

Hermann Stetter und Dieter Theisen

Eine neue Methode zur Synthese von primären Aminen

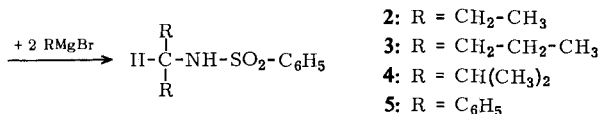
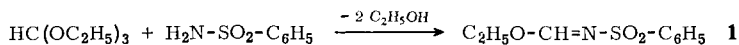
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 17. Oktober 1968)

Die Einwirkung von 2 Mol einer Grignard-Verbindung auf *N*-Benzolsulfonyl-formimidsäure-äthylester ergibt in guten Ausbeuten die Sulfonamide primärer Amine mit der Aminogruppe am sekundären Kohlenstoffatom. Die Sulfonamide lassen sich mit den üblichen Spaltungsmethoden in die primären Amine überführen.

Bei der Umsetzung von Orthoameisensäure-triäthylester mit Sulfonamiden erhält man je nach Reaktionsbedingungen die Sulfonamide des Formimidsäureesters oder des Formamidins¹⁾. Durch säurekatalysierte Einwirkung von Benzolsulfonamid auf Orthoameisensäure-triäthylester gelang es, den bisher nur schlecht zugänglichen *N*-Benzolsulfonyl-formimidsäure-äthylester (**1**) in über 90proz. Ausbeute zu erhalten.

Bei der Reaktion dieses Esters mit 2 Mol einer Grignard-Verbindung in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel wurden überraschend in Ausbeuten von 70–90% die Sulfonamide primärer Amine der Formeln **2–5** erhalten. Da der Sulfonamid-Rest mit Hilfe der üblichen Methoden²⁾ abgespalten werden kann, ergibt diese Reaktion eine brauchbare und vorteilhafte Methode zur Herstellung solcher primärer Amine. Als Grignard-Verbindungen wurden Äthyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl- und Phenylmagnesiumbromid eingesetzt. Der Strukturbeweis für die Reaktionsprodukte erfolgte durch Analyse und Identitätsvergleich mit den auf bekannten Wegen hergestellten Verbindungen.



2: R = CH₂-CH₃

3: R = CH₂-CH₂-CH₃

4: R = CH(CH₃)₂

5: R = C₆H₅

¹⁾ C. Runti, L. Sindellari und F. Ulian, Ann. Chimica **50**, 847 (1960).

²⁾ Siehe hierzu: F. Möller in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 11/1, S. 941, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Beschreibung der Versuche

N-Benzolsulfonyl-formimidsäure-äthylester (1): 39.3 g (0.25 Mol) Benzolsulfonamid und 165 ccm (1.0 Mol) Orthoameisensäure-triäthylester werden unter Rühren und Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 10 Tropfen konz. Schwefelsäure zu der homogenen Lösung erhitzt man noch 30 Min. unter Rückfluß, worauf man unter Zugabe von etwas Kaliumcarbonat heiß filtriert und über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne den gebildeten Alkohol (24 ccm) abdestilliert. Überschüss. Orthoester wird bei 60° Badtemp. und 10 Torr zurückgewonnen. Der kristalline Rückstand schmilzt nach dem Trocknen über P₂O₅ bei 59–60°. Ausb. 47.0 g (92%), Schmp. 61° (aus Benzol/Ligroin (80–100°) (1:2)), Lit.-Schmp. 45–46°¹⁾. Die Substanz ist sehr hygroskopisch und hydrolyseempfindlich. Sie wird deshalb vorteilhaft über P₂O₅ i. Vak. aufbewahrt.

C₉H₁₁NO₃S (213.1) Ber. C 52.50 H 5.42 N 6.84 Gef. C 52.35 H 5.55 N 6.93

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Sulfonamide 2–5: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffzuleitung werden 0.2 Mol der Halogenverbindung mit 4.9 g Magnesiumspänen (0.2 g-Atom) in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran unter N₂ zur Reaktion gebracht. Man tropft nun 21.3 g 1 in wenig Tetrahydrofuran hinzu und erhitzt darauf noch eine Stde. unter Rückfluß. Zu der heißen Lösung gibt man dann 100 ccm halbkonz. Salzsäure, läßt erkalten und extrahiert mit Äther. Der Ätherextrakt wird mit wäbr. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit Wasser nachgewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand konnte in allen Fällen aus 50proz. Äthanol umkristallisiert werden.

N-Benzolsulfonyl-3-amino-pentan (2): Ausb. 78%, Schmp. 90°.

C₁₁H₁₇NO₂S (227.1) Ber. C 58.20 H 7.53 N 6.16 Gef. C 58.35 H 7.52 N 6.15

N-Benzolsulfonyl-4-amino-heptan (3): Ausb. 74%, Schmp. 113°.

C₁₃H₂₁NO₂S (255.2) Ber. C 61.20 H 8.32 N 5.49 Gef. C 60.94 H 8.49 N 5.70

N-Benzolsulfonyl-3-amino-2,4-dimethyl-pentan (4): Ausb. 67%, Schmp. 138–139°.

C₁₃H₂₁NO₂S (255.2) Ber. C 61.20 H 8.32 N 5.49 Gef. C 61.29 H 8.44 N 5.41

N-Benzolsulfonyl-benzhydrylamin (5): Ausb. 92%, Schmp. 184°.

C₁₉H₁₇NO₂S (323.1) Ber. C 70.70 H 5.32 N 4.34 Gef. C 70.72 H 5.39 N 4.53

Zur Identifizierung wurden alle Sulfonamide auf dem üblichen Wege aus den Aminen hergestellt und durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektren als identisch befunden.

[476/68]