

RUDOLF ALBRECHT und GÜNTER KRESZE

Reaktionen mit *N*-Sulfinylverbindungen, II¹⁾

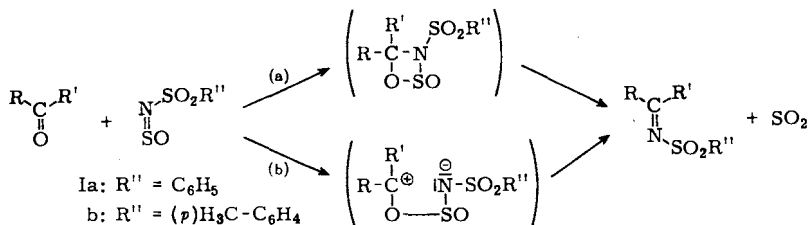
Umsetzung mit Pyridin-*N*-Oxiden und Diphenylnitron

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 23. Oktober 1964)

Pyridin-*N*-oxid reagiert mit *N*-Sulfinyl-sulfonamiden zu dipolaren 1:1-Addukten, von denen einige Reaktionen beschrieben werden. *C,N*-Diphenyl-nitron gibt mit *N*-Sulfinyl-benzolsulfonamid nach primärer dipolarer Addition unter SO₂-Abspaltung und Umlagerung *N*-Benzolsulfonyl-*N',N'*-diphenyl-formamidin.

Die Umsetzung von *N*-Sulfinyl-sulfonamiden mit Carbonylverbindungen^{2,1)} kann als Cycloaddition unter intermediärer Vierringbildung (Weg a) oder auch als Reaktion nur am Schwefelatom als elektrophile Zentrum (Weg b) aufgefaßt werden. Bei den Sulfoxiden³⁾ ist der Reaktions^{erfolg} analog wie bei den Carbonylderivaten: unter SO₂-Abspaltung tritt Bildung der Sulfinime ein.



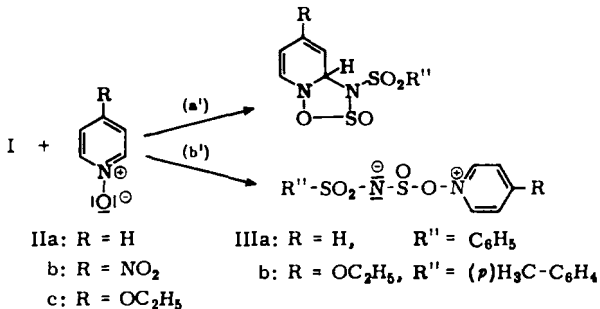
Wegen der besonderen Natur der SO-Bindung ist auch hier nicht zwischen intermediärer Bildung eines Vierrings oder einer dipolaren Form zu unterscheiden. Es war daher von Interesse, das Verhalten semipolarer N—O-Bindungen bei der Reaktion mit *N*-Sulfinylverbindungen zu prüfen. In der vorliegenden Mitteilung werden die bisherigen Ergebnisse mit Pyridin-*N*-oxiden und Diphenylnitron beschrieben. Im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Umsetzungen, bei denen eine SO₂-Abspaltung erfolgt, führt die Reaktion von Ia mit Pyridin-*N*-oxid (IIa) in Benzol bei Raumtemperatur unter Wärmeentwicklung zu einem 1:1-Addukt (IIIa) aus den Komponenten. IIIa wird durch 5 Min. Kochen mit 3-proz. Salzsäure hydrolysiert, wobei Benzolsulfonamid (95%), Pyridin und IIa (als Pikrate isoliert) entstehen. Diese Hydrolyseprodukte schließen die denkbare 1.3-dipolare Addition (Weg a') wie auch jede andere Reaktion an einem der aromatischen Kerne aus: 1.3-Dipolare

¹⁾ I. Mittel.: G. KRESZE, D. SOMMERFELD und R. ALBRECHT, Chem. Ber. **98**, 601 [1965].

²⁾ R. ALBRECHT, G. KRESZE und B. MLAKAR, Chem. Ber. **97**, 483 [1964].

³⁾ G. SCHULZ und G. KRESZE, Angew. Chem. **75**, 1022 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 736 [1963].

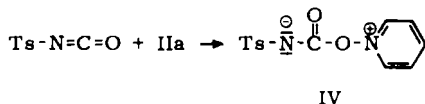
Additionen mit Pyridin-*N*-oxiden verlaufen nach R. HUISGEN⁴⁾ unter Rearomatisierung des Pyridinkerns und Bildung von 2-substituierten Pyridinderivaten. Auch in dem Fall, daß das primäre Addukt selbst eine gewisse Stabilität aufweist, sollte zumindest das Verseifungsprodukt 2-Benzolsulfonylamino-pyridin sein. Da die Hydro-



lyseprodukte jedoch in 2-Stellung des Pyridins unsubstituiert sind, nehmen wir eine Addition nach Weg b' an. Im IR-Spektrum von IIIa ist neben der Absorption der SO₂-Gruppe bei ca. 1150 und 1300/cm eine sehr starke Absorption bei 1070/cm vorhanden, die der Sulfinylgruppe zugeordnet werden kann.

Bei der Umsetzung handelt es sich also um einen nucleophilen Angriff des Oxid-O-Atoms auf die N=SO-Gruppe. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht, daß im Gegensatz zu IIa, das spontan in Reaktion tritt, IIb, bei dem die Nitrogruppe eine Verminderung der Polarität der N⁺-O⁻-Bindung bewirkt, auch nach 40 Min. Kochen mit Ib in Chloroform unverändert zurückerhalten wird. IIc dagegen reagiert glatt mit Ib.

Ähnlich wie die *N*-Sulfinyl-sulfonamide reagieren in diesem Fall auch Sulfonylisocyanate. R. APPEL und H. RITTERSBACHER⁵⁾ berichteten kürzlich über Umsetzungen von IIa und Trimethylamin-oxid mit Sulfonyldiisocyanat, wobei sie Additionsverbindungen mit 1 oder 2 Moll. des *N*-Oxids erhielten. Wie wir fanden, reagiert *p*-Toluolsulfonylisocyanat mit IIa ganz entsprechend und in Analogie zu der Sulfinylverbindung zu IV.



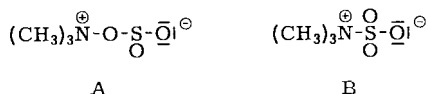
IV wird durch Wasser schnell unter CO₂-Entwicklung und Bildung von *p*-Toluolsulfonamid und IIa (als Pikrat zu 88% isoliert) zersetzt. Obwohl eine 1.3-dipolare Addition zwischen IIa und Phenylisocyanat bekannt ist⁴⁾, die unter CO₂-Abspaltung aus dem Primärprodukt und Bildung von 2-Phenylamino-pyridin verläuft, bleibt diese Cycloaddition bei dem Sulfonylderivat aus. Die Stabilisierung der negativen Ladung am Sulfonamid-N-Atom durch die SO₂-Gruppe könnte der Grund für diesen anderen Reaktionsverlauf sein. Daß im übrigen im $\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ -System starke Mesomerie vorliegt, zeigt das IR-System von IV: es werden 4 sehr starke Banden

⁴⁾ Angew. Chem. 75, 626 [1963].

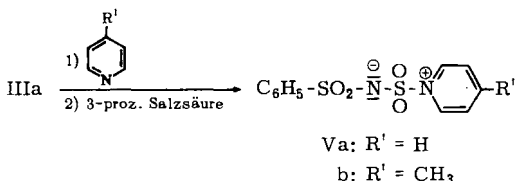
⁵⁾ Chem. Ber. 97, 852 [1964].

bei 1150, 1200, 1320 und 1460/cm beobachtet, $\nu(\text{C}=\text{N})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden in normaler Lage fehlen. Die Absorptionen bei 1150 und 1320/cm sind die $\nu(\text{SO}_2)$ -Banden, die beiden anderen Absorptionen müssen wahrscheinlich Schwingungen des gesamten, mesomeren Systems zugeschrieben werden.

IIIa erleidet beim Kochen in Pyridin eine „Umlagerung“ in ein Isomeres, das aus der Lösung stets Pyridin-haltig auskristallisiert, jedoch beim Stehenlassen über konz. Schwefelsäure i. Vak. oder durch Umkristallisieren aus 3-proz. Salzsäure Pyridin-frei (Va) erhalten werden kann. Eine Verseifung von Va mit konz. Salzsäure liefert Benzolsulfonamid (71%) und Schwefelsäure (64% als BaSO_4); bei Behandeln mit Pikrinsäure in 96-proz. Äthanol wird allein Pyridin-pikrat erhalten. Die Hydrolyseprodukte zeigen, daß sich die Isomerie zwischen III und V auf das NSO-System beschränkt. H. Z. LECHER und W. B. HARDY⁶⁾ haben bei der Umsetzung von Trimethylamin-oxid und SO_2 zwei Verbindungen isoliert, denen sie die Strukturen A bzw. B zuschreiben:



Bei den *N*-Sulfinylverbindungen als Analogon von SO_2 kann man ähnliche Verbindungstypen erwarten: den Verbindungen III sollte die A-analoge, den Isomeren V die B-analoge Struktur zuzuschreiben sein. Zur Prüfung der Frage, ob die Umwandlung von IIIa in Va innermolekular oder unter Beteiligung des basischen Lösungsmittels erfolgt, wurde IIIa an Stelle von Pyridin aus γ -Picolin umkristallisiert. Man erhält auch hier primär ein Produkt, das γ -Picolin enthält. (Die Additionsverbindungen mit den Pyridinen werden leicht im IR-Spektrum an 2 starken Banden um 1000/cm erkannt.) Durch Umkristallisieren aus 3-proz. Salzsäure erhält man daraus ein von Va verschiedenes Produkt, dessen Analyse für die Konstitution Vb spricht.



Die Umwandlung erfolgt danach wahrscheinlich durch nucleophilen Angriff des basischen Lösungsmittels am S-Atom des Addukts unter Verdrängung des Pyridin-rests.

Völlig anders reagiert das Nitronsystem. Bei der Umsetzung von *C,N*-Diphenylnitron mit Ia wurde *N*-Benzolsulfonyl-*N',N'*-diphenyl-formamidin (VI) erhalten*). P. RAJAGOPALAN und H. U. DAENIKER⁷⁾ fanden bei der Umsetzung von Benzonnitril-

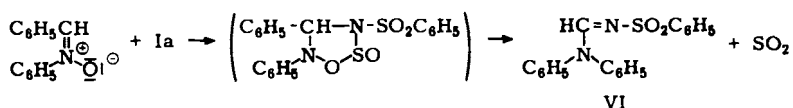
*) *Ann. b. d. Korr.* (23. 1. 65): Vor kurzem haben B. T. STARK und M. H. G. RATCLIFFE (J. chem. Soc. [London] 1964, 2640) eine Reihe von Nitronen mit *N*-Sulfinyl-sulfonamiden umgesetzt und die gleichen Ergebnisse erhalten wie wir.

6) J. Amer. chem. Soc. 70, 3789 [1948].

7) Angew. Chem. 75, 91 [1963], Angew. Chem. internat. Edit. 2, 46 [1963].

oxid und *N*-Sulfinyl-anilin als Produkt einer 1.3-dipolaren Addition das 3.4-Diphenyl-1.2.3.5-oxathiadiazol-2-oxid, welches bei Erhitzen unter SO₂-Abspaltung und Wanderung einer Phenylgruppe in Diphenylcarbodiimid übergeht.

Ein ganz entsprechender Mechanismus scheint für die vorliegende Umsetzung des Nitrons zu gelten, nur ist hier das primäre Addukt instabil, es ließ sich auch nicht bei tieferer Temperatur isolieren:



Wir danken dem FONDS DER CHEMIE und der Firma SCHERING AG, Berlin, für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-[Benzolsulfonylamino-sulfinyloxy]-pyridinium-betain (IIIa): 5.0 g *IIa* wurden zu einer Lösung von 10 g *Ia* in 20 ccm absol. Benzol gegeben. Es trat Erwärmung und nach kurzem Stehenlassen Trennung in 2 Schichten ein. Nach mehreren Tagen war das Produkt (untere Schicht) kristallin, es wurde abgesaugt und mit Benzol und Aceton gewaschen. Ausb. 92% (Durchschnitt von 8 Ansätzen). Aus Nitromethan Schmp. 162–163°.

C₁₁H₁₀N₂O₄S₂ (298.4) Ber. C 44.28 H 3.38 N 9.39 S 21.49
Gef. C 43.78 H 3.27 N 9.07 S 21.71

1-[p-Toluolsulfonylamino-sulfinyloxy]-4-äthoxy-pyridinium-betain (IIIb): 4.3 g *Ib* in 20 ccm absol. Benzol und 2.8 g *Ic* in 10 ccm absol. Chloroform wurden zusammengegeben, wobei starke Wärmeentwicklung auftrat. Nach 2tägigem Stehenlassen wurde die Lösung eingengt; daraufhin kristallisierten 2.5 g *IIIb* aus. Aus der Reaktionslösung wurden durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Behandeln mit CHCl₃ und CCl₄ noch 2.6 g kristallines Produkt erhalten, Gesamtausb. 72%. Aus CHCl₃/CCl₄ Schmp. 135–146°.

C₁₄H₁₆N₂O₅S₂ (356.3) Ber. C 47.20 H 4.53 N 7.86 S 18.00
Gef. C 46.68 H 4.59 N 7.82 S 17.80

1-[p-Toluolsulfonyl-carbamoyloxy]-pyridinium-betain (IV): 10 g *IIa* in 50 ccm absol. Benzol und 20 g *p*-Toluolsulfonylisocyanat in 25 ccm Benzol wurden zusammengegeben. Unter starker Erwärmung fiel sofort ein farbloses Festprodukt aus, das unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und von anhaftendem Benzol i. Vak. befreit wurde. Rohausb. 27.0 g (90%). Aus Chloroform Schmp. 101–105°. Das Produkt wird durch Luftfeuchtigkeit schnell angegriffen.

C₁₃H₁₂N₂O₄S (292.3) Ber. C 53.40 H 4.14 N 9.58 S 10.96
Gef. C 52.73 H 4.14 N 9.55 S 10.84

1-[Benzolsulfonylamino-sulfonyl]-pyridinium-betain (Va): 30 g *IIIa* wurden in Pyridin in der Wärme gelöst. Das in der Kälte ausfallende Produkt (25.1 g) wurde aus 100 ccm 3-proz. Salzsäure und dann noch feucht aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 16.6 g (55%), Schmp. 136–137.5° (Äthanol).

C₁₁H₁₀N₂O₄S₂ (298.4) Ber. C 44.28 H 3.38 N 9.39 S 21.49
Gef. C 44.16 H 3.74 N 9.25 S 21.02

1-[Benzolsulfonylamino-sulfonyl]-4-methyl-pyridinium-betain (Vb): *IIIa* wurde in absol. γ -Picolin in der Wärme gelöst. Das in der Kälte auskristallisierte Produkt wurde noch einmal

aus γ -Picolin/Wasser (1 : 1), dann aus 3-proz. Salzsäure umkristallisiert. Es fiel zunächst ölig an, nach Dekantieren der überstehenden Lösung und Anreiben mit Äthanol wurde es kristallin erhalten. Aus Äthanol Schmp. 117–122° (Zers.).

$C_{12}H_{12}N_2O_4S_2$ (312.2) Ber. C 46.16 H 3.87 N 8.97 S 20.50
Gef. C 46.00 H 4.15 N 8.76 S 20.18

N-Benzolsulfonyl-*N',N'*-diphenyl-formamidin (VI): 2.5 g *C,N*-Diphenyl-nitron in 10 ccm absol. Benzol wurden zu 2.5 g Ia in 30 ccm Benzol gegeben. Es trat starke Erwärmung und SO₂-Entwicklung ein; nach einigen Min. begann das Produkt auszukristallisieren. Rohausb. 2.5 g (59%), Schmp. 187–188° aus Aceton/Dioxan (2 : 1), nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der von G. TOSOLINI⁸⁾ beschriebenen Verbindung.

⁸⁾ Chem. Ber. 94, 2731 [1961].