

## GÜNTER KRESZE, DANI SOMMERFELD und RUDOLF ALBRECHT

Reaktionen mit *N*-Sulfinyl-Verbindungen, IUmsetzung von *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid mit  $\alpha$ -Diketonen

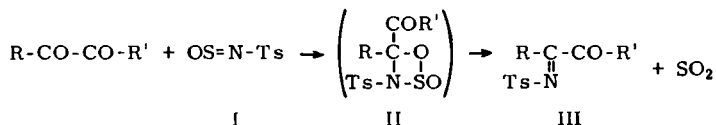
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 20. August 1964)

Aus Benzilderivaten entstehen mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid die Mono-*p*-tosylimide; Diacetyl gibt das tautomere 2-[*p*-Tosylamino]-buten-(1)-on-(3).

Vor einiger Zeit berichteten wir zusammenfassend über Eigenschaften und Reaktionen von organischen *N*-Sulfinyl-Verbindungen<sup>1)</sup>, speziell über die Darstellung und das Verhalten der *N*-Sulfinyl-sulfonamide. Diese Verbindungen reagieren mit einer Vielzahl von Substanzklassen leicht und glatt unter Addition an die S=N-Bindung. Über die Bildung von *N*-Arylsulfonyl-iminen bei der Umsetzung mit Aldehyden<sup>2)</sup> und die Reaktion mit Sulfoxiden zu Sulfiminen<sup>3)</sup> haben wir kürzlich berichtet. In der folgenden Mitteilungsreihe sollen weitere Reaktionen der *N*-Sulfinyl-sulfonamide geschildert werden, die primär unter Addition an die S=N-Bindung verlaufen.

Während Benzophenon mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid (I) auch in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> nicht reagiert, setzt sich Benzil analog den Benzaldehyden<sup>2)</sup> beim Kochen mit I in benzolischer Lösung in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> glatt zu Benzil-mono-[*p*-tosylimid] (IIIa) um. Eine Weiterreaktion zu Benzil-diimid-Derivaten konnte auch mit überschüssigem I in keinem Fall beobachtet werden.



a: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

d: R = R' = (*p*)H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

b: R = (*p*)Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

e: R = R' = CH<sub>3</sub>

c: R = R' = (*p*)Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Analog reagieren *p*-Chlor-, *p,p'*-Dichlor- und *p,p'*-Dimethyl-benzil, dagegen tritt keine Reaktion mit *p*-Methoxy- und *p,p'*-Dimethoxy-benzil ein: hier werden die Ausgangsprodukte zurückgewonnen.

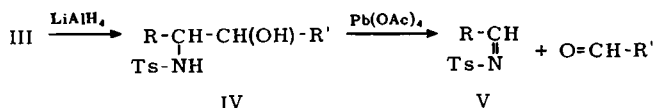
Allgemein sind die *N*-Tosyl-benzil-monoimide gegen Hydrolyse beständiger als die von Benzaldehyden abgeleiteten *N*-Arylsulfonyl-imide, sie werden jedoch glatt durch verd. Salzsäure beim Kochen zum Ausgangsbenzil und Sulfonamid hydrolysiert. Das Derivat des *p,p'*-Dichlor-benzils (IIIc) ist unter diesen Bedingungen relativ stabil, es

1) G. KRESZE und Mitarbb., Angew. Chem. **74**, 135 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 89 [1962].

2) a) G. KRESZE und R. ALBRECHT, Angew. Chem. **74**, 781 [1962]; b) R. ALBRECHT, G. KRESZE und B. MLAKAR, Chem. Ber. **97**, 483 [1964].

3) G. SCHULZ und G. KRESZE, Angew. Chem. **75**, 1022 [1963].

läßt sich auch nicht (im Gegensatz zu dem unsubstituierten Benzilderivat) mit  $\text{NaBH}_4$  reduzieren. Durch  $\text{LiAlH}_4$  gelingt bei allen *N*-Sulfonyl-benzil-monoimiden die Reduktion zum Aminoalkohol IV:



Diese Reduktion kann bei der Konstitutionsermittlung des Produktes IIIb aus *p*-Chlor-benzil und I benutzt werden: Entsprechend einer Angabe von R. CRIEGEE<sup>4)</sup> werden *N*-Tosyl-aminoalkohole durch Bleitetraacetat unter Bildung von *N*-Tosyl-iminen gespalten<sup>5)</sup>.

Tosylimid IVb ergab neben Benzaldehyd das zu erwartende *p*-Chlor-benzaldehyd-[*p*-tosylimid] (V, R = (*p*)Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), das zum Vergleich aus *p*-Chlor-benzaldehyd und I synthetisiert wurde.

Allgemein begünstigen danach Elektronenacceptorgruppen die Umsetzung von Benzilen mit I. Auch bei *p*-Chlor-benzil reagiert diejenige Carbonylgruppe, aus der stärker Elektronen abgezogen werden. Starke Elektronendonatorgruppen, wie die *p*-ständige Methoxygruppe, verhindern die Reaktion. Dieser Substituenteneinfluß ist zu erwarten, falls man intermediär eine Vierringcycloaddition zu II annimmt, das sich durch eine SO<sub>2</sub>-Abspaltung stabilisiert.

Diacetyl reagiert schon ohne Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  mit I. Das Produkt ist nach Analyse, IR- (*eine*  $\nu(\text{NH})$  bei 3190/cm;  $\nu(\text{CO})$  bei 1695/cm;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  bei 1630/cm) und NMR-Spektren (nur 6 H = 2 Methylgruppen mit  $\delta = 2.2$  ppm; ein AB-System für die Vinylidengruppe bei 5.4 und 6.1 ppm) als tautomere Form  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$  (VI) des Diketon-monoimids IIIe anzusprechen.



Benzoine reagieren nicht mit I.

Der Firma SCHERING AG, Berlin, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Benzil-mono-[*p*-tosylimid] (IIIa):** Zu 11.0 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid (I) in 15 ccm absol. Benzol werden 5.5 g trockenes Benzil und eine Spatelspitze  $\text{AlCl}_3$  gegeben. Unter Feuchtigkeitsschluß wird 1.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht; jede halbe Stde. wird eine weitere Spatelspitze  $\text{AlCl}_3$  dazugegeben. Nach dem Erkalten wird das Benzol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 100 ccm Petroläther und 50 ccm  $\text{CCl}_4$  ausgezogen und die heiße Lösung schnell filtriert. Beim Abkühlen kristallisieren 8.4 g IIIa (68%) aus, aus Äthanol Schmp. 132°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$  (363.4) Ber. C 69.39 H 4.68 N 3.85 Gef. C 69.60 H 4.59 N 3.84

Analog wurden dargestellt:

**4,4'-Dichlor-benzil-mono-[*p*-tosylimid] (IIIc):** Schmp. 173.5° (aus Äthanol), Ausb. 65%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{S}$  (432.3) Ber. C 58.34 H 3.44 N 3.21 Gef. C 57.87 H 3.56 N 3.27

<sup>4)</sup> In W. FOERST, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I, S. 35, Verlag Chemie, Berlin 1944; Dissertat. J. BOLLINGER, Univ. Marburg 1936.

<sup>5)</sup> Diese erste Beschreibung eines *N*-Sulfonyl-imins hatten wir in l. c. <sup>2)</sup> übersehen.

4,4'-Dimethyl-benzil-mono-[*p*-tosylimid] (III*d*): Schmp. 164.5° (aus Äthanol), Ausb. 75%.

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S (391.6) Ber. C 70.58 H 5.37 N 3.54 Gef. C 70.64 H 5.35 N 4.17

4-Chlor-benzil-mono-[*p*-tosylimid] (III*b*): Schmp. 167.5° (aus Äthanol), Ausb. 55%.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>3</sub>S (397.9) Ber. C 63.47 H 4.03 N 3.52 Gef. C 63.34 H 4.23 N 3.38

#### Reduktion der Benzil-monoimid-Derivate

2-[*p*-Tosylamino]-1,2-diphenyl-äthanol-(I) (IV*a*): Zu einer Suspension von 3.6 g Benzil-mono-[*p*-tosylimid] (III*a*) in 15 ccm absol. Äther wird unter ständigem Rühren eine Suspension von 0.22 g NaBH<sub>4</sub> in 25 ccm absol. Äther gegeben, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlen mit 75 ccm 0.5*n* HCl zersetzt. Die abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und mit wenig Äthanol gewaschen. Schmp. 204° (aus Äthanol), Ausb. 95%.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S (367.5) Ber. C 68.56 H 5.72 N 3.81 Gef. C 68.54 H 5.88 N 3.89

2-[*p*-Tosylamino]-1,2-bis-[*p*-chlor-phenyl]-äthanol-(I) (IV*c*) entsteht analog aus 4.31 g III*c* und 0.80 g LiAlH<sub>4</sub>. Schmp. 242° (aus Äthanol), Ausb. 93%.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>S (436.4) Ber. C 57.79 H 4.39 N 3.19 Gef. C 57.37 H 4.28 N 3.08

2-[*p*-Tosylamino]-1,2-di-[*p*-tolyl]-äthanol-(I) (IV*d*): Analog aus 2.1 g III*d* und 0.30 g LiAlH<sub>4</sub>. Schmp. 156° (aus Äthanol), Ausb. 95%.

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>S (395.6) Ber. C 69.87 H 6.32 N 3.54 Gef. C 69.76 H 6.34 N 3.56

2-[*p*-Tosylamino]-2-phenyl-1-[*p*-chlor-phenyl]-äthanol-(I) (IV*b*): Analog aus III*b*. Schmp. 212° (aus Äthanol), Ausb. 95%.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>3</sub>S (401.9) Ber. C 62.84 H 4.98 N 3.49 Gef. C 62.92 H 5.19 N 3.48

Oxydative Spaltung von IV*b*: 1.0 g IV*b* werden in 100 ccm absol. Benzol suspendiert und 2.5 g Bleitetraacetat zugefügt. Dann wird unter gelegentlichem Umschütteln 8 Stdn. bei 40° gehalten und weitere 12 Stdn. bei Raumtemperatur. Benzol und Eisessig werden völlig abgedampft. Der Rückstand wird 2mal mit 50 ccm Ligroin (80–90°) ausgekocht, aus dem sich beim Erkalten farblose Kristalle abscheiden, die nach Umkristallisieren aus Ligroin als *p*-Chlor-benzaldehyd-*p*-tosylimid (V, R=(*p*)Cl–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (Schmp. 172°) identifiziert wurden. Ausb. 65%.

*p*-Chlor-benzaldehyd-[*p*-tosylimid] (V, R = (*p*)Cl–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): 1.4 g *p*-Chlor-benzaldehyd in 20 ccm absol. Benzol, 2.17 g I und eine Spatelspitze AlCl<sub>3</sub> werden eine Stde. gekocht. Das Benzol wird abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Ligroin (80–90°) aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle ab, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 172° (Lit.<sup>2</sup>): 173.5–174°) schmelzen. Ausb. 82%.

2-[*p*-Tosylamino]-buten-(1)-on-(3) (VI): 1.7 g Diacetyl in 20 ccm absol. Benzol und 4.3 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid (I) werden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols i. Vak. wird der gelbe Rückstand mit 50 ccm Petroläther und 45 ccm CCl<sub>4</sub> ausgezogen. Beim Abkühlen der vereinigten Lösungen kristallisiert das Produkt in farblosen Nadeln aus. Schmp. 126–126.5° (aus Äthanol), Ausb. 49%.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S (239.3) Ber. C 55.18 H 5.48 N 5.82 Gef. C 55.40 H 5.76 N 5.77