°, Ausb. 70% d. Th.

$C_{14}H_{14}N_2O_2S$ (274.3) Ber. N 10.21 S 11.69 Gef. N 10.11 S 11.44

N-Methansulfonyl-N'-methyl-N'-phenyl-formamidin (IIf): Wie bei IIa wurde aus 5 g *Methansulfonamid* (0.052 Mol), 5 g *N-Methyl-formanilid* (0.063 Mol), 30 ccm Toluol und 7.5 g Thionylchlorid (0.063 Mol) in 10 ccm Toluol ein bei 190–195°/0.5 Torr übergehendes Öl erhalten. Es wurde in $CHCl_3$ gelöst, mit 20-proz. Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Verdampfen des $CHCl_3$ wurde das Öl bei 190–191°/0.5 Torr destilliert. Das Destillat erstarrte bei starkem Abkühlen. Schmp. 66–67° (aus 60-proz. Äthanol), Ausb. 55% d. Th.

$C_9H_{12}N_2O_2S$ (212.3) Ber. N 13.20 S 15.11 Gef. N 13.25 S 15.03

N-Äthoxymethylen-methansulfonamid (IIi): 10.2 g *Methansulfonamid* (0.105 Mol) wurden mit 50 ccm *Orthoameisensäure-äthylester* (0.3 Mol) 15 Stdn. gekocht. Man verdampfte den überschüss. Orthoameisensäureester i.Vak. und destillierte das zurückgebliebene Öl bei 102°/1 Torr, Ausb. 75% d. Th.

$C_4H_9NO_3S$ (151.2) Ber. N 9.23 S 21.13 Gef. N 9.18 S 21.18

N-Äthoxymethylen-benzolsulfonamid (IIj): Das wie bei IIi aus 10.2 g *Benzolsulfonamid* (0.063 Mol) und 80 ccm *Orthoameisensäure-äthylester* erhaltene Öl wurde mit Petroläther verrieben und der Niederschlag aus Benzol/Petroläther (80:20) zweimal umkristallisiert. Schmp. 57.5–58°, Ausb. 95% d. Th.

$C_9H_{11}NO_3S$ (213.2) Ber. N 6.57 S 15.01 Gef. N 6.67 S 14.85

N-Benzolsulfonyl-N'.N'-diäthyl-formamidin (Ib): Wie IIa aus 5.8 g *Benzolsulfonamid* (0.037 Mol) und 4.1 g *Diäthylformamid* (0.0405 Mol), 50 ccm Toluol und 4.8 g Thionylchlorid in 15 ccm Toluol. Schmp. 76–77°, Ausb. 30% d. Th.

$C_{11}H_{16}N_2O_2S$ (240.3) Ber. N 11.66 S 13.34 Gef. N 11.71 S 13.28

N-Benzolsulfonyl-N'-methyl-N'-[p-nitro-phenyl]-formamidin (If): Wie IIa aus 4.6 g *Benzolsulfonamid* (0.037 Mol), 5.7 g *N-Methyl-p-nitro-formanilid*, 40 ccm Toluol und 4.5 g Thionylchlorid (0.043 Mol) in 10 ccm wasserfreiem Toluol. Das aus dem abgekühlten Gemisch ausgefallene Material wurde erst aus Benzol, dann aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 167–167.5°, Ausb. 25% d. Th.

$C_{14}H_{13}N_3O_4S$ (319.3) Ber. N 13.16 S 10.04 Gef. N 13.18 S 10.00

N-Benzolsulfonyl-N'.N'-diisopropyl-formamidin (Ic): Wie If aus 7.35 g *Benzolsulfonamid* und 7.25 g *Diisopropylformamid*, 70 ccm Toluol und 7.2 g Thionylchlorid in 10 ccm Toluol. Das ausgefallene Material wurde zuerst aus Aceton/Wasser (70:30), dann aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 114.5–115°, Ausb. 51% d. Th.

$C_{13}H_{20}N_2O_2S$ (268.4) Ber. N 10.44 S 11.94 Gef. N 10.46 S 11.70

N-Methansulfonyl-N'.N'-diisopropyl-formamidin (IIc): Wie IIa aus 4.75 g *Methansulfonamid* (0.05 Mol) und 7.25 g *Diisopropylformamid*, 70 ccm Toluol und 7.2 g Thionylchlorid in 10 ccm Toluol. Schmp. 65–66° (aus Äthyläther), Ausb. 61% d. Th.

$C_8H_{18}N_2O_2S$ (206.3) Ber. N 13.58 S 15.54 Gef. N 13.79 S 15.32

Formamidin Ig: Wie Ie aus 4.7 g Benzolsulfonamid (0.03 Mol) und 8 g *N*-Formyl-*imino*-*dibenzyl* (0.036 Mol), 60 ccm Toluol und 4.3 g Thionylchlorid (0.036 Mol) in 10 ccm Toluol. Schmp. 176–177° (aus Aceton/Wasser (60:40)), Ausb. 75% d. Th.

$C_{21}H_{18}N_2O_2S$ (362.4) Ber. N 7.73 S 8.84 Gef. N 7.78 S 8.70

N-Benzolsulfonyl-*N'*-methyl-*N'*-[*p*-amino-phenyl]-formamidin (*Id*): 5.8 g *If* (0.0182 Mol), in 300 ccm Dioxan gelöst, wurden bei Atmosphärendruck mit 0.4 g Palladium auf Kohle hydriert. Das Filtrat vom Katalysator wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand erst aus Aceton/Wasser (70:30), dann zweimal aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 147–149°, Ausb. 66% d. Th.

$C_{14}H_{15}N_3O_2S$ (289.3) Ber. N 14.52 S 11.08 Gef. N 14.54 S 11.25

N-Methansulfonyl-*N'*-methyl-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-formamidin (*IIf*): Wie *If* aus 7 g Methansulfonamid (0.074 Mol) und 14.4 g *N*-Methyl-*p*-nitro-formanilid, 50 ccm Toluol und 10.2 g Thionylchlorid (0.086 Mol) in 15 ccm Toluol. Schmp. 166–167° (aus Aceton/Wasser (60:40) und aus Äthanol), Ausb. 52% d. Th.

$C_9H_{11}N_3O_4S$ (257.3) Ber. N 16.34 S 12.46 Gef. N 16.46 S 12.37

Formamidin IIG: Wie *IIa* aus 1.16 g Methansulfonamid (0.0122 Mol) und 3.03 g *N*-Formyl-*iminodibenzyl*, 50 ccm Toluol und 1.66 g Thionylchlorid (0.014 Mol) in 6 ccm Toluol. Schmp. 197° (aus Aceton/Wasser (70:30) und aus Äthanol), Ausb. 57% d. Th.

$C_{16}H_{16}N_2O_2S$ (300.3) Ber. N 9.33 S 10.67 Gef. N 9.38 S 10.72

N-Methansulfonyl-*N'*-methyl-*N'*-[*p*-amino-phenyl]-formamidin (*IIId*): Wie *Id* aus 4.8 g *IIf* (0.0167 Mol) in 250 ccm Dioxan. Schmp. 137–138° (aus Äthanol), Ausb. 58% d. Th.

$C_9H_{13}N_3O_2S$ (227.3) Ber. N 18.49 S 13.11 Gef. N 18.44 S 14.24

ALFRED BERTHO und MAX KOLL

Alkaloide der Pereiro-Rinde, VI¹⁾

Die Konstitution von Pereirin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 29. März 1961)

Unter Verwendung bereits mitgeteilter und neuer experimenteller Befunde wird ein schlüssiger Konstitutionsbeweis für das Alkaloid Pereirin erbracht. Die Gewinnung von *N*-Äthyl-pereirin wird u. a. beschrieben.

Einem knappen Bericht¹⁾ über den Konstitutionsbeweis für Pereirin $C_{19}H_{26}N_2O$ lassen wir jetzt die ausführliche Darstellung folgen.

Pereirin konnte aus absol. Aceton in wasserfreien Kristallen vom Schmp. 142.5 bis 143° erhalten werden. Außer seinem Vorkommen als genuines Alkaloid existiert es als Paarling im Pereiro-Alkaloid Geissospermin $C_{40}H_{48}N_4O_3$ ²⁾, aus dem es neben

¹⁾ V. Mitteil.: A. BERTHO und M. KOLL, Naturwissenschaften 48, 49 [1961].

²⁾ I. Mitteil.: A. BERTHO und G. v. SCHUCKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2278 [1931].