

Eine lichtinduzierte 1,3-*O,N*-Arylwanderung als Alternative zur Bamford-Stevens-Reaktion¹⁾ Pyrolyse und Photolyse des Natrium-1,3-benzodioxol-2-on-tosylhydrazonats

Günter Ege* und Gerhard Jooss

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
 D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

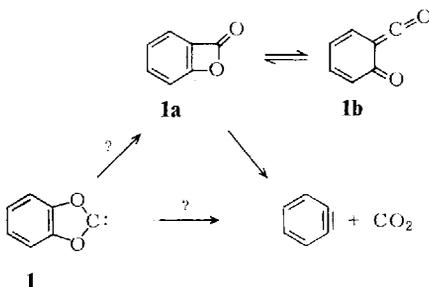
Eingegangen am 27. Dezember 1972

Die Pyrolyse und Photolyse des Natrium-1,3-benzodioxol-2-on-tosylhydrazonats (**3a**) wurde untersucht. Bei der Photolyse fand eine Wanderung des Phenylrestes vom O- an das N-Atom unter Bildung von 3-(*p*-Toluolsulfonamido)-2(3*H*)-benzoxazolone (**8**) statt. Ein Mechanismus für diese Umlagerung wird angegeben.

A Light Induced 1,3-*O,N*-Aryl Migration as an Alternative to the Bamford-Stevens Reaction¹⁾ Pyrolysis and Photolysis of Sodium 1,3-Benzodioxole-2-one Tosylhydrazone

The pyrolysis and photolysis of sodium 1,3-benzodioxole-2-one tosylhydrazone (**3a**) was studied. Irradiation produced a migration of the phenylene residue from O to N under formation of 3-(*p*-toluenesulfonamido)-2(3*H*)-benzoxazolone (**8**). A mechanism for this rearrangement is given.

Das Ziel unserer Untersuchungen an 1,3-Benzodioxolen ist die Erzeugung des *o*-Phenylendioxycarbens (**1**) (2-Carbena-1,3-benzodioxols) bzw. entsprechender carbenoider Teilchen^{2,3)}. Es interessierte, ob **1** als Carben reagieren oder sofort bzw. über das isomere β -Lacton **1a** Kohlendioxid abspalten und in 1,2-Dhydrobenzol⁴⁾ übergehen würde.



¹⁾ Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Karlsruhe am 27. 3. 1969.

²⁾ G. Köbrich, *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 41 (1967).

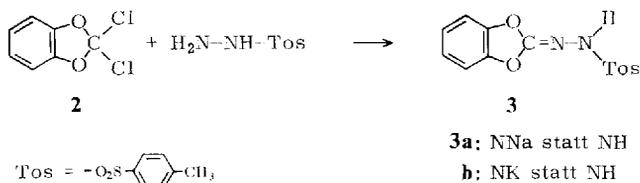
³⁾ Vgl. z. B. auch G. Ege und H. O. Frey, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4217.

⁴⁾ R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Academic Press, New York 1967.

Letztere Reaktionsweise entspräche formal dem Verhalten von Glycolcarbonaten⁵⁾ und Thiocarbonaten⁶⁾ beim Erhitzen mit Phosphinen bzw. Trialkylphosphiten und wäre eine der noch nicht beobachteten α,β -Eliminierungen am Benzol zu 1,2-Dehydrobenzol⁴⁾. Bei Versuchen zur Erzeugung des Carbens **1** dienten als Ausgangsprodukte *o*-Phenylencarbonat⁷⁾ bzw. -thiocarbonat^{8,9)}, 2-Methoxy-1,3-benzodioxol¹⁰⁾ und das nur als Zwischenverbindung angenommene 2-Chlor-1,3-benzodioxol¹¹⁾.

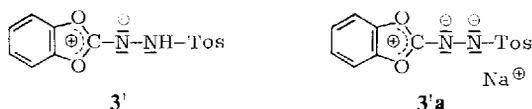
Darstellung von Natrium-1,3-benzodioxol-2-on-tosylhydrazonat (**3a**)

Wir gingen vom 1,3-Benzodioxol-2-on-tosylhydrazon (**3**) aus, das wir aus 2,2-Dichlor-1,3-benzodioxol (**2**) und Tosylhydrazin in Pyridin bereiteten. Das IR-Spektrum von **3** zeigt starke Absorptionen bei 3235 (NH) und 1710 cm^{-1} (C=N). Die kurzwellige Lage der C=N-Schwingung ist wegen der Fünfringstruktur verständlich. Vergleichsweise absorbiert das von *Groß* und *Rusche*¹²⁾ dargestellte Diäthyl(1,3-benzodioxol-2-yliden)ammoniumchlorid bei 1730 cm^{-1} .



3a: NNa statt NH

b: NK statt NH



Die Natrium- und Kaliumsalze **3a** bzw. **b** zeigen mit 250 bzw. 260°C verhältnismäßig hohe Zersetzungspunkte. Im IR-Spektrum von **3a** fehlt erwartungsgemäß die NH-Bande. Die C=N-Bande bei 1730 cm^{-1} liegt im Vergleich zum freien Tosylhydrazon **3** um 20 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben und hat demnach mehr Doppelbindungscharakter. Der Grund ist wohl, daß in den beiden mesomeren Grenzformen mit einer C-N-Einfachbindung **3'a** im Anion geringeres Gewicht zukommt als **3'** im freien Tosylhydrazon, da in **3'a** zwei benachbarte Atome negative Ladungen tragen.

⁵⁾ P. T. Keough und M. Grayson, J. Org. Chem. **27**, 1817 (1962).

⁶⁾ E. J. Corey und R. A. Winter, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2677 (1963).

⁷⁾ C. E. Griffin und D. C. Wysocki, J. Org. Chem. **34**, 751 (1969).

⁸⁾ H. A. Staab und D. W. Müller, unveröffentlicht, zitiert in l. c.²⁾, S. 82, Zitat 393.

⁹⁾ E. J. Corey, F. A. Carey und R. A. E. Winter, J. Am. Chem. Soc. **87**, 934 (1965); R. Hull und R. Farrand, Chem. Commun. **1965**, 164.

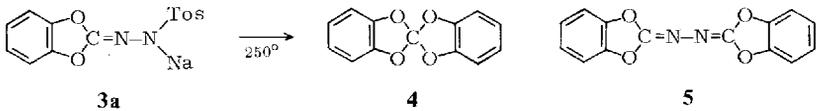
¹⁰⁾ R. A. Braun, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5516 (1965); vgl. auch: C. L. Frye, R. M. Salinger und T. J. Patin, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2343 (1966).

¹¹⁾ H. Groß und J. Rusche, Chem. Ber. **99**, 2625 (1966).

¹²⁾ H. Groß und J. Rusche, Angew. Chem. **76**, 534 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 511 (1964).

Pyrolyse des Natrium-1,3-benzodioxol-2-on-tosylhydrazonats (**3a**)

Wegen der großen thermischen Beständigkeit überraschte es nicht, daß das Natriumsalz **3a** nach 5stdg. Kochen in Diäthylenglycol-dimethyläther (Sdp. 161 bis 164°C/760 Torr) noch unverändert war¹³). Wir nahmen daher die Pyrolyse im Vakuum am Zersetzungspunkt vor. Dabei wandelte sich das Salz **3a** in eine kohleartige, von Öl durchsetzte Masse um. Neben Ausgangsverbindung **3** wurden durch Säulenchromatographie Di-*p*-tolyldisulfid, Di-*p*-tolylsulfid, Di-*o*-phenylen-orthocarbonat (**4**) und Brenzcatechin getrennt, während aus dem Rückstand durch Extraktion mit Äther 1,3-Benzodioxol-2-on-azin (**5**) erhalten wurde, das auch aus **2** mit Hydrazinhydrat bereitet wurde.

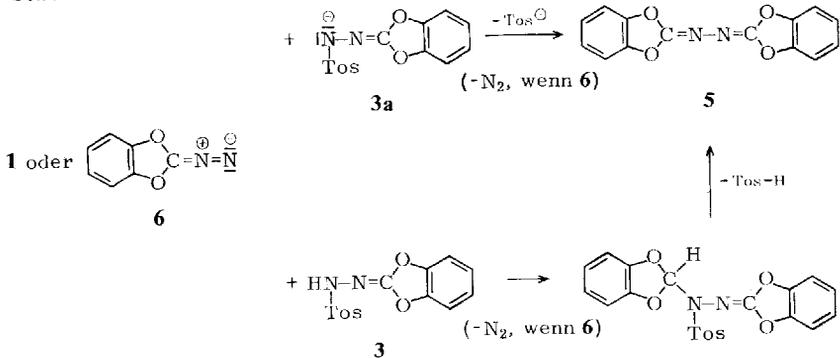


Zur Entstehung der Pyrolyseprodukte

Für die Bildung von Azinen bei der *Bamford-Stevens*-Reaktion¹⁴) werden in der Literatur drei Mechanismen diskutiert. *Reimlinger*¹⁵) nimmt den elektrophilen Angriff des endständigen Stickstoffs der Diazoverbindung auf noch unzersetztes Tosylhydrazon-Anion am Kohlenstoff an, während *Krapcho* und *Diamanti*¹⁶) diesen Angriff mit dem Carben selbst formulieren. Eine weitere Alternative wäre nach *Dornow* und *Bartsch*¹⁷) die Alkylierung des Tosylhydrazons durch die Diazoverbindung und anschließende Eliminierung von Sulfinsäure.

Das Schema 1 läßt offen, welcher Stickstoff bei der Reaktion der Diazoverbindung **6** mit **3a** bzw. **3** als N₂ abgespalten wird.

Schema 1



¹³) Der schweren Zersetzbarkeit von **3a** entspricht die Beständigkeit des 3-Methyl-2(3*H*)-benzothiazolon-benzosulfonylhydrazons gegenüber Basen, vgl. *S. Hünig*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1721 (1971).

¹⁴) *W. R. Bamford* und *T. S. Stevens*, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735.

¹⁵) *H. Reimlinger*, *Chem. Ber.* **97**, 339 (1964).

¹⁶) *A. P. Krapcho* und *J. Diamanti*, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 847.

¹⁷) *A. Dornow* und *W. Bartsch*, *Liebigs Ann. Chem.* **602**, 23 (1957).

Di-*o*-phenylen-orthocarbonat (**4**) könnte sich aus Brenzcatechin und dem Tosylhydrazon **3** gebildet haben. Eine andere Möglichkeit wäre die 1,4-Addition von intermediär gebildetem *o*-Chinon an das *o*-Phenylendioxy-carben **1**. Di-*p*-tolyl-disulfid wurde schon früher bei der Thermolyse der Alkalisalze von Tosylhydrazonen gefunden¹⁸⁾.

Massenspektren von **3** und **3a**

Zwischen den im Massenspektrometer auftretenden Molekül-Ionen und den bei der Pyrolyse gebildeten Produkten besteht häufig eine gute Korrelation¹⁹⁾. In Tab. 1 sind die Massenzahlen und relativen Intensitäten der in den Massenspektren der Verbindungen **3** und **3a** auftretenden Molekül-Ionen den in der Pyrolyse gebildeten Komponenten gegenübergestellt. Die Massenspektren beider Verbindungen **3** und **3a** sind sich sehr ähnlich, und besonders das von **3a** bei 15 eV zeigt intensive Peaks bei Massenzahlen, die den Molekülmassen der bei der Pyrolyse gefundenen Produkte entsprechen. Es fällt schwer, dem jeweils bei *m/e* 120 auftretenden Peak mit einer relativen Intensität von 2–3% andere Fragmente als **1**, **1a** oder **b** zuzuordnen.

Tab. 1. Massenzahlen, relative Intensitäten (in %) und Komponenten der bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von **3** und **3a** bei 70 bzw. 15 eV auftretenden Molekül-Ionen. Die letzte Spalte gibt an, ob diese Produkte bei der Pyrolyse von **3a** gebildet werden (+) oder nicht (–)

<i>m/e</i>	3 (70 eV) ^{a)}	3a (70 eV) ^{b)}	3a (15 eV) ^{b)}	Komponente ^{c)}	Pyrolyse
304	0.45	0.07	28.1	Tosylhydrazon 3	+
268	23.3	3.3	43.3	Azin 5	+
246	12.1	0.0	65.6	Di- <i>p</i> -tolyl-disulfid	+
228	1.8	6.4	25.5	Di- <i>o</i> -phenylen-orthocarbonat (4)	+
214	8.5	17.7	1.3	Di- <i>p</i> -tolylsulfid	+
136	40.8	1.7	80.4	<i>o</i> -Phenylencarbonat	–
124	39.9	16.2	21.9	<i>p</i> -Thiokresol	–
120	1.8	1.7	3.1	<i>o</i> -Phenylendioxy-carben (1), Salicylsäurelacton (1a) oder Keten 1b	?
110	37.2	1.5	100.0	Brenzcatechin	+
92	96.4	28.7	10.7	Toluol	–

a) Einlaß 210°C, Ionenquelle 215°C.

b) Einlaß 270°C, Ionenquelle 205°C.

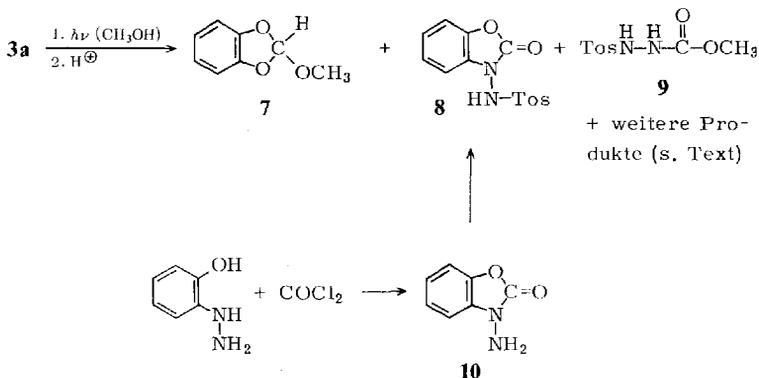
c) Die Zuordnung der Massenzahlen zu den Komponenten wurde nicht hochaufgelöst geprüft.

¹⁸⁾ H. Nozaki, R. Noyori und K. Sisido, *Tetrahedron* **20**, 1125 (1964); J. W. Wilt, C. A. Schneider, H. F. Dabek jr., J. F. Kraemer und W. J. Wagner, *J. Org. Chem.* **31**, 1543 (1966); H. Meyer und I. Menzel, *Synthesis* **1972**, 267.

¹⁹⁾ D. C. DeJongh, R. Y. van Fossen und C. F. Bourgeois, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 271.

Photolyse von Natrium-1,3-benzodioxol-2-on-tosylhydrazonat (3a)

Eine schonendere Möglichkeit der Spaltung von Tosylhydrazonen ist die von *Dauben* und *Willey*²⁰⁾ aufgefundene photochemische Variante der *Bamford-Stevens*-Reaktion. Bei der Photolyse des Natriumsalzes **3a** in Methanol werden nur 22–36%²¹⁾ der berechneten Menge Stickstoff freigesetzt, und es entsteht nur zu 10% das erwartete 2-Methoxy-1,3-benzodioxol (**7**). Als Hauptprodukt isoliert man zu **3** isomeres 3-(*p*-Toluolsulfonamido)-2(3*H*)-benzoxazolone (**8**) in 29–48proz. Ausbeute²¹⁾.



Die CO-Bande von **8** liegt entsprechend der Fünfringstruktur kurzweilig bei 1790 cm⁻¹. Authentisches **8** erhielten wir durch Tosylierung von **10**, das wir aus *o*-Hydroxyphenylhydrazin-hydrochlorid²²⁾ und Phosgen bereiteten. Die freie Aminogruppe in **10** folgt aus der Bildung der *p*-Nitrobenzylidenverbindung. **10** wurde von *Atkinson* und *Rees* aus 2(3*H*)-Benzoxazolone und Hydroxylaminsulfonsäure erhalten²³⁾.

Aus den angesäuerten Filtraten wurden noch folgende Produkte gewonnen: *p*-Toluolthiosulfonsäure-*S-p*-Tolyester, Phenol, Brenzcatechin, 3-Tosylcarbazinsäuremethylester (**9**). Letzterer ist identisch mit einem aus Tosylhydrazin und Chlorameisensäure-methylester hergestellten Vergleichspräparat. Variationen der Versuchsbedingungen bei der Photolyse von **3a** gehen aus Tab. 2 hervor. Die Verwendung eines Corex- oder Pyrex-Filters bei der Bestrahlung von **3a** (UV-Absorptionsmaximum bei 273.5 nm ($\epsilon = 7340$)) ist praktisch ohne Einfluß auf den Anteil an 2-Methoxy-1,3-benzodioxol (**7**) und Phenol. Sie hat jedoch eine Ausbeutesteigerung an Umlagerungsprodukt **8** zur Folge. Für die Bildung von **8** ist eine möglichst kurze Bestrahlungszeit unter Inertgas günstig.

²⁰⁾ *W. G. Dauben* und *F. G. Willey*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1497 (1962); *F. G. Willey*, *Angew. Chem.* **76**, 144 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 138 (1964).

²¹⁾ Bezüglich der Bedingungen, unter denen diese Ausbeuten erzielt werden, s. Tab. 2.

²²⁾ Wir danken Herrn Prof. *W. Ried*, Frankfurt, für die vorzeitige Überlassung einer Vorschrift zur Darstellung von *o*-Hydroxyphenylhydrazin-hydrochlorid, s. *W. Ried* und *K. Wagner*, *Liebigs Ann. Chem.* **724**, 159 (1969).

²³⁾ *R. S. Atkinson* und *C. W. Rees*, *Chem. Commun.* **1967**, 1230; *J. Chem. Soc. C* **1969**, 772; *D. J. Anderson*, *T. L. Gilchrist*, *D. C. Howell* und *C. W. Rees*, ebenda **C 1970**, 576.

Tab. 2. Ausbeuten an 2-Methoxy-1,3-benzodioxol (**7**), 3-(Tosylamino)-2(3*H*)-benzoxazolone (**8**) und Phenol in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen bei der Photolyse von **3a**

	Vycor-Filter $\lambda > 240 \text{ nm}^a)$	Correx-Filter $\lambda > 290 \text{ nm}^a)$	Pyrex-Filter $\lambda > 310 \text{ nm}^a)$
Argonatmosphäre	—	+	+
Bestrahlungsdauer	3.5 h	2 h	4 h
Gasentwicklung	36%	26%	22%
7	10% ^{b)}	9.7% ^{c)}	8.6% ^{c)}
8	29%	48%	42%
Phenol	14.1%	16.7%	16.8%

a) Wellenlängenbereich, bei dem die Durchlässigkeit $\geq 50\%$ ist.

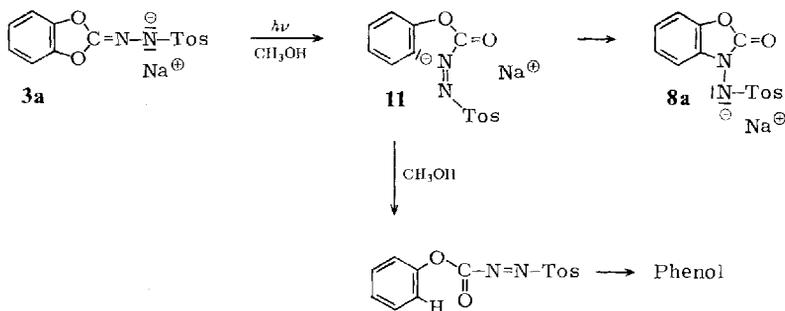
b) Abtrennung durch Destillation.

c) Abtrennung durch Säulenchromatographie.

Zur Entstehung der Photolyseprodukte

2-Methoxy-1,3-benzodioxol (**7**) dürfte durch Anlagerung von Methanol an die Diazoverbindung **6** oder an das Carben **1** entstanden sein. Für die Umlagerung **3a** \rightarrow **8a** nehmen wir den in Schema 2 skizzierten Mechanismus an, der auch zwanglos die Bildung von Phenol erklärt.

Schema 2



In einer lichtinduzierten Heterolyse bildet sich aus **3a** das Phenyl-Anion **11**, dem zwei Wege der Weiterreaktion offen stehen: intramolekularer Ringschluß zu **8a** oder Protonierung durch Methanol zum nicht isolierten Azoester, aus dem Phenol durch Solvolyse oder durch Photolyse entstehen kann. Außer diesem ionischen Mechanismus ist auch ein radikalischer denkbar, auf dessen Erläuterung hier verzichtet sei.

Die Isomerisierung **3a** \rightarrow **8a** ist der thermischen Umlagerung von Imidsäureestern (Chapman-Umlagerung)²⁴⁾ analog. Das dem Tosylhydrazon **3** strukturverwandte *N*-Phenylkohlenensäure-*o*-phenylenester-imid konnte jedoch weder thermisch²⁵⁾ noch von uns photochemisch umgelagert werden.

²⁴⁾ R. Roger und D. G. Neilson, Chem. Rev. **61**, 179 (1961); J. W. Schulenburg und S. Archer, Organic Reactions, Bd. 14, S. 1, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1965.

²⁵⁾ J. Burkhardt, R. Feinauer, E. Gulbins und K. Hamann, Chem. Ber. **99**, 1912 (1966).

Herrn Professor Dr. *H. Plieninger* danken wir herzlich für die Unterstützung der Arbeit, Herrn Dr. *C. Wünsche* für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. *B. Langhammer*, Beilstein-Institut Frankfurt/Main, für Hilfe in Nomenklaturfragen und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen am Rhein, für Chemikalien.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer-Infrarotspektrometern Modell 21 und 221 und die Massenspektren mit dem Atlas CH 4-Massenspektrometer aufgenommen. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselsigel (0.05–0.20 mm) der Firma Merck verwendet. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Monoskop VI (Bock, Frankfurt/Main) bestimmt und sind nicht korrigiert. Der verwendete Petroläther hatte den Siedebereich 60–70°C.

I. Darstellung von Natrium-1,3-benzodioxol-2-on-*p*-toluolsulfonylhydrazonat (**3a**)

1,3-Benzodioxol-2-on-*p*-toluolsulfonylhydrazon (**3**): Zu 55.8 g (0.3 mol) trockenem *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 300 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) und 100 ml absol. Pyridin wurden unter Rühren und Kühlen mit Eis in 1 h 57.3 g (0.3 mol) 2,2-Dichlor-1,3-benzodioxol^{26,27} in 60 ml absol. Äther getropft. Nach 12stdg. Rühren, zuletzt bei Raumtemp., wurde das Pyridin-hydrochlorid abgesaugt und mit THF und Äther gewaschen. Man dekantierte das Filtrat von einer öligen Abscheidung und engte i. Vak. auf ca. 150 ml ein. Beim Einrühren in 1.5 Liter Eiswasser schied sich ein gelbes Öl ab, das beim Durcharbeiten erstarrte. Man saugte ab, wusch mit Eiswasser und mit wenig Methanol. Das Rohprodukt wurde mit Methanol digeriert, abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Chloroform oder THF umkristallisiert. Ausb. 42.6 g (46.8%), Schmp. 183–184°C (Zers.), gut löslich in THF, Aceton und Pyridin.

IR (KBr): 3235 (st und scharf; NH), 1745 (m, Schulter), 1710 (sst; C=N), 1630 (st), 1600 (schw), 1475 (st), 1325 (sst), 1285, 1270 (m), 1235, 1165 cm⁻¹ (sst).

C₁₄H₁₂N₂O₄S (304.4) Ber. C 55.26 H 3.97 N 9.21 S 10.54

Gef. C 55.32 H 3.95 N 9.13 S 10.50

Mol.-Masse 304 (massenspektrometr.)

Natrium-1,3-benzodioxol-2-on-*p*-toluolsulfonylhydrazonat (**3a**): Zu 15.2 g (50 mmol) **3** in 180 ml absol. THF wurden unter Rühren 25 ml (50 mmol) 2 N methanolische NaOCH₃-Lösung getropft. Nach kurzem Weiterrühren wurde der Niederschlag abgesaugt und mit THF und Äther gewaschen. Nach scharfem Trocknen i. Vak. über P₂O₅ resultierten 16 g (98%) analysenreines Na-Salz in Form eines farblosen Pulvers; Zers. ab 250°C.

UV (CH₃OH): λ_{max} (ε) 273.5 nm (7470). — IR (KBr): 1745 (st, tiefe Schulter), 1730 (st; C=N), 1635, 1603 (schw), 1485 (sst), 1360 (m), 1240, 1140 (sst, beide breit), 1100, 1050 cm⁻¹ (st).

NaC₁₄H₁₁N₂O₄S (326.3) Ber. C 51.53 H 3.40 N 8.58 S 9.83

Gef. C 51.77 H 3.34 N 8.60 S 9.80

Analog wurde das Kaliumsalz **3b** aus **3** mit Kalium-*tert*-butylat in Äthanol in 98proz. Ausb. hergestellt. Farbloses Pulver, Zers. ab 260°C.

KC₁₄H₁₁N₂O₄S (342.4) Ber. C 49.15 H 3.24 Gef. C 49.69 H 3.34

II. Vakuum-Pyrolyse des Natriumsalzes **3a**

13 g (40 mmol) Natriumsalz wurden in einem etwas geneigten Rohr, das am unteren Ende abwärts gebogen ist und in eine Kühlfalle einmündet, von oben bis zur Mitte verteilt. Nach Verschließen des oberen Rohrendes wurde auf 0.01 Torr evakuiert, die Kühlfalle mit leuch-

²⁶) H. Groß, A. Rieche und E. Höft, Chem. Ber. **94**, 544 (1961).

²⁷) H. Groß, J. Rusche und M. Mirsch, Chem. Ber. **96**, 1382 (1963), und zwar S. 1386.

tender Flamme ausgefächelt und dann mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nun wurde das Rohr am oberen Ende zunächst mit der entleuchteten Flamme eines starken Brenners bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt; dann wurde der Brenner langsam weiter nach unten geführt. Die Kühlfalle blieb praktisch leer. Der Inhalt des Glasrohres wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach Einengen der filtrierten Lösung i. Vak. blieben 3.5 g dunkelbraunes Öl zurück, aus dem sich allmählich farblose Kristalle ausschieden. Nach Zugabe von wenig Äther wurde 12 h stehengelassen. Nach Absaugen gewann man so 40 mg protoniertes Ausgangsmaterial **3** vom Schmp. 172–175°C zurück. Aus dem Filtrat schieden sich weitere 40 mg **3** ab.

Das Filtrat wurde eingedampft und an einer 760 × 40 mm-Kieselgelsäule chromatographiert (Petroläther, Petroläther/CCl₄ vom Volumenverhältnis 5:1 bis 1:8, CCl₄, CCl₄/CH₂Cl₂ von 50:1 bis 1:20, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/Äther von 10:1 bis 1:1, Äther, Äther/Methanol 1:1, Methanol). Nacheinander wurden die folgenden Substanzen eluiert: 500 mg (10%) *Di-p-tolyldisulfid* vom Schmp. 43–46°C. Nach zweimaligem Ausfrieren bei –70°C aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 42–43°C (Lit.²⁸); 43–44°C, übereinstimmend im IR-Spektrum mit einer authent. Probe.

218 mg (5.1%) *Di-p-tolylsulfid* vom Schmp. 54–56°C (Lit.²⁹); 56–57°C, IR-identisch mit authent. Probe.

103 mg (2.3%) *Di-o-phenylen-orthocarbonat* (**4**) vom Schmp. 106–108°C, nach Ausfrieren aus Petroläther Schmp. 107–109°C (Lit.²⁶); 109–110°C, übereinstimmende IR-Spektren.

331 mg (7.5%) *Brenzcatechin* vom Schmp. 80–104°C, identifiziert durch IR-Vergleich.

1,3-Benzodioxol-2-on-azin (**5**)

a) Aus dem kohligen Rückstand im Reaktionsrohr wurden durch 6stdg. Extraktion mit Äther 350 mg (6.5%) **5** erhalten. Übereinstimmend im IR-Spektrum mit einer nach b) erhaltenen Probe.

b) Zu 10 ml Hydrazinhydrat wurden unter Rühren und Eiskühlung 1.0 g (5.24 mmol) 2,2-Dichlor-1,3-benzodioxol (**2**) getropft. Unter Zischen fiel ein farbloser Niederschlag aus, während sich die Lösung rot färbte. Man goß auf Eis, saugte ab, wusch mit Wasser, trocknete über P₂O₅ und erhielt 300 mg (21.5%) **5**. Zur Analyse wurde in THF gelöst und mit Wasser gefällt. Ab 245°C Sintern, bei 260°C Kristallumwandlung, Schmp. 295–298°C.

IR (KBr): 3100 (schw), 1715 (sst), 1685 (m), 1630 (st, scharf), 1610 (m), 1480, 1340 cm⁻¹ (sst).

C₁₄H₈N₂O₄ (268.2) Ber. C 62.69 H 3.01 N 10.44 Gef. C 62.68 H 3.00 N 10.50

III. Photolyse des Natriumsalzes **3a**

15 g (46 mmol) Natriumsalz wurden in 680 ml absol. Methanol unter Magnetrühren 2 h bei 20°C mit einem 450-Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner (Firma Engelhard Hanovia Newark, N. J., USA) unter Verwendung eines Vycor-Filters ($\lambda > 240$ nm bei mindestens 50% Durchlässigkeit) bestrahlt. Nach Abziehen des Methanols im Rotationsverdampfer bis auf ca. 100 ml (Badtemp. 40°C) wurde mit 100 ml kalter 0.05 N NaOH versetzt und dreimal mit je 100 ml Petroläther extrahiert. Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. führten zu 1 g dunklem Öl³⁰, dessen Vakuumdestillation 0.5 g *2-Methoxy-1,3-benzodioxol* (**7**) vom Sdp. 83–87°C/14 Torr und weitere 0.2 g **7** vom Sdp. 87–94°C/14 Torr (zusammen 10%) ergab; IR-Vergleich mit authent. Probe³¹).

²⁸ W. Z. Heldt, J. Org. Chem. **30**, 3897 (1965), und zwar S. 3900.

²⁹ A. Purgotti, Gazz. Chim. Ital. **20**, 24 (1890), und zwar S. 29.

³⁰ Die Reinigung des Öls gelang auch chromatographisch an einer 220 × 29 mm-Kieselgelsäule mit Petroläther, dem steigende Mengen Chloroform zugesetzt wurden.

³¹ Dargestellt in Analogie zum 2-Äthoxy-1,3-benzodioxol³²) durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Orthoameisensäure-trimethylester; Sdp. 82–83°C/14 Torr (Lit.¹¹); Sdp. 88–89°C/16 Torr.

Aus der angesäuerten wäßr. Phase erhielt man nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen 4.0 g (29%) 3-(*p*-Toluolsulfonamido)-2(3*H*)-benzoxazolone (**8**) in Form farbloser Nadeln mit Schmp. 201–202°C (aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle). Die Mischprobe mit dem unter IV hergestellten Vergleichspräparat schmolz ohne Depression, die IR-Spektren stimmten überein.

IR (KBr): 3260 (st, scharf), 1790 (sst), 1770 (sst, Schulter), 1745 (m, spitze Schulter), 1615, 1600 (m), 1485 (sst), 1465 (st), 1430 (m), 1355 (sst), 1335 (st), 1315 (m), 1245, 1175 cm⁻¹ (sst).

C₁₄H₁₂N₂O₄S (304.3) Ber. C 55.26 H 3.97 N 9.21 S 10.54

Gef. C 54.94 H 3.98 N 9.14 S 10.28

Mol.-Masse 294 und 308 (osmometrisch in Aceton)

Das Filtrat wurde nach 2 Tagen dreimal mit Äther extrahiert. Nach Trocknen (MgSO₄) und Abziehen des Äthers blieben 2.35 g Öl zurück, das nach Chromatographie an einer 285 × 32 mm-Kieselgelsäule (CHCl₃, CHCl₃/Äther 20:1 bis 2:3) auftrennte in:

220 mg (3.5%) *p*-Toluolthiosulfonsäure-*S*-*p*-tolylester vom Schmp. 70–74°C (Lit.³³): 76°C), identifiziert durch IR-Vergleich.

610 mg (14.1%) Phenol als braunes Öl, identifiziert durch IR-Vergleich.

100 mg (2%) Brenzcatechin, identifiziert durch DC-Vergleich (CH₂Cl₂/Äther 4:1).

440 mg (3.9%) 3-(*p*-Toluolsulfonyl)carbazinsäure-methylester (**9**) vom Schmp. 151 bis 153°C nach Digerieren mit Äther und Umkristallisieren aus THF/Petroläther, übereinstimmend im IR-Spektrum mit dem aus *p*-Toluolsulfonylhydrazin und Chlorameisensäure-methylester erhaltenen Produkt, s. unter IV. — IR (KBr): 3340 (st, scharf), 3100 (m, breit), 1740, 1720 (st), 1600 (schw), 1535, 1340, 1265, 1155 cm⁻¹ (st).

C₉H₁₂N₂O₄S (244.3) Ber. C 44.25 H 4.95 N 11.47 S 13.13

Gef. C 44.38 H 4.98 N 11.79 S 12.96

IV. Darstellung der Vergleichsverbindungen

3-Amino-2(3*H*)-benzoxazolone (**10**): In 10 g (0.25 mol) Na OH in 150 ml Wasser rührte man unter Stickstoff 7.44 g (51 mmol) *o*-Hydroxyphenylhydrazin-hydrochlorid²². Nach Zugabe von 100 ml Benzol wurde bei 0–5°C eine Lösung von 7 ml (0.1 mol) Phosgen in 100 ml Benzol zusetztropft. Man rührte 3 h bei Raumtemp. und saugte von eventuell ausgefallenem Niederschlag ab. Dieser wurde mit warmem Benzol gewaschen, und die vereinigten Benzol/Wasser-Filtrate wurden im Scheidetrichter getrennt. Der Rückstand der Benzolphase wurde in heißem Methanol gelöst. Durch Kühlen auf –70°C wurden 3.1 g (40%) **10** ausgefroren, Schmp. 165°C (Lit.²³): 169–170°C).

IR (KBr): 3310 (m), 3240, 3190 (schw), 1786, 1763 (sst), 1478, 1254 (st), 751 (sst).

C₇H₆N₂O₂ (150.1) Ber. C 56.00 H 4.03 N 18.66 Gef. C 56.33 H 4.11 N 18.70

p-Nitrobenzyliden-Derivat von **10**: 150 mg (1 mmol) **10** und 150 mg (1 mmol) *p*-Nitrobenzaldehyd wurden in 10 ml Methanol 5 min auf dem Wasserbad erhitzt. Man erhielt gelbe Kristalle vom Schmp. 243–244°C (aus Äthanol).

IR (KBr): 1775 (sst, Schulter), 1765 (sst), 1730 (m), 1615, 1607, 1590 (schw), 1580 (m), 1505, 1475 cm⁻¹ (st).

C₁₄H₉N₃O₄ (283.3) Ber. C 59.37 H 3.20 N 14.84 Gef. C 59.26 H 3.41 N 14.88

³²) H. Baganz und L. Domaschke, Chem. Ber. **91**, 650 (1958).

³³) P. Karrer, W. Wehrli, E. Biedermann und M. dalla Vedova, Helv. Chim. Acta **11**, 233 (1928).

3-(p-Toluolsulfonamido)-2(3H)-benzoxazonon (8): Zu 318 mg (2.26 mmol) **10** in 5 ml Pyridin wurden 494 mg (2.6 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid gegeben. Nach 20 h bei 50°C und weiteren 20 h bei 75°C wurde auf 50 ml kalte verd. Salzsäure gegossen, vom Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurde in 25 ml 2 N NaOH aufgenommen, vom Ungelösten abgetrennt, mit konz. Salzsäure in der Kälte gefällt, abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen: 345 mg (54%) **8** vom Schmp. 201°C (aus Methanol), übereinstimmend im IR-Spektrum mit dem aus der Photolyse erhaltenen Produkt, s. unter III.

3-(p-Toluolsulfonyl)carbazinsäure-methylester (9): Zu 3.72 g (20 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 20 ml 2 N NaOH und 10 ml Wasser wurden unter Rühren bei 0–5°C 1.7 ml (22 mmol) Chlorameisensäure-methylester getropft. Nach Entfernen der Kühlung wurde 15 min weitergerührt, von einer zähen farblosen Masse abgesaugt und diese mit Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit verd. Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 1.9 g (39%) **9**. Zur Reinigung wurde mit Äther digeriert, in Methanol gelöst, mit Wasser gefällt und nach Trocknen in Methylchlorid gelöst und mit Petroläther gefällt. Die farblosen Kristalle vom Schmp. 155°C stimmten im IR-Spektrum mit dem Photolyse-Produkt (s. unter III) überein.

[464/72]