

Helmut Dorn

## Strukturen und $N \rightarrow N'$ -Sulfonylwanderung bis-sulfonylierter 5-Imino-1-methyl- $\Delta^3$ -pyrazoline

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 28. März 1968)

■  
Bis-arylsulfonyl-Derivate (BAD) der tautomeren Iminoform **9** des 5-Amino-1-methyl-pyrazols (**7**) konnten isoliert werden. Sie lagern sich unter Sulfonylwanderung in BAD der Aminoform von **7** um und spalten bereits mit siedendem Äthanol einen Sulfonylrest ab. Die charakteristische Lage der  $\text{SO}_2$ -Banden in den IR-Spektren isomerer bis-sulfonylierter Imino- und Aminoformen von 2-Amino-pyridin und von **7** sowie spezifische Unterschiede in den NMR-Spektren der BAD von **9** und **7** werden diskutiert. Auf den Zusammenhang zwischen der Struktur stabiler BAD und dem heteroaromatischen Charakter cyclischer Amidine wird hingewiesen.

■  
Viele  $\alpha$ -Amino-N-heterocyclen liefern mit zwei Mol eines Arylsulfochlorids nur eines der beiden möglichen Bis-arylsulfonyl-Derivate (BAD), z. B. 2-Amino-thiazol und 2-Amino-1.3.4-thiadiazol nur den Typ **1** und die  $\alpha$ -Amino-pyrimidine nur den Typ **4**<sup>1-6</sup>. Betrachtet man die aus dem Heterocyclen herausgeschnittenen bis-sulfonylierten Amidinsysteme **1** und **4** isoliert, so erscheint **4** als die labilere Struktur, da in **4** einer der stark elektronenanziehenden Sulfonylreste durch Positivierung des Amid-N-Atoms die S–N-Bindung des zweiten schwächt. Ist aber das Amidinsystem Teil eines Heteroaromaten, so kann das Gewicht der aromatischen Grenzstruktur mit einer sehr labilen S–N-Bindung, z. B. **3'**, groß und damit der Strukturtyp **4**, z. B. **10**, begünstigt sein. Man kann also Rückschlüsse auf den relativen aromatischen Charakter der  $\alpha$ -Amino-N-heterocyclen ziehen, indem man die Struktur und die Stabilität ihrer BAD ermittelt.

Bisher gelang es nur in einem Falle, zwei isomere BAD eines  $\alpha$ -Amino-N-heterocyclen zu isolieren, nämlich **3** und **10**<sup>3</sup>. In Übereinstimmung mit dem großen Gewicht der heteroaromatischen Grenzstruktur **3'** lagert sich **3** leicht in **10** um und spaltet mit siedendem Äthanol den Sulfonsäureester  $\text{R}'\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  ab.

1) H. Dorn, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **3**, 51 (1961).

2) H. Dorn, G. Hilgetag und A. Rieche, Angew. Chem. **73**, 560 (1961).

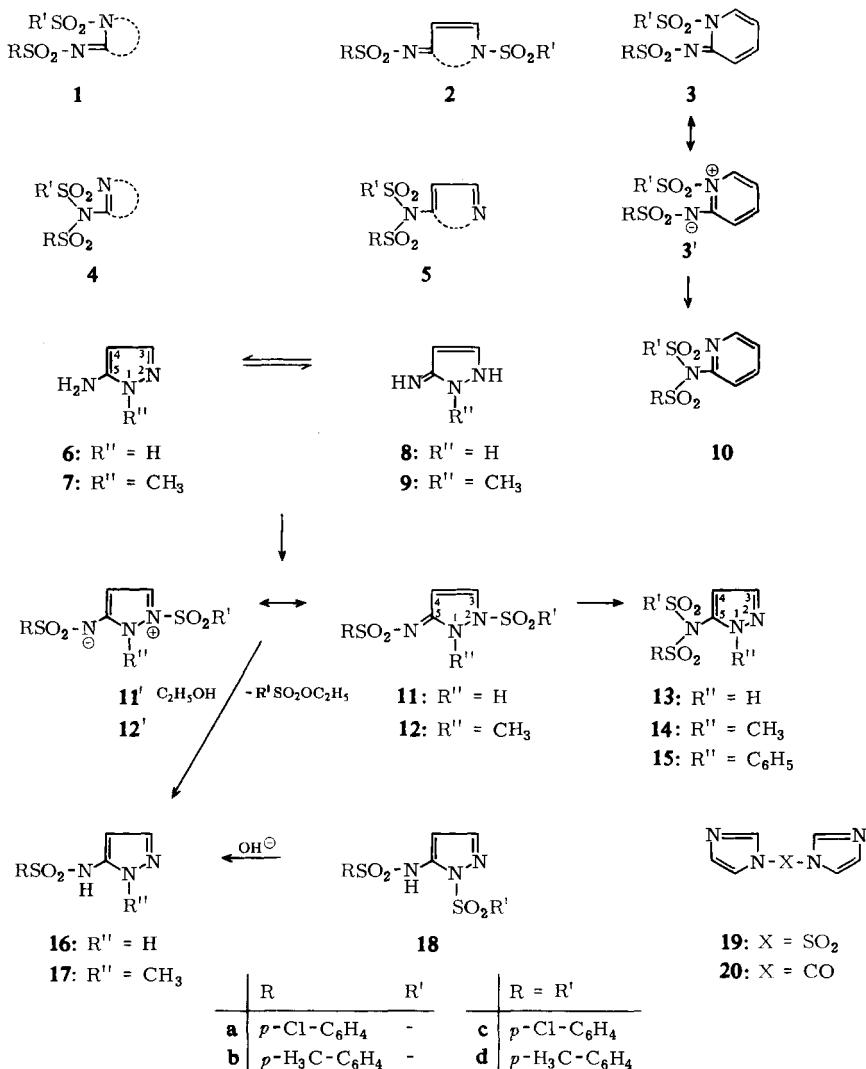
3) H. Dorn und G. Hilgetag, Chem. Ber. **97**, 695 (1964).

4) G. R. Bedford, H. Dorn, G. Hilgetag und A. R. Katritzky, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **83**, 189 (1964).

5) H. Dorn und G. Hilgetag, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **6**, 673 (1964).

6) H. Dorn, G. R. Bedford, G. Hilgetag und A. R. Katritzky, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1219.

Dieser erstaunlich leichten, quantitativ verlaufenden Spaltung eines Sulfonsäureamids zu einem Sulfonsäureester und dem entsprechenden Aminderivat unterliegt nicht einmal 1.1'-Sulfonyl-di-imidazol (**19**)<sup>7)</sup>, von dem sie in Analogie zur sehr leichten Spaltung des 1.1'-Carbonyl-di-imidazols (**20**)<sup>8)</sup> zu erwarten gewesen wäre.



Für vinyloge bis-sulfonylierte Amidinsysteme (**2** und **5**) sollte ähnliches gelten wie für **1** und **4**, d. h. ihre BAD des Typs **5** sind nur dann stabil, wenn das vinyloge Amidinsystem Teil eines ausgeprägt heteroaromatischen Systems ist. Die Tendenz, einerseits

<sup>7)</sup> H. A. Staab und K. Wendel, Liebigs Ann. Chem. **694**, 86 (1966).

<sup>8)</sup> H. A. Staab, Angew. Chem. **74**, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 351 (1962).

dem an sich labilen Strukturtyp **5** auszuweichen, andererseits aber ein energiearmes heteroaromatisches System zu erhalten, erweist sich eindrucksvoll bei den BAD **18** des 3(5)-Amino-pyrazols **6**, die weder dem Typ **2**, d. h. von der tautomeren Iminoform **8** abgeleiteten BAD **11**, noch dem Typ **5** (BAD **13**) entsprechen<sup>9)</sup>. Die Ausweichmöglichkeit in die Struktur **18** ist nicht mehr gegeben, wenn am N-1 von **6** ein Substituent R' vorhanden ist. So entstehen aus 5-Amino-1-methyl-pyrazol (**7**) und 2 Mol eines Arylsulfochlorids in Pyridin als Hauptprodukte BAD des Typs **5**, z. B. **14c** und **14d**<sup>10)</sup>. Es gelang nun, auch isomere Vertreter des Strukturtyps **2** zu isolieren (**12**), die sich von 5-Imino-1-methyl- $\Delta^3$ -pyrazolin (**9**) ableiten.

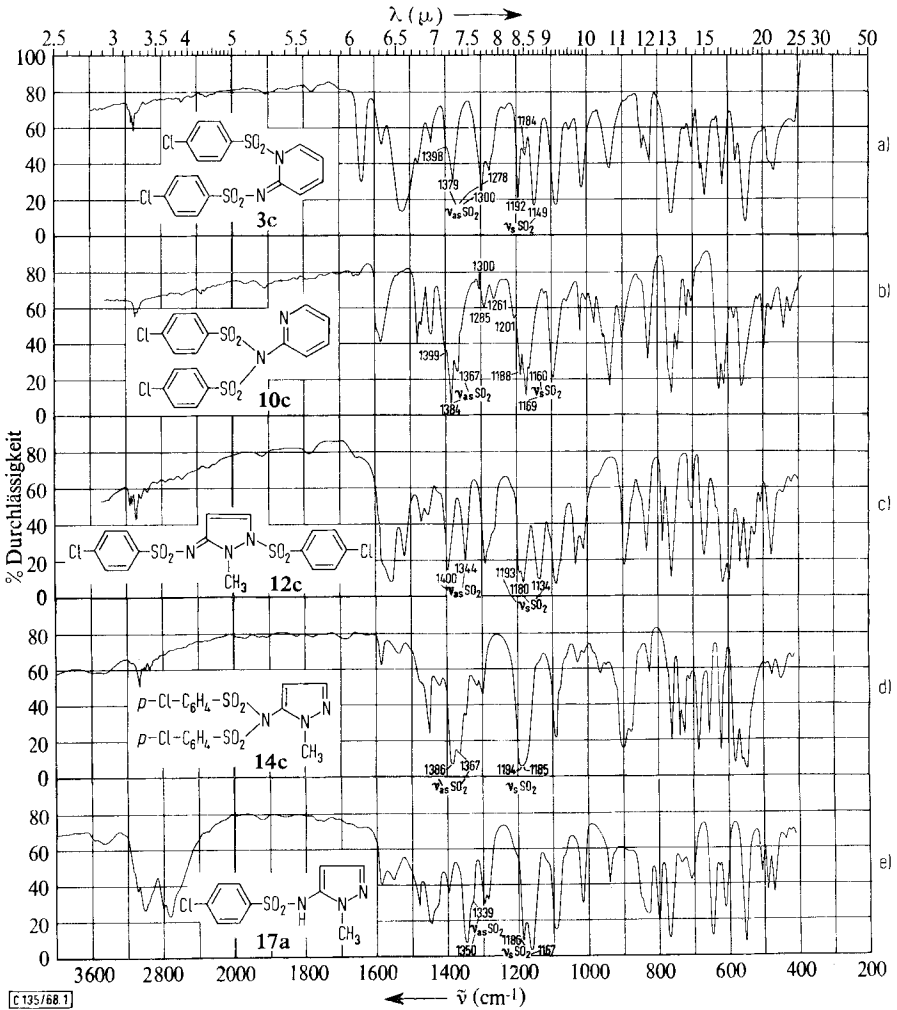
Aus **7** und *p*-Chlor-benzolsulfochlorid bzw. *p*-Toluolsulfochlorid im Molverhältnis 1:2 erhält man in siedendem Aceton unter Zusatz von Natriumhydrogencarbonat ein Gemisch von **12c** und **14c** bzw. **12d** und **14d**, aus dem sich die 5-Arylsulfonylimino-2-arylsulfonyl-1-methyl- $\Delta^3$ -pyrazoline **12c** bzw. **12d** durch Herauslösen von **14c** bzw. **14d** mit Benzol rein isolieren lassen. **12c** bzw. **12d** werden von siedendem Äthanol unter Abspaltung von R'SO<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in das Mono-arylsulfonyl-Derivat (MAD) **17a** bzw. **17b** übergeführt. Die BAD **12** verhalten sich also ähnlich wie BAD **3** des 2-Amino-pyridins, deren Äthanololyse allerdings noch leichter erfolgt. Bei dieser Reaktion entsteht ein stabiles heteroaromatisches System. Aus dem gleichen Grunde hydrolysieren die BAD **18** des 3(5)-Amino-pyrazols (**6**) unter spezifischer Abspaltung des Restes R'SO<sub>2</sub> zu den MAD **16**<sup>9)</sup>.

Ein heteroaromatisches System wird auch durch Umlagerung eines BAD **12** in ein BAD **14** hergestellt. Diese Umlagerung verläuft bereits als Nebenreaktion der Äthanololyse. Sie erfolgt in siedendem Chlorbenzol sowie schon bei 30–40° quantitativ, wenn man einen Überträger von Sulfonyl-Kationen zusetzt, z. B. wasserfreies Trimethylamin. Damit wurde das zweite Beispiel einer *N* → *N'*-Sulfonyl-Wanderung neben der Umlagerung von **3** in **10** aufgefunden. Es sei darauf hingewiesen, daß derartige Umlagerungen nur dann erfolgen, wenn das heteroaromatische System energetisch sehr begünstigt ist; z. B. entstehen aus dem cyclischen Amidin 2-Amino-thiazol und Alkansulfochloriden in Gegenwart von wasserfreiem Trimethylamin nur stabile BAD des Typs **1**<sup>6)</sup>, obwohl der Strukturtyp **4** mit R = R' = Alkyl gegenüber **4** mit R = R' = Aryl begünstigt ist (vgl. l. c.<sup>5)</sup>).

Interessant ist ein Vergleich der IR-Spektren der isomeren bis-sulfonylierten cyclischen Amidine **3** und **10** bzw. vinylogenen cyclischen Amidine **12** und **14** im Bereich der symmetrischen ( $\nu_s$ SO<sub>2</sub>) und asymmetrischen ( $\nu_{as}$ SO<sub>2</sub>) SO<sub>2</sub>-Schwingungen (Abb.). Durch Auswertung zahlreicher IR-Spektren chemisch gesicherter Strukturen des Typs **4** bzw. wahrscheinlicher Strukturen des Typs **1**, zu denen jeweils keine Isomeren **1** bzw. **4** herstellbar sind, wurden Regeln für die Lage der SO<sub>2</sub>-Banden von **1** und **4** abgeleitet<sup>2)</sup>. Diese Regeln beruhen auf einem Vergleich von  $\nu_s$ SO<sub>2</sub> bzw.  $\nu_{as}$ SO<sub>2</sub> in den IR-Spektren der Bis-arylsulfonyl-Derivate (BAD) mit  $\nu_s$ SO<sub>2</sub> bzw.  $\nu_{as}$ SO<sub>2</sub> in den IR-Spektren der Mono-arylsulfonyl-Derivate (MAD), die einen der Reste RSO<sub>2</sub> oder R'SO<sub>2</sub> enthalten, wobei positives  $\Delta\nu$  eine Verschiebung nach höheren Frequenzen

<sup>9)</sup> H. Dorn, G. Hilgetag und A. Zubek, Chem. Ber. **99**, 183 (1966).

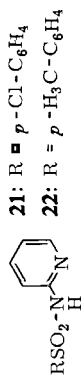
<sup>10)</sup> H. Dorn, G. Hilgetag und A. Zubek, Chem. Ber. **99**, 178 (1966).



IR-Spektren (in KBr) der isomeren Bis-arylsulfonyl-Derivate **3c/10c**, **12c/14c** sowie des Mono-arylsulfonyl-Derivats **17a**, aufgenommen mit dem Spektrographen Zeiss UR 10

gegenüber dem MAD bedeutet. BAD **4** haben symm. und vor allem asymm. SO<sub>2</sub>-Banden mit positivem  $\Delta\nu$ . BAD **1** haben sowohl SO<sub>2</sub>-Banden mit relativ kleinem oder negativem  $\Delta\nu$  als auch solche mit positivem  $\Delta\nu$ . Letztere sind den SO<sub>2</sub>-Schwingungen des am Ring-N-Atom sitzenden R'SO<sub>2</sub> zuzuordnen und weisen auf das beträchtliche Gewicht der Grenzstrukturen **3'** bzw. **12'** hin, deren positiviertes N die S—O-Bindungsordnung erhöht. Ähnliche Verhältnisse in bezug auf die Lage der CO-Banden von *N*-Acyl-*N*-heterocyclen sind bekannt<sup>(8)</sup>. Die Lage der SO<sub>2</sub>-Banden in den IR-Spektren der isolierbaren isomeren BAD **3/10** und **12/14** (Tab. 1) bestätigt die aufgestellten Regeln<sup>2)</sup>.

Tab. 1. Lage der SO<sub>2</sub>-IR-Banden (cm<sup>-1</sup>) der Mono-arylsulfonyl-Derivate (MAD) **21**, **22**<sup>3)</sup>, **17a** und **b**, der isomeren Bis-arylsulfonyl-Derivate (BAD) des Typs **1** (**3c** bzw. **3d**<sup>3)</sup>) und des Typs **4** (**10c** bzw. **10d**<sup>3)</sup>) sowie der isomeren BAD des Typs **2** (**12c** bzw. **12d**), und des Typs **5** (**14c** bzw. **14d**), aufgenommen mit dem Spektrometer Zeiss UR 10 in KBr



**21**: R = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**22**: R = *p*-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Nr.	Verbindung	$\nu_{\text{S}}\text{SO}_2$ ( $\Delta\nu_{\text{S}}$ ; $\Delta\lambda_{\text{S}}$ )		$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ ( $\Delta\nu_{\text{as}}$ ; $\Delta\lambda_{\text{as}}$ )	
		$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
<b>21</b>	2-[ <i>p</i> -Chlor-benzolsulfonyl-amino]-pyridin	1143a) ss		1272/1287/1299b) ss	1379f
<b>3c</b>	2-[ <i>p</i> -Chlor-benzolsulfonylimino]-1-[ <i>p</i> -Chlor-benzolsulfonyl]-1,2-dihydro-pyridin	1149a) ss (6) (-0.05)	1192d) ss (49) (-0.36)	1278/1300e) ss (6, -9 / 13, 1) (-0.04, 0.05 / -0.08, -0.01)	(107, 92, 80) (-0.61, -0.52, -0.45)
<b>10c</b>	2-[Bis-( <i>p</i> -chlor-benzolsulfonyl)-amino]-pyridin	1160a) ss (17/26) (-0.13 / -0.19)	1160/1169a) s ssd)		1367/1384f) ss (95, 80 / 97, 85) (-0.54, -0.45 / -0.54, -0.47)
<b>22</b>	2- <i>p</i> -Toluolsulfonylamino-pyridin <sup>3)</sup>	1140a) ss		1267/1280/1294b) s ss	
<b>3d</b>	2- <i>p</i> -Toluolsulfonylimino-1- <i>p</i> -toluolsulfonyl-1,2-dihydro-pyridin <sup>3)</sup>	1136/1151a) ss (-4 / 11) (0.03 / -0.08)	1173 / 1183/1198d) m ss (33 / 43 / 58)	1292/1303g) s (25, 12 / 23, 9) (-0.15, -0.07 / -0.13, -0.05)	1376/1384f) s-m s-m 96 / 104, 90 (-0.62, -0.54 / -0.59, -0.41)
<b>10d</b>	2-[Bis- <i>p</i> -toluolsulfonyl-amino]-pyridin <sup>3)</sup>		Sh 1160/1173a) s (20/33) ssd) (-0.15 / -0.25)		1360/1379f) s ss (93, 80 / 99, 85) (-0.54, -0.46 / -0.56, -0.48)

17a	5-( <i>p</i> -Chlor-benzolsulfonylamino)-1-methyl-pyrazol	1167/1186 ss, s	1175 ss	1187/1200 ss	1344h) s	Sh 1339/1350h) m, ss	1400 ss (61, 50) (-0.32, -0.26)
12c	5-( <i>p</i> -Chlor-benzolsulfonylimino)-2-( <i>p</i> -chlor-benzolsulfonyl)-1-methyl- $\Delta^3$ -pyrazolin	1134 ss (-33/-52) (0.25/0.39)	1180/1193 ss, ss (13/7) (-0.09/-0.05)	1185/1194 ss, ss (18/8) (-0.13/-0.05)	1344h) s	Sh 1339/1350h) m, ss	1400 ss (61, 50) (-0.32, -0.26)
14c	5-[Bis-( <i>p</i> -chlor-benzolsulfonyl)-amino]-1-methyl-pyrazol	1175 ss	1185/1194 ss, ss (18/8) (-0.13/-0.05)	1344h) s	Sh 1339/1350h) m, ss	1400 ss (61, 50) (-0.32, -0.26)	1367/1386 s, ss (28/36) (-0.16/-0.20)
17b	5- <i>p</i> -Toluolsulfonylamino-1-methyl-pyrazol(11)	1175 ss	1185/1194 ss, ss (18/8) (-0.13/-0.05)	1344h) s	Sh 1339/1350h) m, ss	1400 ss (61, 50) (-0.32, -0.26)	1367/1386 s, ss (28/36) (-0.16/-0.20)
12d	5- <i>p</i> -Toluolsulfonylimino-2- <i>p</i> -toluolsulfonyl-1-methyl- $\Delta^3$ -pyrazolin	1135/1157 m-s, s (-40/-17) (0.30/0.13)	1187/1200 ss (12/23) (-0.08/-0.18)	1176 ss (1) (-0.01)	Sh 1381/1394 m-s, s (37/50) (-0.20/-0.26)	1367/1379h) s, ss (23/35) (-0.13/-0.19)	1367/1379h) s, ss (23/35) (-0.13/-0.19)
14d	5-[Bis- <i>p</i> -toluolsulfonyl-amino]-1-methyl-pyrazol	1176 ss (1) (-0.01)	1176 ss (1) (-0.01)	1176 ss (1) (-0.01)	Sh 1381/1394 m-s, s (37/50) (-0.20/-0.26)	1367/1379h) s, ss (23/35) (-0.13/-0.19)	1367/1379h) s, ss (23/35) (-0.13/-0.19)

$\alpha$ : Nicht oder nur wenig nach höheren Frequenzen verschobene  $\text{SO}_2$ -Banden;  $\beta$ : nach höheren Frequenzen (blau) verschobene  $\text{SO}_2$ -Banden.

$\Delta\nu = \nu_{\text{BAD}} - \nu_{\text{MAD}}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ );  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{BAD}} - \lambda_{\text{MAD}}$  (A. in  $\mu$ ); ss = sehr stark, s = mittel, m = schwach.

a) Diese sehr starken Banden überlagern eine Systemschwingung, die für 2-Amino-pyridin (in KBr) bei 1444/1160 (m) erscheint.

b) Eine dieser Banden ist  $\delta\text{CH}$  für 2-substituierte Pyridine<sup>12</sup> bzw.  $\nu\text{C}-\text{N}$  (exocycl.) für 2-Amino-pyridin (in KBr): 1280/ $\text{cm}$  (vgl. auch 1. c.<sup>13</sup>).

c) Neben diesen innerhalb des Bereiches von  $\nu_{\text{ASO}_2}$  für ein MAD (1260–1350/ $\text{cm}$ ) liegenden starken Banden erscheint in den IR-Spektren der 2-Arylsulfonylamino-pyridine eine weitere starke, aufgespaltene Bande im Bereich 1355–1389/ $\text{cm}$ . Sie dürfte einer Ringschwingung des Heterocyclus zuzuordnen sein, die sich unter dem Einfluß von  $\text{SO}_2$  verstärkt und nach höheren Frequenzen verlagert; 2-Amino-pyridin zeigt (in KBr) eine entsprechende Bande bei 1344/1330 (m). Diese ist sowohl in den BAD des Typs 4 als auch in den BAD des Typs 1 von der blauverschobenen ( $\beta$ )  $\nu_{\text{ASO}_2}$  überlagert.

d) Eine durch  $\nu_{\text{SO}_2}$  verstärkte Bande bei 1184–1193/ $\text{cm}$  ist  $\delta\text{CH}$  für *p*-disubstituierte Benzole zuzuordnen.

e)  $\nu_{\text{ASO}_2}$  ( $\alpha$ ) überlagert sowohl  $\nu\text{C}-\text{N}$  (exocycl.) als auch schwache  $\delta\text{CH}$  des Pyridinrestes und der Benzolreste.

f) Eine Bande um 1400/ $\text{cm}$  ist  $\nu\text{Ring}$  (stretch) für *p*-disubstituierte Benzole zuzuordnen.

g) Daneben um 1257 und 1307/ $\text{cm}$  ( $\nu\text{C}-\text{N}$  (exocycl.) und  $\delta\text{CH}$ ).

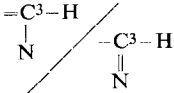
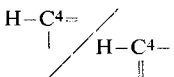
h) Um 1280–1320/ $\text{cm}$  findet man zwei  $w-m$  Banden, die wahrscheinlich  $\nu\text{C}-\text{N}$  (exocycl.) zukommen und bei 12c und 12d durch  $\nu_{\text{ASO}_2}$  intensiviert sind.

11) H. Dorn, G. Hilgetag und A. Zubeck, Chem. Ber. **98**, 3368 (1965).

12) A. R. Katritzky, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **13**, 365 (1959).

13) A. R. Katritzky und R. A. Jones, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3674.

Tab. 2. Protonenresonanz (60 MHz) von **12c** (17.4 mg in 0.40 ccm CD<sub>3</sub>CN), **14c** (12.1 mg in 0.40 ccm C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), **14d** (17.5 mg in 0.40 ccm C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) und **15c** (10.3 mg in 0.40 ccm C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>);  $\tau$ -Werte, bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard

Signal	<b>12c</b>	<b>14c</b>	<b>14d</b>	<b>15c</b>
	2.03	2.57	2.52	a)
	3.30	4.08	3.92	4.17
$J_{3,4}^{b)}$	4.15	2.05	2.10	2.05
H <sub>3</sub> C—N <sup>1</sup>	6.40	6.73	6.65	—

a) Überdeckt von Signalen der Arylreste.

b)  $\pm$  0.05 Hz.

Die Richtigkeit der Strukturzuordnungen **12** bzw. **14** konnte auch durch die NMR-Spektren (Tab. 2) der isomeren BAD erwiesen werden. Die stabilen BAD **14c**, **14d** und **15c** zeigen für die Pyrazol-Protonen in 3- und 4-Stellung ein AX-System mit Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$  um 2.1 Hz. Dies entspricht  $J_{3,4}$  der 5-Amino-pyrazole **6** und **7**<sup>14,15)</sup> und ihrer am exocyclischen N-Atom substituierten Derivate<sup>15)</sup>. Die chemische Verschiebung für das Proton am C-3 liegt bei den BAD **14c**, **14d** und **15c** ebenfalls in der Größenordnung von derjenigen der letztgenannten 5-Amino-pyrazol-Derivate<sup>15)</sup>. Bei den bis-sulfonylierten Iminostrukturen, z. B. **12c**, findet man dagegen weit größere Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$  und eine deutliche Verschiebung des Signals für das Proton am C-3 nach niederem Feld, d. h. eine verringerte Abschirmung am C-3. Letzteres weist, genau wie die IR-Blauverschiebung, die leichte Spaltbarkeit durch nucleophile Partner und die Umlagerung in **14**, auf ein beträchtliches Gewicht der Grenzstruktur **12'** hin.

Herrn Dr. E. Gründemann möchte ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. G. Kretzschmar, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, für die Aufnahme der IR-Spektren herzlich danken.

## Beschreibung der Versuche

5-[*p*-Chlor-benzolsulfonylimino]-2-[*p*-chlor-benzolsulfonyl]-1-methyl- $\Delta^3$ -pyrazolin (**12c**): 9.71 g (0.10 Mol) 5-Amino-1-methyl-pyrazol (**7**)<sup>11)</sup>, 44.3 g (0.21 Mol) *p*-Chlor-benzolsulfochlorid, 120 ccm trockenes Aceton und 25.2 g (0.30 Mol) NaHCO<sub>3</sub> wurden unter Wasserausschluß 9 Stdn. in einem Bad von 80° gerührt, dann über Nacht im Kühlschrank (−10°) aufbewahrt. Das ausgefallene farblose Produkt wurde abgesaugt, zweimal mit je 10 ccm trockenem Aceton (zum Filtrat), danach gründlich mit Wasser gewaschen, bis das Wasser neutral reagierte, und i. Vak. über CaCl<sub>2</sub> getrocknet: 22.8 g (51.2%) BAD-Gemisch. 10.000 g dieses Gemisches wurden elfmal mit je 10.0 ccm absol. Benzol von 20° gründlich durchgearbeitet und das zuletzt ungelöst gebliebene **12c** bei 50–60° getrocknet: 6.052 g, Schmp. 164°.

<sup>14)</sup> H. Dorn und H. Dilcher, Liebigs Ann. Chem. **707**, 141 (1967).

<sup>15)</sup> H. Dorn und A. Zubek, Chem. Ber. **101**, 3265 (1968), vorstehend.

Die BAD **12** schmelzen scharf, wenn man sie auf einen Mikroheiztisch, z. B. nach Boetius, aufbringt, der genau auf der Temperatur ihres Schmp. gehalten wird. Die Benzolwäsche wurde so lange fortgesetzt, bis die BAD **12** nicht schmolzen, wenn sie 1–2° unterhalb der angegebenen Schmp. auf den Mikroheiztisch aufgebracht wurden.

$C_{16}H_{13}Cl_2N_3O_4S_2$  (446.3) Ber. C 43.05 H 2.94 Cl 15.89 S 14.37

Gef. C 43.35 H 2.86 Cl 16.24 S 14.37

Die ersten fünfmal 10.0 ccm Benzolextrakt von 10.000 g BAD-Gemisch hinterließen nach Abziehen des Benzols ein farbloses kristallines Produkt, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester 1.611 g 5-[*Bis*-(*p*-chlor-benzolsulfonyl)-amino]-1-methyl-pyrazol (**14c**) vom Schmp. 192–193° lieferte (13° höher als in l. c.<sup>11</sup>), der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte.

$C_{16}H_{13}Cl_2N_3O_4S_2$  (446.3) Gef. C 42.71 H 3.11 Cl 16.31

Aus dem i. Vak. auf 20 ccm eingeengten acetonischen Filtrat fiel bei –10° ein Produkt, das mit wenig trockenem Aceton, dann schnell mit 100 ccm 0.5 *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (zur Abtrennung von **17a**), zuletzt schnell mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und i. Vak. über CaCl<sub>2</sub> getrocknet wurde: 5.70 g (12.8%) Gemisch von **12c** und **14c**.

5-*p*-Toluolsulfonylimino-2-*p*-toluolsulfonyl-1-methyl- $\Delta^3$ -pyrazolin (**12d**): 6.00 g **7**, 26.0 g *p*-Toluolsulfochlorid, 15.7 g NaHCO<sub>3</sub> (Molverhältnis 1.0:2.2:3.0) und 90 ccm trockenes Aceton wurden 6 Stdn. im Bad von 80° gerührt und das nach 14 Stdn. bei 20° und 1 Stde. bei –10° ausgefallene farblose Produkt wie bei **12c** behandelt: 8.50 g (34.0%) BAD-Gemisch. 6.000 g davon wurden fünfmal mit je 15 ccm absol. Benzol von 20° gründlich durchgearbeitet und das zuletzt ungelöst gebliebene **12d** bei 50–60° getrocknet: 5.760 g, Schmp. 133°.

$C_{18}H_{19}N_3O_4S_2$  (405.5) Ber. C 53.32 H 4.72 S 15.82 Gef. C 52.78 H 4.76 S 16.13

Aus dem i. Vak. eingeengten acetonischen Filtrat wurden, ähnlich wie bei **12c**, weitere 4.30 g (17.2%) BAD-Gemisch isoliert; aus dem neutralisierten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Extrakt fielen 0.80 g 5-*p*-Toluolsulfonylamino-1-methyl-pyrazol (**17b**), Schmp. 152–153°. Die sehr feinkristallinen BAD **12** sind zwar in Wasser sehr schwer löslich, spalten jedoch bereits mit 0.5 *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> von 20° den Rest R'SO<sub>2</sub> als R'SO<sub>3</sub>Na ab und gehen als Natriumsalz der MAD **17** allmählich in Lösung. Die aus den Reaktionsgemischen primär ausgefallenen BAD-Gemische sind frei von MAD.

Aus insgesamt 12.80 g BAD-Gemisch wurden 8.81 g in absol. Benzol von 20° wenig lösliches **12d**, Schmp. 133°, isoliert. Die vereinigten Benzolextrakte hinterließen nach Einengen i. Vak. ein farbloses kristallines Produkt, aus dessen Lösung in 80 ccm siedendem Äthanol 2.70 g 5-[*Bis*-*p*-toluolsulfonyl-amino]-1-methyl-pyrazol (**14d**), farblose Nadeln vom Schmp. 193–196°, kristallisierten, aus Essigester Nadeln vom Schmp. 196–197° (4° höher als in l. c.<sup>11</sup>).

Äthanololyse von **12d**: Die Lösung von 4.05 g **12d** in 80 ccm absol. Äthanol wurde 3 Stdn. im Sieden gehalten, dann in 75 Min. der größte Teil des Äthanol abdestilliert, der Rest i. Vak. Der Rückstand hinterließ nach Ausziehen mit 140 ccm Äther in 20 Portionen ein Produkt, das sich in 20 ccm *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> völlig löste und beim tropfenweisen Ansäuern mit konz. Salzsäure wieder ausfiel: 1.80 g **17b**, Schmp. 152–153°. Aus dem auf die Hälfte eingeengten Ätherextrakt kristallisierte weiteres **17b** aus, nach Umfällen aus *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.29 g, Schmp. 153–154°, zusammen 0.83 Mol **17b**/Mol **12d**. Die äther. Mutterlauge hinterließ 0.89 g eines nach *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester riechenden Öls, das mit 0.36 g Thioharnstoff und 10 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht wurde. Der nach Abziehen des Äthanol i. Vak. verbleibende Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Äther: 1.00 g, Schmp. 90–110°. Aus Essigester/Äther wurden 0.72 g *S*-Äthyl-isothiuronium-*p*-toluolsulfonat (0.26 Mol/Mol **12d**) isoliert, Nadeln vom Schmp. 124–125°.



*Äthanolyse von 12c*: Die Lösung von 4.46 g **12c** in 120 ccm absol. Äthanol wurde nach 5 Stdn. Sieden unter Rückfluß in 45 Min. auf 40 ccm eingeengt, die bei  $-10^{\circ}$  auskristallisierte 1. Fraktion abgesaugt und das äthanolische Filtrat auf 10 ccm eingeengt, wonach bei  $-10^{\circ}$  eine 2. Fraktion auskristallisierte. Die 1. und 2. Fraktion wurden mit je 30 ccm absol. Äther gewaschen und dann schnell mit 30 ccm 0.33 *n* NaOH durchgearbeitet. Dabei blieben 1.48 g **14c** (0.34 Mol/Mol **12c**) ungelöst, die mit Wasser neutral gewaschen und bei  $80^{\circ}$  getrocknet wurden, Schmp.  $191-192^{\circ}$ . Aus dem angesäuerten natronalkalischen Extrakt fielen 1.27 g 5-[*p*-Chlor-benzolsulfonylamino]-1-methyl-pyrazol (**17a**), Schmp.  $167-168^{\circ}$ . Aus der mit dem Waschäther vereinigten äthanolischen Mutterlauge wurden weitere 0.20 g **17a** vom Schmp.  $167-168^{\circ}$  isoliert, zusammen 0.54 Mol **17a**/Mol **12c**

*Umlagerung von 12c in 14c*: In einer trockenen Apparatur verblieb die Lösung von 2.23 g (5.00 mMol) **12c**, 50 ccm absol. Methylenchlorid und 3.00 ccm einer absol. benzolischen Lösung von wasserfreiem Trimethylamin (7.50 mMol)  $15\frac{1}{2}$  Stdn. bei  $20^{\circ}$  und  $8\frac{1}{2}$  Stdn. im Bad von  $40^{\circ}$ . Bei  $-10^{\circ}$  kristallisierten 0.91 g eines Produktes vom Schmp.  $162-163^{\circ}$  (Gasentwicklung) aus, in dessen wäßr. Lösung durch potentiometrische Titration mit 0.02 *n* AgNO<sub>3</sub> 23.24% Cl<sup>⊖</sup> gefunden wurden (wahrscheinlich [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>Cl]<sup>⊕</sup>Cl<sup>⊖</sup> (144.1), ber. Cl<sup>⊖</sup> 24.61). Das zur Trockne eingeengte Filtrat hinterließ ein farbloses kristallines Produkt (2.13 g), das nach Waschen mit Wasser 2.08 g **14c** (93.3%) vom Schmp.  $190-191^{\circ}$  lieferte, aus Essigester Schmp.  $192-193^{\circ}$ .

[135/68]