

HELMUT DORN, KLAUS-PETER HILGETAG und GÜNTER HILGETAG

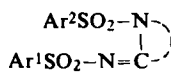
Struktur der Diarylsulfonyl-Derivate des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften
und der Forschungsabteilung des VEB Berlin-Chemie, Berlin

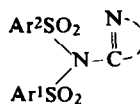
(Eingegangen am 16. November 1961)

Arylsulfochloride liefern mit 3-Amino-2-phenyl-pyrazol in Pyridin sowie mit Monoarylsulfonyl-Derivaten des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols in Pyridin und in wäßrigem Milieu Diarylsulfonyl-Derivate gleicher Konstitution. In diesen stehen nach spektroskopischen und chemischen Befunden beide Arylsulfonylreste am exocyclischen N-Atom.

Den als Zwischenprodukte für technische Sulfonamid-Synthesen wichtigen Diarylsulfonyl-Derivaten (DAD) von α -Amino-N-Heterocyclen kommt entweder die Strukturformel E oder D zu. In einer früheren Arbeit¹⁾ zeigten wir, daß DAD des 2-Amino-



E *)



D *)

thiazols und des 2-Amino-1.3.4-thiodiazols die Struktur E, DAD des 2-Amino- und 4-Amino-pyrimidins die Struktur D haben und daß von 2-Amino-pyridin je nach den angewandten Reaktionsbedingungen DAD E und D darstellbar sind. Eine exakte Konstitutionsbestimmung von DAD mit zwei gleichen Arylsulfonyl-Resten ist rein chemisch nur dann möglich, wenn von einem Amino-N-Heterocyclen isomere DAD E und D darstellbar sind, also nur in Ausnahmefällen wie z. B. beim 2-Amino-pyridin.

Die folgenden, von uns in einer größeren Untersuchung²⁾ aufgestellten Regeln zur Konstitutionsbestimmung von DAD mit Hilfe von IR-Spektren erwiesen sich auch für solche DAD als brauchbar, die als Vinyloge der DAD von α -Amino-N-Heterocyclen zu betrachten sind.

1 a) Findet man im IR-Spektrum eines DAD mindestens eine der asymm. SO_2 -Schwingung zuzuordnende sehr intensive u. U. aufgespaltene Bande bei $\lambda \leq 7.35 \mu$, $\nu' \geq 1361/\text{cm}$ (in Nujol oder KBr) und daneben keine der Bedingung 1 b) genügende, so hat es Struktur D.

1 b) Findet man im IR-Spektrum eines DAD mindestens eine der asymm. SO_2 -Schwingung zuzuordnende sehr intensive u. U. aufgespaltene Bande bei $\lambda \geq 7.55 \mu$, $\nu' \leq 1325/\text{cm}$ (in Nujol oder KBr), so hat es Struktur E.

2) Wenn ein DAD mindestens eine, der symm. SO_2 -Schwingung zuzuordnende sehr intensive u. U. aufgespaltene Bande bei $\lambda \geq 8.70 \mu$, $\nu' \leq 1150/\text{cm}$ (in Nujol oder KBr) zeigt, hat es nicht Struktur D.

*) Die Bezeichnungen E und D stimmen mit den l. c.¹⁾ und ²⁾ verwendeten überein.

¹⁾ H. DORN, Mber. Dtsch. Akad. Wiss. 3, 51 [1961].

²⁾ H. DORN, G. HILGETAG und A. RIECHE, Angew. Chem. 73, 560 [1961].

3) Wenn bei einem DAD für eine symm. u. U. aufgesplattene SO_2 -Bande $\Delta\lambda > 0$ und gleichzeitig für eine asymm. SO_2 -Bande (u. U. aufgesplatt) $\Delta\lambda > -0.10$, hat es nicht Struktur D.

Die Regeln 2) und 3) sind bei Grenzfällen in bezug auf Regel 1) zur Entscheidung heranzuziehen.

Eines der z. Zt. wichtigsten langwirkenden Sulfonamide, das 3-[*p*-Amino-benzolsulfonylamino]-2-phenyl-pyrazol ($\text{Ar} = (p)\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$), enthält im heterocyclischen Mole-

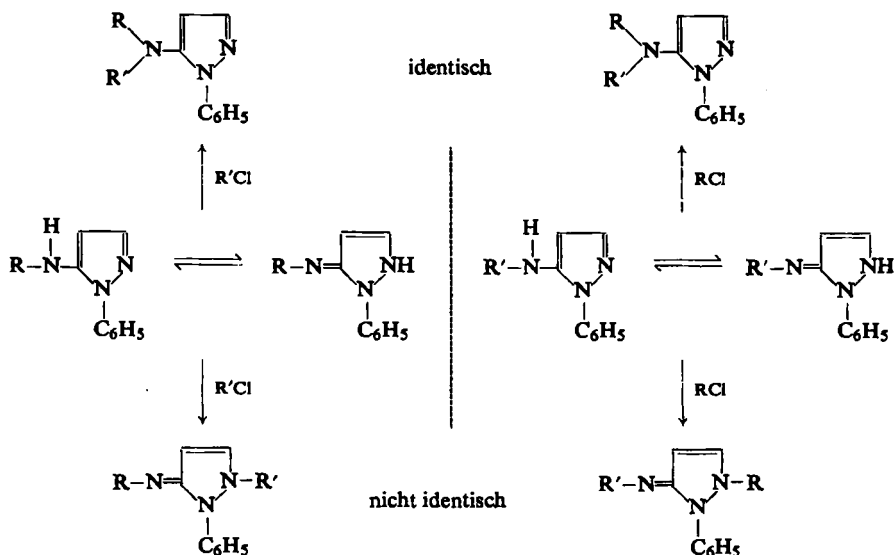


külanteil die Gruppierung $-\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$ bzw. $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}$.

Sie ist der in α -Amino-N-Heterocyclen enthaltenen Gruppierung $-\text{N}-\text{C}=\text{N}$ bzw. $-\text{N}=\text{C}-\text{NH}$ vinylog.

Wie in DAD der α -Amino-N-Heterocyclen könnte auch in den DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols der zweite Arylsulfonyl-Rest entweder am exocyclischen N-Atom oder am unsubstituierten Ring-N-Atom sitzen.

Gemäß folgendem Formelschema wurde eine Reihe „gemischter“ DAD ($\text{R} \neq \text{R}'$) des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols aus je 1 Mol. der entsprechenden Monoarylsulfonyl-Derivate (MAD) und je 1 Mol. Arylsulfochlorid $\text{R}'\text{Cl}$ synthetisiert. Es wurden jeweils in bezug auf Schmelzpunkte und Hydrolyseverhalten paarweise identische „gemischte“ DAD erhalten.

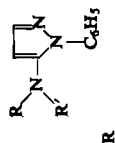


In Tab. 1 sind die Lagen der SO_2 -Banden einer Reihe von Monoarylsulfonyl-Derivaten (MAD) und von Diarylsulfonyl-Derivaten (DAD) des 3-Amino-2-phenyl-

Tab. 1. IR-Spektren von Monoarylsulfonyl-Derivaten (MAD) und Diarylsulfonyl-Derivaten (DAD) des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols sowie von DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazolins

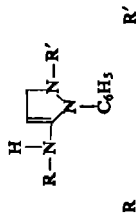
App.: UR 10, Jena; in KBr Einwaage: 3,4 mg; Übersichtsspektren: Spaltprogramm 4, Spektren mit größerer Auflösung: Spaltprogramm 2; R = primär eingeführter Rest, R' = sekundär eingeführter Rest.
 a_1 = DAD, dargestellt aus 1 Mol. MAD und 1 Mol. $ArSO_2Cl$ in Aceton/Wasser in Gegenwart von $NaOH$; b_1 = DAD, dargestellt aus 1 Mol. MAD und 1 Mol. $ArSO_2Cl$ in Pyridin; b_7 = DAD, dargestellt aus 1 Mol. Amin und 2 Moll. $ArSO_2Cl$ in Pyridin.
 λ_s = Wellenlänge in μ der symm. SO_2 -Bande, λ_{as} = Wellenlänge in μ der asymm. SO_2 -Bande, entsprechend ν_s und ν_{as} = Wellenzahlen in cm^{-1} .
 $\Delta\lambda_1 = \lambda_{DAD(R,R')} - \lambda_{MAD}$ mit R; $\Delta\lambda_2 = \lambda_{DAD(R,R')} - \lambda_{MAD}$ mit R'.
 $\Delta\lambda$ -Werte sind jeweils für λ_s und λ_{as} in μ angegeben.

Im allgemeinen sind die IR-Spektren in KBr aufgenommen. Nujol-Spektren sind durch (N) hinter den Werten gekennzeichnet. Sh = Schulter.
 $ac^1 = C_2H_5CO$, $ac^2 = CH_3CO$.



R	R'	Schmp.	dargest. gemäß:	λ_s ν_s	$\Delta\lambda_1(s)$	$\Delta\lambda_2(s)$	λ_{as} ν_{as}	$\Delta\lambda_1(as)$	$\Delta\lambda_2(as)$
H	$C_6H_5 \cdot SO_2$	133,0—133,5°	8,58 11,66				7,45/7,54 1342/1326		
H	$(p)H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	144,5—145°	8,60/Sh 11,63/Sh 8,60 11,63	8,64 (N) 11,58			7,44/Sh 1343/Sh 7,45 1342		7,51(N) 1332
H	$(p)Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	162—163,5°	8,49/8,56 11,78/11,68				7,42/Sh 1349/Sh 7,43/7,49 1346/1335		7,52 1329
H	$(pac^1)NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	162—163°	8,59 11,64						
$C_6H_5 \cdot SO_2$	$C_6H_5 \cdot SO_2$	177,5—178°	8,49/8,58 11,78/11,66	b_2	-0,09; 0		7,23/7,32 1384/1366	-0,22/-0,22	
		177,5—178°	8,49/8,58 11,78/11,66	a_1	-0,09; 0		7,23/7,32 1384/1366	-0,22/-0,22	
$(p)H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$(p)H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	214—215°	8,53/8,68 11,72/11,52	b_2	-0,07/0,04		7,31/7,39 1369/1352	-0,13/-0,12	
$(p)Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$(p)Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	231—232°	8,42/8,48/8,53 11,87/11,80/11,72	b_2	-0,07; -0,01/-0,03		7,17/7,30 1394/1369	-0,25/-0,22	

$(p)ac^1 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$(p)ac^1 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$222 - 223^\circ$	b_2	8.42/8.57 1188/1167	-0.17; -0.02	7.26/7.36 1377/1358	-0.17/-0.13
$C_6H_5 \cdot SO_2$	$(p)Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$222 - 223^\circ$	a_1	8.42/8.57 1188/1167	-0.17; -0.02	7.26/7.36 1377/1358	-0.17/-0.13
$C_6H_5 \cdot SO_2$	$(p)Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	160°	b_1	8.50/Sh 8.47*) 1176/Sh 1181*)	-0.11; -0.08	7.21/7.32 1387/1367	-0.24/-0.22
$(p)Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$C_6H_5 \cdot SO_2$	$159.5 - 160^\circ$	b_1	8.50/Sh 8.47*) 1177/Sh 1181*)	-0.02/-0.06	7.21/7.32 1386/1367	-0.21/-0.20
$(p)H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$(p)Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$218.5 - 219^\circ$	b_1	8.53/Sh 8.48 1172/Sh 1180	-0.12/-0.11	7.21/7.33 1388/1365	-0.23/-0.18
$(p)Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$(p)H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$218.5 - 219^\circ$	b_1	8.53/Sh 8.48 1172/Sh 1180	-0.01/-0.03	7.21/7.33 1387/1365	-0.21/-0.19
$C_6H_5 \cdot SO_2$	$(p)ac^1 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	204°	a_1	8.50/8.58 1176/1165	-0.08; 0	7.25/7.35 1379/1360	-0.20/-0.19
$(p)ac^1 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$C_6H_5 \cdot SO_2$	204°	b_1	8.50-8.57 1177-1167	(-0.08)-(-0.01)	7.25/7.36 1380/1359	-0.20/-0.18
$(p)ac^1 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$C_6H_5 \cdot SO_2$	$203.5 - 204^\circ$	a_1	8.50-8.57 1177-1167	(-0.09)-(-0.02)	7.25/7.35 1380/1359	-0.18/-0.14
$C_6H_5 \cdot SO_2$	$C_6H_5 \cdot SO_2$	$187 - 188^\circ$	b_2	8.50/8.65 1176/1156	(-0.08)-(-0.01)	7.23/7.31 7.62/7.68 1383/1368 1312/1302	-0.20/-0.19
$(p)H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$(p)H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$175.5 - 176.5^\circ$	b_2	8.68/Sh 8.58 1152/Sh 1166	(-0.09)-(-0.02)	Sh 7.25/7.34/7.44 7.64/7.69 Sh 1379/1362/1344 1309/1300	-0.18/-0.14
$(p)ac^2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$(p)ac^2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$	$214 - 215^\circ$	b_2	8.56/8.64 1168/1157		7.22/7.32 7.57/7.65 1366/1386 1321/1308	-0.20/-0.19



*) Wahrscheinlich liegt diese kürzerwellige Schulter vor, die Auflösung reicht jedoch nicht aus, sie mit Sicherheit zu identifizieren.

pyrazols zusammengefaßt^{*)}. Die Diskussion der IR-Spektren führt zu folgenden Aussagen:

1. DAD gleicher Zusammensetzung mit zwei untereinander verschiedenen Arylsulfonyl-Resten ($R \neq R'$; „gemischte“ DAD) haben, unabhängig von der Reihenfolge der Einführung der beiden Arylsulfonyl-Reste R und R' , IR-Spektren mit übereinstimmender Lage der SO_2 -Banden.

2. DAD gleicher Zusammensetzung, die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gewonnen wurden, haben IR-Spektren mit übereinstimmender Lage der SO_2 -Banden.

3. Die symm. und besonders die asymm. SO_2 -Banden in den IR-Spektren aller untersuchten DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols zeigen gegenüber den symm. bzw. asymm. SO_2 -Banden von MAD, die einen der Arylsulfonyl-Reste der entsprechenden DAD enthalten, deutliche Blauverschiebung. Die IR-Spektren der untersuchten DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols enthalten außer den angegebenen SO_2 -Banden keine weiteren mit größeren Wellenlängen bzw. kleineren Wellenzahlen (keine „röteren“). Die Blauverschiebung ist erkennbar an den negativen $\Delta\lambda$ -Werten. $\Delta\lambda$ ist die Wellenlängendifferenz (in μ) entsprechender SO_2 -Banden bzw. Aufspaltungen eines DAD und eines MAD, das einen der Arylsulfonyl-Reste dieses DAD enthält. Da „gemischte“ DAD zwei verschiedene Arylsulfonyl-Reste R und R' enthalten, ergeben sich für jede SO_2 -Bande eines „gemischten“ DAD zwei $\Delta\lambda$ -Werte, je nachdem, ob man auf das MAD mit R oder auf das MAD mit R' bezieht.

4. Nach den l. c.²⁾ aufgestellten Regeln 1a, 1b; 2 und 3 für die Konstitutionsbestimmung von DAD mit IR-Spektren handelt es sich bei allen untersuchten DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols um DAD, bei denen beide Arylsulfonyl-Reste am exocyclischen N-Atom sitzen:

Alle DAD haben asymm. SO_2 -Banden bei $\lambda < 7.35 \mu$, $\nu' > 1361/\text{cm}$ und keine SO_2 -Banden mit $\lambda \geq 7.55 \mu$, $\nu' \leq 1325/\text{cm}$.

Keines der DAD hat eine symm. SO_2 -Bande mit $\lambda \geq 8.70 \mu$, $\nu' \leq 1150/\text{cm}$.

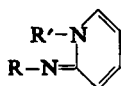
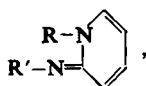
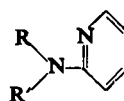
Bei keinem der DAD ist für eine symm. SO_2 -Bande (evtl. aufgespalten) $\Delta\lambda > 0$ und gleichzeitig für eine asymm. SO_2 -Bande (evtl. aufgespalten) $\Delta\lambda > -0.10$.

Tab. 1 enthält am Schluß zum Vergleich die SO_2 -Bandenlagen (IR) von drei DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazolins. Es fällt sofort auf, daß bei letzteren neben kurzwellig verschobenen asymm. SO_2 -Banden längerwellige asymm. SO_2 -Banden auftreten. Nach den Regeln 1a und 1b ist dies ein Kennzeichen dafür, daß ein Arylsulfonyl-Rest am exocyclischen N-Atom, der zweite am Ring-N-Atom sitzt.

In Tab. 2 sind für 3 Paare „gemischter“ DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols die Wellenlängen λ_{max} zusammengestellt, bei denen im UV-Spektrum maximale Extinktionen auftreten. Aus der Identität der UV-Spektren „gemischter“ DAD gleicher Zusammensetzung, die auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt sind, kann auf die Identität der betreffenden DAD geschlossen werden.

Dies geht daraus hervor, daß die auf zwei verschiedenen Wegen dargestellten (nicht identischen) DAD E ($E_{1,2}$ und $E_{2,1}$) des 2-Amino-pyridins deutlich unterschiedliche UV-Spektren haben, während die auf zwei verschiedenen Wegen dargestellten (identischen) DAD D des 2-Amino-pyridins identische UV-Spektren haben.

^{*)} Herrn Dr. G. KRETZSCHMAR haben wir für die Aufnahme der IR-Spektren zu danken.

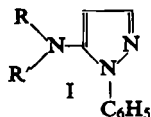
E_{1,2}E_{2,1}

D

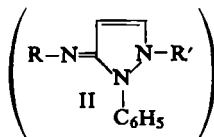
Tab. 2. UV-Extinktionsmaxima gemischter DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols.
Erklärung für R, R', a₁, b₁, Sh und ac¹ siehe Tab. 1

R	R'	dargest. gemäß	λ _{max} (Methanol) in mμ
C ₆ H ₅ ·SO ₂	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ ·SO ₂	b ₁	214 (Sh), 236
(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ ·SO ₂	C ₆ H ₅ ·SO ₂	b ₁	214 (Sh), 236
(<i>p</i>)H ₃ C·C ₆ H ₄ ·SO ₂	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ ·SO ₂	b ₁	214 (Sh), 240
(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ ·SO ₂	(<i>p</i>)H ₃ C·C ₆ H ₄ ·SO ₂	b ₁	212, 240
C ₆ H ₅ ·SO ₂	(<i>p</i>)ac ¹ ·NH·C ₆ H ₄ ·SO ₂	a ₁	214, 271
(<i>p</i>)ac ¹ ·NH·C ₆ H ₄ ·SO ₂	C ₆ H ₅ ·SO ₂	a ₁	214, 271

Die UV-Spektren der jeweils auf zwei verschiedenen Wegen dargestellten „gemischten“ DAD gleicher Zusammensetzung des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols sind praktisch identisch. Die Lagen der Absorptionsmaxima stimmen paarweise überein. Dies gilt sowohl für die zwei in Pyridin dargestellten DAD-Paare als auch für das in Aceton/Wasser in Gegenwart von NaOH gewonnene DAD-Paar. Die Maxima um 214 mμ sind sehr flach und erscheinen z. T. nur als Schulter. Aus der paarweisen Identität



I



II

der UV-Spektren ist zu schließen, daß allen in Tab. 2 aufgeführten „gemischten“ DAD eine D entsprechende Strukturformel zukommt.

UV- und IR-Spektren zeigen, daß „gemischten“ DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols gleicher Zusammensetzung eine D entsprechende Strukturformel I und nicht die einem E-Vinylogen entsprechende Strukturformel II zukommt. Die IR-Spektren zeigen darüber hinaus, daß allen untersuchten DAD des 3-Amino-2-phenyl-pyrazols mit zwei gleichen Arylsulfonyl-Resten (R = R') die Strukturformel I zuzuordnen ist.