

## Möglichkeiten und Grenzen der anionisch induzierten Sulfonamid-Aminosulfon-Umlagerung

Dieter Hellwinkel\* und Rüdiger Lenz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

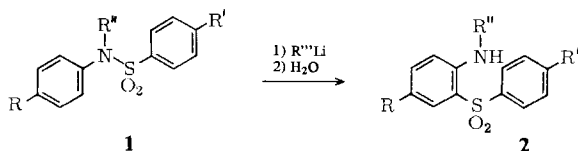
Eingegangen am 21. Dezember 1983

Bei der Übertragung der Titelreaktion auf die 2- und 1-Naphthyltoluolsulfonamide **5** und **10** verläuft die [1,3]-Verschiebung der Arylsulfonylgruppe in die 3- bzw. 2-Position (zu **9** bzw. **12**) ganz im Sinne optimaler konjugativer und sterischer Verhältnisse bei den relevanten Zwischenstufen **8** und **11**. Versuche, vergleichbare intra- bzw. intermolekulare [1,5]-Umlagerungen über das *o*-lithiierte Biphenyl-Derivat **17** bzw. das *p*-lithiierte *N*-Phenyltoluolsulfonamid **23** zu initiieren, führten im Gefolge ausgedehnter Ummetallierungskaskaden wieder zu den konventionellen [1,3]-Umlagerungsprodukten **22** bzw. **32**. Beim Versuch, das *o*-Tolylbenzolsulfonamid **49** zu einer anionisch induzierten [1,4]-Sulfonylverschiebung in die Benzylposition zu veranlassen, vereinigten sich zwei Startmolekülfragmente zu dem neuartigen Heteropolycyclus **51**. Schließlich konnte noch gezeigt werden, daß entgegen Literaturangaben die Sulfonamide **46** und **57** auch photolytisch zu den *o*-Aminosulfonen **45** und **58** umlagern.

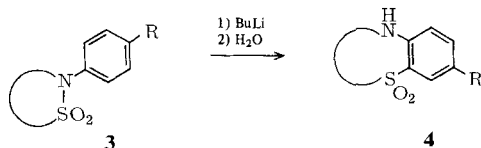
### Possibilities and Limits of the Carbanionically Induced Sulfonamide-Aminosulfone Rearrangement

When transferring the title reaction to the 2- and 1-naphthyltoluenesulfonamides **5** and **10**, the [1,3]-shift of the arylsulfonyl group proceeds into the 3- and 2-position (to give **9** and **12**, respectively), which is in full compliance with optimal conjugative and steric conditions for the relevant intermediates **8** and **11**. Attempts to initiate comparable [1,5]-rearrangements through the *o*-lithiated biphenyl derivative **17** and the *p*-lithiated *N*-phenyltoluenesulfonamide **23** led again, after extended transmetalation cascades, to the conventional [1,3]-rearrangement products **22** and **32**, respectively. In attempting to cause in the *o*-tolylbenzenesulfonamide **49** an anionically induced [1,4]-sulfonyl shift into the benzyl position, two fragments of the starting molecule combined to give the novel heteropolycycle **51**. Finally, it could be shown that contrary to the literature, the sulfonamides **46** and **57** rearrange also photolytically to the *o*-aminosulfones **45** and **58**.

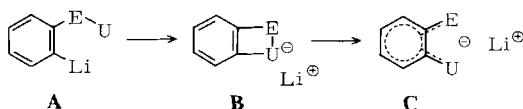
*N,N*-Diaryl- oder *N*-Alkyl-*N*-arylarensulfonamide **1** lagern unter der Einwirkung von Lithiumorganen zu *o*-Aminodiphenylsulfonen **2** um<sup>1)</sup>, wobei zunächst Metallierung *ortho* zur Sulfonylgruppe erfolgt, woran sich Transmetallierung in die zum Stickstoff *ortho*-ständige Position und [1,3]-Verschiebung des Arylsulfonyl-Restes anschließen<sup>2,3)</sup>.



Unabhängig von uns wurde gefunden, daß derartige Reaktionen auch nach einem Doppel-Metallierungs-Mechanismus ablaufen können<sup>4)</sup>. Desgleichen ließ sich dieser Reaktionstyp inzwischen zu Heterocyclen-Synthesen auf der Basis von Ringweiterungen um eine Benzo-Einheit nutzen, die zugleich einen Beleg für die Intramolekularität der Sulfonylverschiebung lieferten (**3** → **4**)<sup>2,5)</sup>.



Darauf aufbauend wurde dann ein sehr allgemeines Umlagerungskonzept formuliert<sup>6)</sup>, das immer dann analoge [1,3]-Gruppenverschiebungen erwarten ließ, wenn in Phenyllithium-Derivaten des Typs **A** über relativ elektronegative *ortho*-ständige Schlüsselatome oder -gruppen **E** geeignete  $\pi$ - oder auch koordinativ-ungesättigte Reste **U** angeknüpft waren. Die treibende Kraft ist dabei in erster Linie in der Ausbildung der resonanzstabilisierten Systeme **C** zu sehen; die Frage, ob die Zwischenstadien **B** als Zwischenverbindungen oder als Übergangszustände aufzufassen sind, muß von Fall zu Fall durch mehr oder weniger indirekte Argumentationen geklärt werden.



An Hand folgender Kombinationen von **E** und **U** hat unser Konzept mittlerweile vielfache Bestätigung erfahren<sup>7)</sup>:

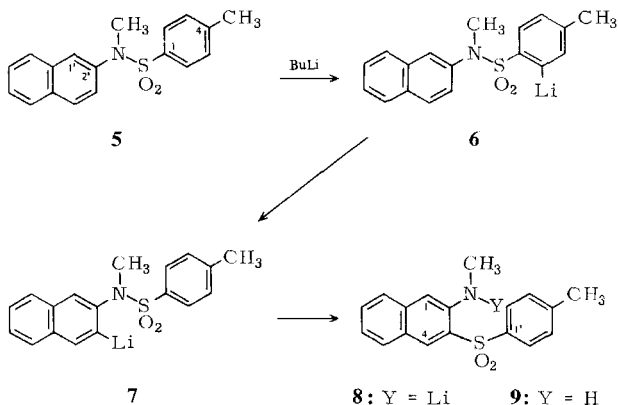
E	U	E	U	E	U
NR	SO <sub>2</sub> Ar <sup>1-4)</sup> SO <sub>2</sub> NAr <sub>2</sub> <sup>2,3)</sup> C(=O)R <sup>6,7)</sup> C(=NR')R <sup>7)</sup> C(=O)N(Li)Ar <sup>8)</sup> P(=O)Ar <sub>2</sub> <sup>6,7)</sup> SiR <sub>3</sub> <sup>7)</sup> P(NR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>9)</sup>	O	C(=O)R <sup>6,7)</sup> P(=O)(OR) <sub>2</sub> <sup>10)</sup> C(=O)NR <sub>2</sub> <sup>11)</sup> P, AsR <sub>2</sub> <sup>9)</sup> P(NR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>9)</sup> SiR <sub>3</sub> <sup>9,12)</sup> SnR <sub>3</sub> <sup>9)</sup> GeR <sub>3</sub> <sup>13)</sup>	S	SiR <sub>3</sub> <sup>9,14)</sup> CR <sub>2</sub> C(=O)R <sup>15)</sup>

Im Zusammenhang mit der Originalreaktion **1** → **2** interessierte nun auch, wie sich analoge Systeme verhielten, bei denen von vornherein Umlagerung (bzw. Metallierung) in verschiedene(n) *ortho*-Positionen erfolgen konnte, oder bei denen vergleichbare Umlagerungen formal entlang längerer Gleitschienen ablaufen mußten. Diese Fragen sind Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

### Umlagerungen von *N*-Naphthylarensulfonamiden

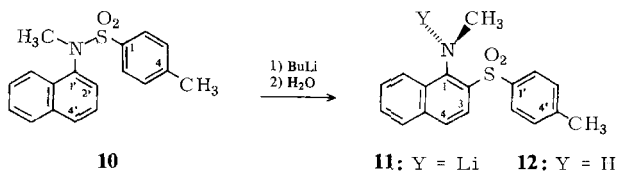
Wird in der üblichen Weise das (2-Naphthyl)sulfonamid **5** mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran umgesetzt, so erhält man nach hydrolytischer Aufar-

beitung 59% *N*-Methyl-3-(*p*-tolylsulfonyl)-2-naphthalinamin (**9**), das leicht durch die beiden  $^1\text{H-NMR}$ -Singulets für die Protonen 1-H ( $\delta = 6.78$ ) und 4-H ( $\delta = 8.50$ ) sowie das wegen der intramolekularen Wasserstoffbrücke dublettierte *N*-Methylsignal ( $\delta = 2.90$ ,  $J = 5.5$  Hz) identifizierbar war. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Produktanalyse eines Parallelansatzes zeigte, daß insgesamt 80% **9** gebildet worden waren und daneben nur noch 20% Edukt **5** vorlagen.



Transmetallierung über das Primärmetallierungsprodukt **6** zu **7** und nachfolgende Umlagerung sind also ausschließlich in die sterisch günstigere 3-Position erfolgt, wie man es auf Grund der bevorzugten 3-Metallierung von beispielsweise 2-Methoxynaphthalin<sup>16</sup>) und *N*-Phenyl-2-naphthalinamin<sup>17</sup>) auch erwarten konnte.

Wesentlich uneinheitlicher verläuft die analoge Umlagerung von (1-Naphthyl)sulfonamid **10**, bei der lediglich 11% *N*-Methyl-2-(*p*-tolylsulfonyl)-1-naphthalinamin (**12**) isoliert werden können, das wieder  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch das charakteristische AB-System der Protonen 3-, 4-H ( $\delta = 7.91, 7.41$ ;  $J = 8.8$  Hz) identifiziert wurde. Das Signal der *N*-Methylgruppe ( $\delta = 2.95$ ) ist hier nicht dublettiert, da der *peri*-Wasserstoff des Naphthalingerüsts eine Konformation (**12**) erzwingt, die nicht zur Ausbildung einer Kopplungs-begünstigenden intramolekularen Wasserstoffbrücke (analog **9**) befähigt ist.



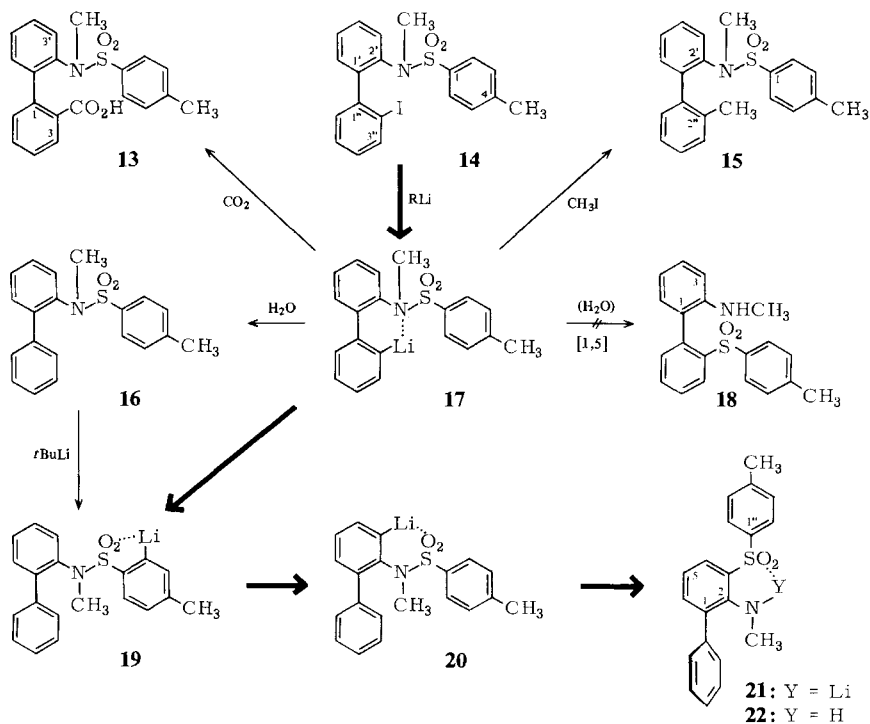
An sich lenken Donorsubstituenten in 1-Stellung von Naphthalinderivaten Metallierungen auf die 8-Position<sup>17</sup>). Diese entspricht jedoch einer *m*-Position bei Phenylderivaten, so daß die Wanderung der Tollylsulfonylgruppe dorthin mit keinerlei Resonanzenergie-Gewinn verbunden wäre. Deshalb wird nur Umlagerung in die 2-Stellung, wenn auch mit schlechten Ausbeuten, beobachtet, wobei wieder Primärmetallierung *ortho*

zur Sulfonylgruppe und Transmetallierung der 2-Position vorgeschaltet sind. Inwieweit hier eventuell doch noch Transmetallierungen zur und von der 8-Position mit hineinspielen, bleibt offen.

### Versuche zur Modifizierung des Umlagerungsweges

Eine interessante Modifizierung unseres Umlagerungskonzeptes versprochen wir uns von der vinylogenen bzw. phenylogenen Erweiterung des umlagernden Systems, die zu völlig vergleichbaren [1,5]-Umlagerungen führen sollte. Prädestiniert hierfür war das aus 2'-Iod-2-biphenylamin durch Tosylierung und Phasentransfer-Methylierung zugängliche *N*-(2-Biphenyl)sulfonamid **14**, woraus die zur Umlagerung erforderliche Vorstufe **17** in gezielter Weise durch Halogen/Metall-Austausch mit Lithiumorganyleen gewonnen wurde.

Schema 1

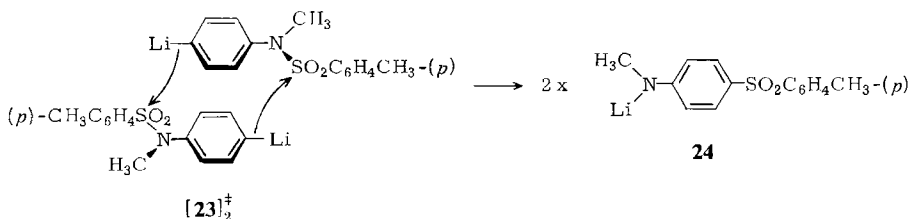


Mit Methyllithium in Tetrahydrofuran entstand jedoch lediglich das triviale Methylierungsprodukt **15**, da das Lithiumderivat **17** wohl rascher vom gleichzeitig gebildeten Methyliodid abgefangen, als im gewünschten Sinne umgelagert wird. Nach der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium hingegen kann man neben 22% Edukt **14** und 29% entiodiertem Edukt **16** bis zu 40% (bei *n*-Butyllithium nur 10%) eines blau fluoreszierenden und erst mit 8 N HCl extrahierbaren Amins isolieren. Die sich hierin widerspie-

gelnde geringe Basizität des Produkts sowie die spektroskopischen Daten zeigen, daß wiederum nicht das angezielte [1,5]-Umlagerungsprodukt **18**, sondern das Produkt (**22**) einer konventionellen [1,3]-Verschiebung entstanden war, in dem die Methylamino-Funktion sterisch so abgeschirmt ist, daß sie nur schwer protonierbar und damit nur sehr sauer extrahierbar ist. Besonders charakteristisch für die Konstitution **22** ist das durch zwei etwa gleich große *o*-Kopplungen bedingte Triplett eines stark abgeschirmten Protons bei  $\delta = 6.92$ , das dem zur Aminofunktion *para*-ständigen Proton 5-H zukommt; das eigentlich gewollte Produkt **18** müßte ein stark abgeschirmtes Dublett für sein 3-H zeigen! Auch das im Vergleich zu den analogen Verbindungen **9**, **12** beträchtlich Hochfeld-verschobene und im übrigen wieder dublettierte ( $J = 6$  Hz) Signal der *N*-Methylgruppe ist eigentlich nur mit der angegebenen Konstitution (und Konformation) **22** vereinbar, bei der diese Methylgruppe im Abschirmbereich der benachbarten Phenylgruppe liegt. Da weiterhin das gleiche Produkt **22** auch bei der Umsetzung des iodfreien Edukts **16** mit *n*-Butyllithium erhalten wurde, läßt sich das Schema 1 erstellen.

Daß bei der Umsetzung mit Lithiumorganyle aus **14** tatsächlich zunächst **17** entsteht, wurde noch durch Carboxylierung zur Säure **13** bestätigt. Beim Aufwärmen wird dann, sicher wieder in einer intramolekularen Transmetallierung, das durch die *ortho*-ständige Sulfonylgruppe begünstigte Lithiumderivat **19** gebildet, das seinerseits in einer zweiten Transmetallierung die zum Stickstoff *ortho*-ständige Position in **20** zur eigentlichen Umlagerung zu **21** vorbereitet, welche völlig unseren bisherigen [1,3]-Sulfonylverschiebungen entspricht.

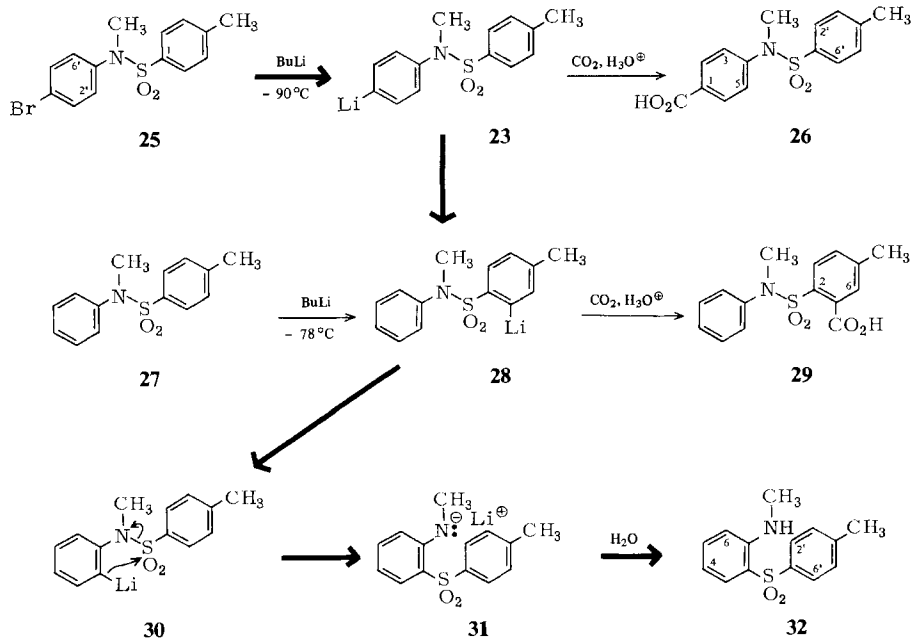
Eine ähnlich ausgedehnte Transmetallierungskaskade ließ sich beim Versuch, das *p*-lithiierte *N*-Phenylsulfonamid **23** zu einer Art konzertierter doppelter (oder gegebenenfalls auch „polymerer“<sup>18)</sup> Sulfonylverschiebung via  $[23]_2^\ddagger$  zu veranlassen, beobachten. Wieder wurde das Startmolekül **23** per Halogen/Metallaustausch bei  $-90^\circ\text{C}$  aus der entsprechenden Bromverbindung **25** hergestellt, lieferte beim Erwärmen aber nicht das erwartete **24**, sondern unter Farbwechsel von Gelb nach Rot das gleiche Produkt, das auch früher bei der Umsetzung des Brom-freien Edukts **27** mit Butyllithium erhalten worden war<sup>3)</sup>. Darauf und auf einige zusätzliche Experimente läßt sich das Schema 2 gründen.



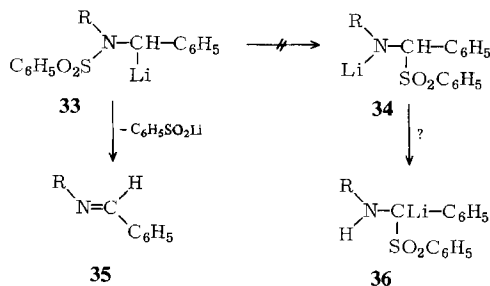
Dabei wurde das Vorliegen des Primärmetallierungs-Produktes **23** bei tiefen Temperaturen wieder durch Carboxylierung bei  $-88^\circ\text{C}$  zur Säure **26** bewiesen. Im Verlauf des langsamen Aufwärmens bis auf  $-25^\circ\text{C}$  wird dann durch intermolekulare Transmetallierung **28** gebildet<sup>19)</sup>, das wieder durch Carboxylierung zur Säure **29** gesichert wurde. Der weitere Reaktionsverlauf, intramolekulare Transmetallierung zu **30** und abschließende Sulfonylverschiebung zu **31**, entspricht wieder ganz unserem Leitkonzept,

das sich hiermit zum wiederholten Male gegenüber allen anderen Umlagerungsabsichten und -möglichkeiten durchgesetzt hat.

Schema 2

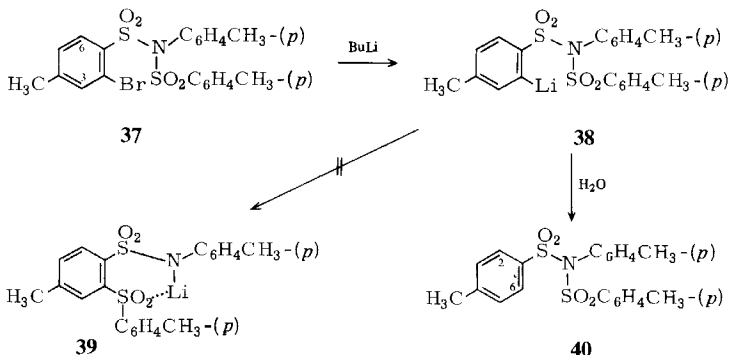


Bei einer etwas freizügigeren Auslegung unseres Umlagerungsprinzips ließ sich auch an analoge anionisch induzierte [1,2]- und [1,4]-Verschiebungen von Arylsulfonyl-Gruppen denken. So könnte beispielsweise ein  $\alpha$ -metalliertes *N*-Benzylbenzolsulfonamid **33** zumindest formal im Sinne einer Wittig-Umlagerung<sup>20)</sup> zum  $\alpha$ -Aminosulfon **34** isomerisieren, das gegebenenfalls durch Transmetallierung zu **36** weiter stabilisiert würde. In Wirklichkeit erfolgte bei einer dementsprechend durchgeführten Umsetzung aber Bildung von Azomethin **35**, das vielfältig weiterreagiert<sup>21)</sup>.



Um die Möglichkeit einer anionischen [1,4]-Arylsulfonyl-Verschiebung zu prüfen, wurde Bis-sulfonamid **37** in der üblichen Weise dem Halogen/Metall-Austausch unterzogen, worauf aber lediglich 70% debromierten Edukts **40** isolierbar waren. Die Umlagerungsvorstufe **38** ist hier zwar gebildet worden, aber so stabil, daß sie bis zur abschließenden Hydrolyse überlebt. Das Ausblei-

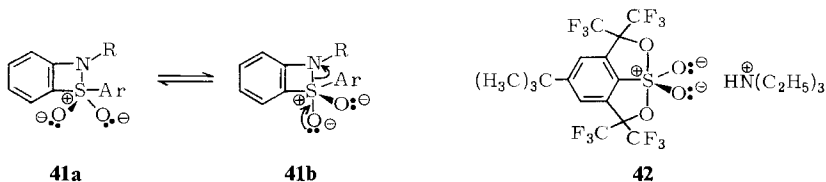
ben der Umlagerung **38** → **39** mag hier mit dem für intramolekulare Wechselwirkungen zu großen Abstand zwischen den relevanten Reaktionszentren, wie er aus entsprechenden Kristallstrukturdaten<sup>22)</sup> abgeschätzt werden kann, erklärt werden<sup>23)</sup>.



### Mechanistische Probleme

Durch Übertragung der Titelreaktion auf cyclische Modelle<sup>2,3,5)</sup> sowie durch Kreuzungsexperimente<sup>4)</sup> war bewiesen worden, daß es sich hier wohl generell um intramolekulare Gruppenverschiebungen handelt. Dies führte zwangsläufig zu der Frage, ob die einen viergliedrigen Ring aufweisenden Zwischenstadien wie **41a**, **41b** (bzw. **B**) als Übergangszustände oder als diskrete Zwischenverbindungen anzusehen sind. Tatsächlich favorisiert man neuerdings zufolge von kinetischen Untersuchungen nucleophiler Substitutionen an Sulfonylverbindungen zunehmend einen Zweistufen-Mechanismus mit Sulfuran-Zwischenstufen<sup>24)</sup>.

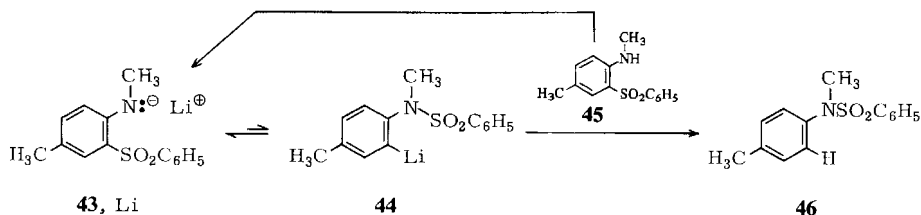
Bei der Zugrundelegung ähnlicher Gesetzmäßigkeiten für unsere [1,3]-Sulfonylverschiebungen lassen sich zusätzliche Argumente für das Auftreten von Sulfuran-Zwischenverbindungen entwickeln. Geht man dabei wieder von der von *Westheimer* für Phosphat-Hydrolysen formulierten Regel aus, gemäß der sowohl nucleophile wie auch nucleofuge Gruppen nur über die axialen Richtungen einer trigonal-bipyramidalen Konformation des Intermediats ein- bzw. austreten<sup>25)</sup>, so ist in unserem Falle wegen der vom Vierring diktierten äquatorialen Anordnung der abgehenden Stickstoff-Funktion in der durch axialen Carbanion-Angriff primär gebildeten trigonalen Bipyramide **41a** eine einstufige Reaktion (vom  $S_N2$ -Typ) von vornherein ausgeschlossen.



Erst nach Ligandenorientierung zur neuen trigonalen Bipyramide **41b**, am einfachsten über eine *Berry*-Pseudorotation<sup>26)</sup>, kann sich die nucleofuge Aminogruppe in einer axialen Richtung ablösen. Dies impliziert notwendigerweise eine endliche Lebensdauer für die Spezies **41a**, **41b**, ergo ihren Status als Zwischenverbindungen.

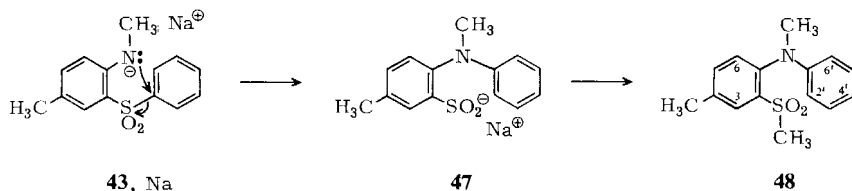
Eine weitere Stütze erfahren diese Überlegungen durch neueste Befunde, nach denen Sulfurane, wie z. B. **42**, die einige der für unsere Zwischenverbindungen **41a**, **41b** typischen strukturellen Merkmale aufweisen, sogar spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden konnten<sup>27)</sup>.

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>7)</sup> haben wir detailliert ausgeführt, daß [1,3]-Umlagerungen der Art **1** → **2** im Prinzip dann umkehrbar sein sollten, wenn das in nur katalytischer Menge aus z. B. **45** hergestellte (stabilere) Anion **43** wenigstens in geringem Ausmaße mit dem (instabileren) **44** im Gleichgewicht stünde, so daß letzteres durch Protonierung mittels des im Überschuß vorhandenen (H-N-aciden) Produkts **46** aus dem Gleichgewicht entfernt werden könnte.



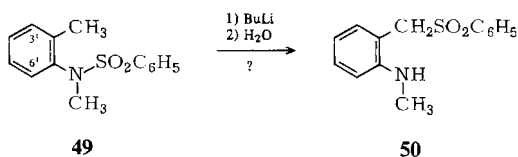
Für einige anionische [1,2]-Umlagerungen sind vergleichbare Reversibilisierungen mit katalytischen Basenmengen in der Tat beobachtet worden<sup>28)</sup>; bei den von uns untersuchten [1,3]-Umlagerungen bisher niemals. Dies nährte den Verdacht, daß für Anionen des Typs **43** vielleicht ganz andere Ausweichreaktionen zur Wahl standen.

Nachdem die Umsetzung von **45** mit wenig Butyllithium keine Spur einer Rückverwandlung in **46** zu erkennen gegeben hatte, wurde **45** mit einem Äquivalent Natriumhydrid in Toluol zu **43,Na** umgesetzt. Dabei trat nun eine ganz andere Umlagerung, nämlich eine vom *Smiles*-Typ<sup>29)</sup> ein, die zum Sulfinat **47** führte, das mit Dimethylsulfat zum Methylarylsulfon **48** abgefangen wurde.



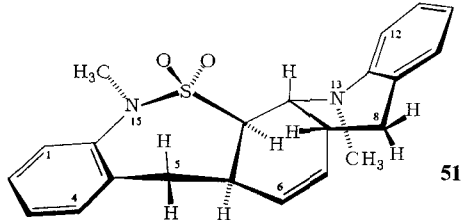
## Versuche zur Verschiebung des Arylsulfonyl-Restes in eine Benzyl-Position

Angesichts der relativen Aciditäten der bei unseren Umlagerungen involvierten H-C-Funktionen lag es durchaus im Bereich des Möglichen, in ähnlicher Manier eine [1,4]-Verschiebung zur Benzyl-Position bewerkstelligen zu können (**49** → **50**).

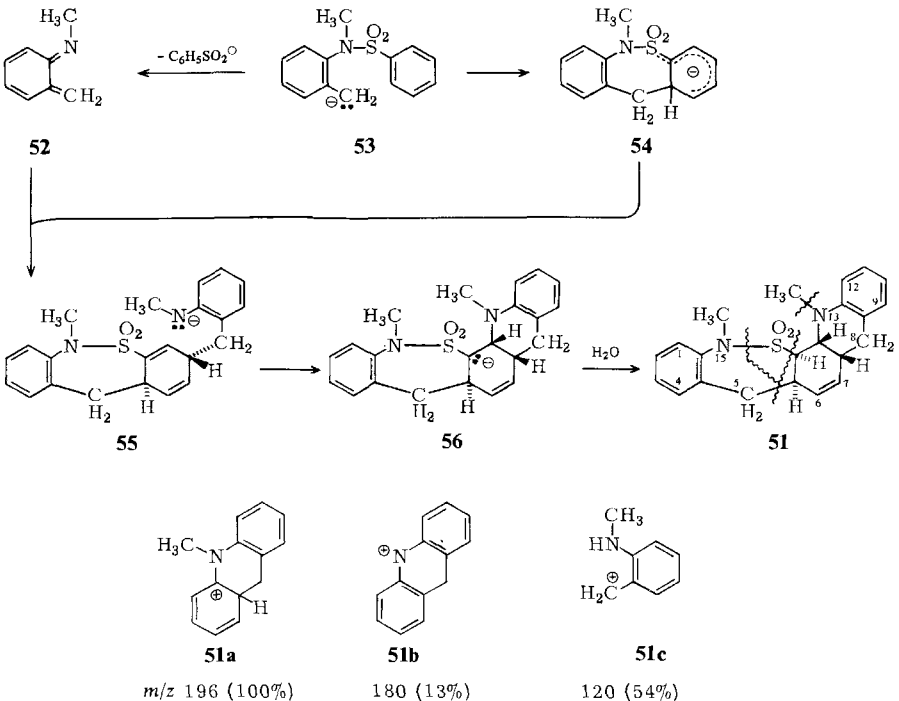




Wurde so das *N*-(*o*-Tolyl)sulfonamid **49** mit Butyllithium in Tetrahydrofuran umgesetzt, entstanden bis zu 23% eines luft- und lichtempfindlichen Produkts, das sich nach Aussage der Elementaranalyse und der Molmasse aus zwei Eduktmolekülen unter formalem Austritt von Benzolsulfinsäure gebildet haben müsste. Dies spricht für den Polycyclus **51**, für den nach Drahtmodellen mehrere (chirale) Konfigurationen und Konformationen in Frage kommen, von denen aber die angegebene die geringste Spannungsbelastung aufzuweisen scheint.



Ein plausibler Bildungsweg geht von der einleitenden  $\alpha$ -Metallierung der Tolygruppe zu **53** aus, wobei offen bleibt, ob dies direkt, oder über die vorgelagerte Metallierung *ortho* zur Sulfonylgruppe mit anschließender Transmetallierung erfolgt. Abspaltung von Benzolsulfinat liefert das *o*-chinoide System **52**, während **53** andererseits auch zum resonanzstabilisierten Anion **54** cyclisieren kann, wofür es Analogien gibt<sup>30</sup>). Dieses neue Anion **54** kann jetzt an das reaktive **52** zu **55** addieren, worauf das so gebildete



*N*-Anion die endgültige Addition an die benachbarte aktivierte Doppelbindung zum Sulfonyl-stabilisierten Anion **56** vollzieht, das abschließend zum Endprodukt **51** protoniert wird.

Im Massenspektrum sind es neben dem Molekülpeak bei  $m/z = 380$  (rel. Int. 14%) insbesondere die mit hoher Intensität registrierten Massenzahlen  $m/z = 196$  (100%), 180 (13%), 120 (54%), die plausibel, nämlich den resonanzstabilisierten Fragment-Ionen **51a**, **b** und **c**, zugeordnet werden können und deren Bildung man sich gemäß der im Formelbild angedeuteten Bruchlinien vorstellen kann.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind für die Strukturzuordnung vor allem die bei tiefem Feld auftretenden Signale der Methin-Protonen 13b-H ( $\delta = 4.14$ , t) und 13a-H ( $\delta = 3.87$ , dd) von Bedeutung, deren vicinale Kopplungen untereinander (Einstrahlen der Resonanzfrequenz von 13b-H liefert ein Dublett für 13a-H) und mit 5a-H bzw. 7a-H von ca. 5 Hz mit dem Modell **51** vereinbare jeweilige Interplanarwinkel von  $\approx 60^\circ$  anzeigen. Die olefinischen Protonen 6-, 7-H bilden ein nahezu entartetes AB-System bei  $\delta = 6.10$  mit  $J \approx 13$  Hz. Daß hier keine weiteren Kopplungen zu beobachten sind, läßt sich damit erklären, daß die Bindungsrichtungen der benachbarten Protonen 7a-H bzw. 5a-H mit denen der Olefin-Protonen Winkel von etwa  $90^\circ$  bilden. Von den Aromaten-Signalen sind nur die des Hexahydroacridin-Molekülteils klar separiert und analysierbar (12-H:  $\delta = 6.59$ , d; 11-H:  $\delta = 7.13$ , t; 10-H:  $\delta = 6.64$ , t; 9-H:  $\delta = 6.99$ , d), während die des Tetrahydro-[2,1]benzothiazepin-dioxid-Molekülteils als relativ enges Multipllett bei  $\delta = 7.21 - 7.31$  auftreten. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man neben den erwarteten 14 Signalen im Aromaten- bzw. Olefinbereich die für Struktur **51** charakteristischen Signale der Methylen-Kohlenstoffe C-8 und C-5 bei  $\delta = 30.13$  und  $36.10$ , die der Methin-Kohlenstoffe C-13b und C-13a bei  $\delta = 61.74$  und  $55.30$ . Für die bezüglich ihrer Bindungsverhältnisse sehr ähnlichen Methin-Kohlenstoffe C-5a, -7a wird nur *ein* verbreitertes Signal bei  $\delta \approx 39$  registriert.

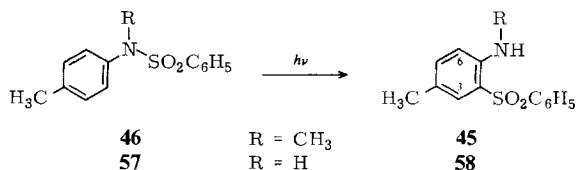
Am Modell läßt sich zeigen, daß die angegebene Produktkonfiguration zwangsläufig aus der Verfolgung von Wegen minimaler sterischer Anforderungen bei den einzelnen Reaktionsschritten resultiert.

## Anderweitige Initiierung von Sulfonamid-Aminosulfon-Umlagerungen

Abschließend soll nochmals auf die Frage eingegangen werden, inwieweit unser Umlagerungstyp auch mit anderen Mitteln realisiert werden kann. Dabei zeigt sich, daß in dieser Hinsicht in der Tat große Vielseitigkeit gegeben ist.

Es ist ja schon lange bekannt, daß für Modellsubstrate des vorliegenden Typs die gleichen Gruppenverschiebungen mit konzentrierter Schwefelsäure, also kationisch, eingeleitet werden können<sup>31</sup>). Ebenso sind auch rein thermisch ausgelöste Umlagerungen dieser Art seit geraumer Zeit in der Literatur bekannt<sup>1,3,32</sup>). Neuerdings wurde eine vergleichbare Umlagerung im Gefolge eines Oxidationsprozesses beobachtet<sup>33</sup>). Analoge [1,3]-Umlagerungen sind auch mit Röntgen- und Elektronenstrahlen<sup>34</sup>) sowie photolytisch<sup>35,36</sup>) realisiert worden.

Es war daher nicht ganz einsichtig, daß in der Literatur mehrmals darauf hingewiesen worden war, daß das Sulfonamid **57** sich nicht photolytisch umlagern ließe<sup>35,37</sup>). Wir haben dies überprüft und gefunden, daß sowohl **57** als auch sein *N*-Methyl-Derivat **46** sich sehr wohl unter Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe, wenn auch nur mit dürftigen Ausbeuten um 16%, zu den im UV-Licht hellblau fluoreszierenden *o*-Aminosulfonen **58**, **45** umlagern lassen.



Man kann also festhalten, daß sich [1,3]-Verschiebungen von Arylsulfonylgruppen entlang aromatischer oder olefinischer Gleitschienen unter sehr verschiedenartigen Bedingungen vornehmen lassen, wobei jedoch generell für die anionisch induzierten Umlagerungen bei weitem die besten Ausbeuten erzielt werden.

Diese Arbeiten wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rh., gefördert, wofür wir uns bedanken.

## Experimenteller Teil

Umsetzungen mit metallorganischen Reagenzien wurden in unter Vakuum ausgeflamten Apparaturen unter trockenem Reinstickstoff durchgeführt. *n*-Butyllithium in Hexan und *tert*-Butyllithium in Pentan wurden von der Firma Metallgesellschaft, Hanau, bezogen; Methylolithium wurde aus Methylchlorid mit Lithiummetall in Diethylether hergestellt (*U. Schöllkopf*, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 13/1, S. 135, Thieme, Stuttgart 1970) und in dieser etwas salzhaltigen Form eingesetzt. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Titration mit Diphenyllessigsäure bestimmt (*W. G. Kofron* und *L. M. Baclawsky*, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976)). Diethylether und Tetrahydrofuran wurden für alle metallorganischen Ansätze über Natriumdraht getrocknet und vor Gebrauch über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Temperaturen von  $\approx -80^\circ\text{C}$  wurden in einem Methanol/Trockeneis-Gemisch, solche von  $-100^\circ\text{C}$  durch Zumischung von flüssiger Luft zu Methanol bis zu dessen Erstarrung erreicht.

Chromatographien: Säulentrennungen mit neutralem Aluminiumoxid oder Kieselgel 0.05–0.2 mm Merck; präparative Dünnschichtchromatographie: Kieselgel PF 254 Merck; qualitative Dünnschichtuntersuchungen: Streifen der Schichtdicke 0.25 mm Kieselgel GF 254 auf Alufolie. Fraktionen bzw. Substanzen werden in der Reihenfolge ihrer  $R_F$ -Werte aufgeführt, und zwar die mit dem höchsten  $R_F$ -Wert zuerst. – Schmelzpunkte: Nicht korrigiert, Apparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – Infrarot-Spektren: Gerät BE 4240 Beckman, wenn nicht anders erwähnt, in Kaliumbromid. – NMR-Spektren: Geräte A 60, EM 360 (60 MHz), EM 390 (90 MHz) der Firma Varian und WH 300 (300 MHz) der Firma Bruker, interner Standard TMS. Die Aufspaltungsmuster wurden grundsätzlich nach 1. Ordnung analysiert. Die Kopplungskonstanten sind daher nur Näherungswerte. – Massenspektren: Geräte Atlas CH<sub>4</sub> der Firma Friedrich Krupp, CEC 21/110 B der Firma DuPont de Nemours oder ZAB der Firma Vacuum Generators GmbH. Abkürzungen: QT = Quelltemperatur, PT = Proben temperatur. Elektronenanregungsenergie 70 eV, wenn nicht anders angegeben. Es werden im allgemeinen nur die charakteristischen Fragmente mit rel. Intensitäten  $> 10\%$  angegeben.

### A) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Sulfonamide

0.1 mol Amin werden in 100 ml trockenem Pyridin unter Rühren während 10 min mit 21.0 g (0.11 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in kleinen Anteilen versetzt. Die Mischung wird darauf zum gelinden Rückfluß erhitzt und so 4 h gehalten. Man läßt auf ca.  $70^\circ\text{C}$  abkühlen und gießt die Lösung im dünnen Strahl unter kräftigem Rühren auf eine Mischung aus 200 g gehacktem Eis und

100 ml konz. Salzsäure. Nachdem das Rohprodukt erstarrt ist, wird es abgenutscht, mit 50 ml 2 N HCl, dann 100 ml destilliertem Wasser gewaschen und in einer Lauge aus 4.0 g (0.1 mol) Natriumhydroxid in 150 ml Wasser aufgelöst, mit Aktivkohle gekocht und nach Abfiltrieren mit Salzsäure wieder ausgefällt. Es folgen Absaugen, Waschen und Umkristallisation.

**B) Allgemeine Vorschrift zur N-Methylierung der Amide**

0.1 mol Sulfonamid werden in 5.6 g (0.1 mol) Kaliumhydroxid enthaltenden 150 ml Wasser bei 40 °C gelöst. Unter Rühren gibt man langsam 10 ml (13.3 g, 0.11 mol) Dimethylsulfat hinzu. Man rührt noch 15 min, setzt nochmals 5.6 g Kaliumlauge hinzu und tropft wieder bei 40 °C 5 ml Dimethylsulfat ein. Die Mischung wird aufgeköcht, nach 10 min abgekühlt und gerührt, bis das meist erst ölige Produkt fest ist. Es folgen Abnutschen, Waschen mit 5proz. Kalilauge (50 ml) und der gleichen Menge Wasser sowie Umkristallisation.

**4-Methyl-N-(2-naphthyl)benzolsulfonamid:** Aus 14.3 g (0.1 mol) 2-Naphthalinamin (einem sehr starken Cancerogen!) erhält man gemäß A) 23.4 g (79%) Produkt vom Schmp. 130–131 °C (Lit.<sup>38</sup>) 133 °C) (aus 60proz. wäßrigem Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.30 (s, 3H); 7.25 (d, J = 8.5 Hz, 3-, 5-H); 7.30–7.55 (m, 3H); 7.65–7.90 (m, 6H); 9.1 (s br., D<sub>2</sub>O-Austausch). – IR: 3200 (NH), 1320, 1350, 1160, 1150 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

**N,4-Dimethyl-N-(2-naphthyl)benzolsulfonamid (5):** Aus 14.9 g (0.05 mol) des obigen Amids erhält man gemäß B) 10.5 g (67%) **5**, Schmp. 72 °C (Lit.<sup>39</sup>) 73 °C) (aus Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.38 (s, 3H); 3.18 (s, 3H); 7.10 (d, J = 8.4 Hz, 3-, 5-H); 7.20–7.50 (m, 5H); 7.50–7.7 (m, 3H). – IR: 1350, 1170, 1160, 1150 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

**Umlagerung von 5 zu N-Methyl-3-(4-methylphenylsulfonyl)-2-naphthalinamin (9):** 1.56 g (5.0 mmol) **5** werden in 50 ml THF bei –78 °C mit 5.0 mmol *n*-Butyllithium versetzt. Die nun gelbe Lösung wird langsam aufgetaut und über Nacht gerührt (Farbe dann dunkelbraun). Man gibt langsam 20 ml Wasser hinzu und zieht das THF i. Vak. ab. Die organisch löslichen Stoffe werden in 100 ml Ether aufgenommen, die wäßrige Schicht wird verworfen. Die etherische Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand bildet aus Petrolether (70–90 °C) gelbliche Nadeln, die unter UV-Licht hellblau leuchten. Ausb. 920 mg (59%), Schmp. 120 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.35 (s, 3H); 2.90 (d, J = 5.5 Hz, mit D<sub>2</sub>O s, 3H); 6.08 (q br., D<sub>2</sub>O-Austausch); 6.78 (s, 1-H); 7.10–7.35 (m, 3H); 7.35–7.90 (m, 5H); 8.50 (s, 4-H). – IR: 3410 (NH), 1345, 1300, 1290, 1150, 1140 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (311.4) Ber. C 69.43 H 5.50 N 4.49 S 10.30

Gef. C 68.94 H 5.73 N 4.52 S 10.05

**<sup>1</sup>H-NMR-Auswertung eines Umlagerungsansatzes von 5 zu 9:** Nach Hydrolyse wurde ein gleicher Ansatz wie oben zur Trockne einrotiert, mehrfach mit CCl<sub>4</sub> eingedampft und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) vermessen: δ = 2.30, 2.33 (s,s, Integral 3); 2.85 (d, J = 5.5 Hz, mit D<sub>2</sub>O s, Int. 12/5); 3.15 (s, Int. 3/5); 6.15 (q br., Int. 4/5, D<sub>2</sub>O-Austausch); 6.65 (s, Int. 4/5); 7.0–7.7 (m, Int. 44/5); 8.35 (s, Int. 4/5). Daraus ergibt sich ein Verhältnis von **9** zu **5** wie 4 zu 1.

**4-Methyl-N-(1-naphthyl)benzolsulfonamid:** Aus 14.3 g (0.1 mol) 1-Naphthalinamin erhält man gemäß A) 22.1 g (74%) Produkt vom Schmp. 152 °C (Lit.<sup>38</sup>) 157 °C) (aus Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.30 (s, 3H); 7.20 (d, J = 8.5 Hz, 3-, 5-H); 7.3–7.9 (m, 8H); 8.15 (m, 8'-H); 8.85 (s br., D<sub>2</sub>O-Austausch). – IR: 3300, 3270 (NH), 1342, 1312, 1304, 1155 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

**N,4-Dimethyl-N-(1-naphthyl)benzolsulfonamid (10):** Aus 22 g (74 mmol) des obigen Amids erhält man gemäß B) 17.6 g (76%) **10**, Schmp. 124 °C (Lit.<sup>40</sup>) 124–125 °C) (aus Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.40 (s, 3H); 3.25 (s, 3H); 6.85 (dd, J = 1.0, 7.5 Hz, 2'-H); 7.25 (d br., J ≈ 8.4 Hz, 3H, 3-, 5-H, überlagert von 4'-H); 7.35–7.90 (m, 6H); 8.15 (m, 8'-H). – IR: 1350, 1160 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

*Umlagerung von 10 zu N-Methyl-2-(4-methylphenylsulfonyl)-1-naphthalinamin (12):* 1.0 g (3.2 mmol) **10** werden in 60 ml THF wie Verbindung **5** behandelt. Das in Ether aufgenommene Gemisch (4 Flecken im DC) wird viermal mit je 50 ml 6 N HCl ausgezogen. Der Extrakt wird unter Kühlung alkalisch gemacht, das freigesetzte Amin mit Ether (dreimal 70 ml) aufgenommen. Aus dieser Lösung verbleibt nach dem Eindampfen ein braunes Öl, das mit 20 ml Petrolether (40°C) ausgekocht wird. Der Rückstand bildet aus Cyclohexan 105 mg (11%) bräunliche, derbe Keilchen von **12**, Schmp. 110–111°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.38 (s); 2.95 (s); 6.02 (s br); 7.275 (d, J = 8.4 Hz, 3', 5'-H); 7.412 (d, J = 8.8 Hz, 4-H); 7.463, 7.550 je (ddd, J = 1.3, 8.4, 7.9 Hz, 6-H, 7-H); 7.772 (d br., J = 8.0 Hz, 5-H); 7.794 (d, J = 8.4 Hz, 2', 6'-H); 7.910 (d, J = 8.8 Hz, 3-H); 8.195 (d br., J = 8.4 Hz, 8-H). – IR: 3400 (NH), 1290, 1285, 1140, 1120 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (311.4) Ber. C 69.43 H 5.50 N 4.50 S 10.30  
Gef. C 69.57 H 5.74 N 4.56 S 10.19

*N-(2'-Iod-2-biphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid:* Aus 13.0 g (44 mmol) 2'-Iod-2-biphenylamin<sup>41)</sup> erhält man nach A) mit 9.4 g (49 mmol) Tosylchlorid *ohne* Umfällen 16.1 g (83%) Produkt vom Schmp. 131°C (aus Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.41 (s, 3H), 2.81 (s, D<sub>2</sub>O-Austausch); 6.65 (dd, J = 2.2, 8 Hz, 3'-H); 6.85–7.65 (m, 10H); 7.85 (dd, J = 1.8, 7.5 Hz, 3''-H). – IR: 3280, 3260 (NH), 1340, 1170, 1160 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>INO<sub>2</sub>S (449.3) Ber. C 50.79 H 3.59 I 28.24 N 3.12 S 7.14  
Gef. C 50.55 H 3.86 I 28.17 N 2.93 S 6.94

*N-(2'-Iod-2-biphenyl)-N,4-dimethylbenzolsulfonamid (14):* 15 g (33 mmol) obigen Sulfonamids werden mit 7.3 g (0.13 mol) KOH in 7 ml Wasser, 0.8 g (3.5 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid und 50 ml Benzol vermengt. Dazu kommen 4 ml (7.3 g, 42 mmol) Dimethylsulfat, wobei sich der Ansatz etwas erwärmt. Nach 6 h Rühren wird die Benzolschicht abgetrennt und der Brei aus Wasser und Katalysator zweimal mit je 20 ml Ether ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Der Rückstand bildet aus Aceton/Methanol (1:3) 10.1 g (85%) farblose Klötzchen vom Schmp. 154°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.43 (s, 3H); 2.98 (s, 3H); 6.9–7.7 (m, 11H); 7.92 (d br., J = 8 Hz, 3''-H). – IR: 1335, 1150 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>INO<sub>2</sub>S (463.3) Ber. C 51.85 H 3.92 I 27.39 N 3.02 S 6.92  
Gef. C 51.75 H 3.90 I 27.36 N 2.76 S 6.91

*N-(2-Biphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid:* Aus 16.8 g (0.1 mol) 2-Biphenylamin werden nach der allgemeinen Vorschrift A) 27.3 g (85%) Produkt vom Schmp. 98°C (Lit.<sup>42)</sup> 99°C (aus Ethanol) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.38 (s, 3H); 2.70 (s, D<sub>2</sub>O-Austausch); 6.85–7.65 (m, 13H). – IR: 3280, 3270 (NH), 1345, 1170, 1160 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

*N-(2-Biphenyl)-N,4-dimethylbenzolsulfonamid (16):* Aus 25.8 g (80 mmol) des obigen Amids erhält man nach der allgemeinen Vorschrift B) 21.6 g (80%) **16** vom Schmp. 133°C (Lit.<sup>42)</sup> 136°C (aus Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.39 (s, 3H); 2.95 (s, 3H); 6.9–7.5 (m, 13H). – IR: 1345, 1180, 1160, 1150 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

*Umsetzung von 14 mit Methylolithium zu N,4-Dimethyl-N-(2'-methyl-2-biphenyl)benzolsulfonamid (15):* 2.32 g (5.0 mmol) **14** werden in 30 ml THF bei –110°C mit 5.0 mmol Methylolithium versetzt. Nach 1 h Rühren bei dieser Temp. wird der Ansatz über Nacht aufgetaut. Nach Wasserzugabe und Entfernen des THF wird der wasserunlösliche Rückstand abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 1.48 g (85%), Schmp. 115 bis 116°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.15 (s, 3H); 2.38 (s, 3H); 2.89 (s, 3H); 7.0–7.5 (m, 12H). – IR: 1330, 1180, 1160 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S (351.5) Ber. C 71.77 H 6.02 N 3.99 S 9.12  
Gef. C 71.62 H 6.25 N 3.83 S 8.98

*Umsetzung von 14 mit n-Butyllithium zu N-Methyl-3-(4-methylphenylsulfonyl)-2-biphenylamin (22):* 2.32 g (5.0 mmol) **14** werden in 50 ml THF bei  $-110^{\circ}\text{C}$  mit 5.0 mmol *n*-Butyllithium versetzt, wobei sich eine trübe, gelbe Lösung bildet. Diese wird so 2 h gehalten, dann über Nacht aufgetaut, wobei sie sich dunkelbraun verfärbt. Nach Wasserzusatz wird das THF verjagt und das Alkaliumlösliche in 100 ml Ether aufgenommen. Diese Lösung wird mehrfach mit 50 ml Salzsäure in steigender Stärke geschüttelt, erst ab 8 N Säure! geht ein im UV-Licht hellblau leuchtender Stoff (auf DC mit gleichen Teilen Toluol, Dichlormethan und Chloroform unterscheidbar) aus der Etherphase heraus (da bei dieser Säurestärke auch der Ether selbst wassergängig wird, werden die Säureextrakte mit je 50 ml Ether rückgewaschen). Das so extrahierte Amin wird unter Kühlung mit Natronlauge freigesetzt und aus Petrolether ( $40-60^{\circ}\text{C}$ ) als farblose Nadelchen kristallisiert. Ausb. 165 mg (10%), Schmp.  $125-128^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.18$  (d,  $J = 6$  Hz, mit  $\text{D}_2\text{O}$  s, 3H); 2.40 (s, 3H); 6.0 (s br.,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch); 6.90 (t,  $J = 8.5$  Hz, 5-H); 7.1–7.3 (m, 8H); 7.80 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2''-, 6''-H); 7.9 (dd,  $J = 2, 8$  Hz, 4-H). – IR: 3420 (NH), 1315, 1305, 1290, 1160, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

*14 mit tert-Butyllithium:* Der vorherige Ansatz wurde mit *tert*-Butyllithium wiederholt. Nach der Zugabe fiel ein gelblicher Niederschlag aus, der 4 h bei  $-100^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann über Nacht aufgetaut wurde. Nach der Hydrolyse wurde die Mischung zur Trockne einrotiert und der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Das Amin (DC-Kontrolle wie oben) wurde mit drei Portionen von je 80 ml konz. Salzsäure abgetrennt und wie oben rein erhalten. Ausb. 685 mg (41%), Schmp.  $127-130^{\circ}\text{C}$  (Mischprobe, Spektrenvergleiche). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.12$  (s, 3H); 2.40 (s, 3H); 5.8 (s br.); 6.923 (t,  $J = 7.7$  Hz, 5-H); 7.26–7.41 (m, 8H); 7.766 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2''-, 6''-H); 7.958 (dd,  $J = 1.8, 8$  Hz, 4-H). – MS (QT  $160^{\circ}\text{C}$ , PT  $90^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (rel. Int. %): 337.107 (62, M); 272.143 (37, M – H –  $\text{SO}_2$ ), 258.126 (42, M –  $\text{CH}_3$  –  $\text{SO}_2$ ); 180.081 (100, M – 2H –  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$  (337.4) Ber. C 71.19 H 5.68 N 4.15 S 9.50  
Gef. C 69.12 H 5.54 N 3.64 S 9.14

(Die Analyse zeigt, daß das Produkt noch nicht ganz rein war.)

*Bilanzierung der Reaktion von 14 mit tert-Butyllithium:* 927 mg (2.0 mmol) **14** wurden wie oben mit *tert*-Butyllithium umgesetzt. Was sich nach der Hydrolyse in Ether löste, wurde auf vier präparativen DC-Platten mit einer Mischung aus gleichen Teilen Toluol, Dichlormethan und Chloroform aufgetrennt. Drei Zonen waren dann zu unterscheiden, die in Soxhlet-Apparaturen mit Dichlormethan ausgezogen wurden: oben (hellblau fluoreszierend): 250 mg (38%), Schmp.  $125$  bis  $128^{\circ}\text{C}$ , mit  $^1\text{H-NMR}$  als **22** identifiziert; Mitte: 202 mg (22%), Schmp.  $149-150^{\circ}\text{C}$ , mit  $^1\text{H-NMR}$  als **14** identifiziert; unten: 176 mg (29%), Schmp.  $130-131^{\circ}\text{C}$ , mit  $^1\text{H-NMR}$  als **16** identifiziert.

*Bildung von 22 aus 16 durch n-Butyllithium:* Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde eine Lösung von 3.37 g (10.0 mmol) **16** in 60 ml THF mit 10 mmol *n*-Butyllithium versetzt, wodurch sich die Lösung gelb färbte. Der Ansatz wurde unter Rühren über Nacht aufgetaut, dann wie oben aufgearbeitet. Ausb. 1.83 g (49%), Schmp.  $131-132^{\circ}\text{C}$  (Mischprobe, Spektrenvergleiche).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$  (337.4) Ber. C 71.19 H 5.68 N 4.15 S 9.50  
Gef. C 71.17 H 5.84 N 4.02 S 9.60

*2'-[Methyl(4-methylphenylsulfonyl)amino]-2-biphenylcarbonsäure (13) aus 14:* 1.50 g (3.2 mmol) **14** in 60 ml THF wurden bei  $-110^{\circ}\text{C}$  mit 3.2 mmol *tert*-Butyllithium behandelt. Nach 3 h Rühren wurde der Ansatz bei mittlerweile  $-80^{\circ}\text{C}$  mit Trockeneis versetzt, dann, wie für **26** beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 805 mg (65%), Schmp.  $165^{\circ}\text{C}$  (aus 50proz. wäßrigem Ethanol). –

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.42$  (s, 3H); 3.97 (s, 3H); 6.80 (m, 3'-H); 7.1–7.7 (m, 11H, mit  $\text{D}_2\text{O}$  10H); 7.90 (m, 3-H). – IR: 3500–3100 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 1730, 1690 (CO), 1345, 1170, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$  (381.5) Ber. C 66.12 H 5.02 N 3.67 S 8.40  
Gef. C 66.02 H 5.29 N 3.50 S 8.31

*N*-(4-Bromphenyl)-*N*,4-dimethylbenzolsulfonamid (**25**): Aus 34.4 g (0.2 mol) 4-Bromanilin und 42.2 g (0.22 mol) Tosylchlorid werden nach der allgemeinen Vorschrift A) 51.5 g (79%) *N*-(4-Bromphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid vom Schmp. 146°C (Lit.<sup>43</sup>) 147.5°C erhalten. Methylierung nach der allgemeinen Vorschrift B) liefert 44 g (82%) **25** vom Schmp. 87°C (Lit.<sup>44</sup>) 87–88°C (aus Methanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 2.42$  (s, 3H); 3.17 (s, 3H); 7.12 (d,  $J = 9$  Hz, 2'-, 6'-H); 7.25–7.62 (m, 6H). – IR: 1355, 1175, 1160  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\text{S}$  (340.3) Ber. C 49.42 H 4.15 Br 23.49 N 4.14 S 9.42  
Gef. C 49.34 H 4.40 Br 23.26 N 3.91 S 9.31

*Umsetzung von 25 mit *n*-Butyllithium*: 5.44 g (16.0 mmol) **25** wurden in 80 ml THF bei  $-105^\circ\text{C}$  mit 16 mmol *n*-Butyllithium versetzt, wobei sich die Lösung hellgelb färbte. Während 20 min wurde die Mischung auf  $-85^\circ\text{C}$  aufgetaut, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel, der sich nach weiteren 3 h (bei nun  $-45^\circ\text{C}$ ) zu einer orangen Lösung auflöste. Der Ansatz wurde noch über Nacht bei Raumtemp. gerührt, dann wie für **12** beschrieben zum Amin aufgearbeitet. Umkristallisation aus 60proz. wäßrigem Methanol lieferte farblose, unter UV-Licht hellblau leuchtende Nadeln. Ausb. 1.63 g (39%), Schmp. 137°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.38$  (s, 3H); 2.85 (d,  $J = 5.5$  Hz, mit  $\text{D}_2\text{O}$  s); 6.35 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch); 6.63 (d br.,  $J = 8$  Hz, 6-H); 6.72 (td,  $J = 1.5, 8$  Hz, 4-H); 7.27 (d,  $J = 8.5$  Hz, 3'-, 5'-H); 7.38 (dt,  $J = 1.5, 8$  Hz, 5-H); 7.78 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2'-, 6'-H); 7.83 (dd,  $J = 1.5, 8$  Hz, 3-H). – IR: 3420 (NH), 1335, 1295, 1185, 1165, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). Dem Misch.-Schmp. und den Spektren zufolge<sup>3)</sup> handelt es sich um *N*-Methyl-2-(4-methylphenylsulfonyl)benzolamin (**32**).

4-[Methyl(4-methylphenylsulfonyl)amino]benzoesäure (**26**) aus **25**: 6.80 g (20 mmol) **25** wurden in 100 ml THF wie oben behandelt. Der bei  $-85^\circ\text{C}$  angefallene Niederschlag wurde noch 1 h bei dieser Temp. gerührt, darauf mit mehreren Brocken THF-gewaschenen Trockeneises versetzt. Dabei wurde der Festkörper allmählich farblos und breiig. Nach langsamem Auftauen wurden 90 ml Wasser zugegeben, das THF abgezogen und zur wäßrigen Lösung 50 ml Ether gefügt. Die alkalische Phase und ein Auszug der etherischen Phase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurden angesäuert. Die ausgefällte Säure bildete aus Chloroform farblose Fasern. Ausb. 5.62 g (92%), Schmp. 184–186°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.43$  (s, 3H); 3.22 (s, 3H); 7.23 (d,  $J = 8.5$  Hz, 3'-, 5'-H); 7.26 (d,  $J = 8$  Hz, 3-, 5-H); 7.46 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2'-, 6'-H); 8.07 (d,  $J = 8$  Hz, 2-, 6-H); 10.75 (s br.,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch). – IR: 3200–2800 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 1690 br. (CO), 1355, 1175, 1155  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$  (305.4) Ber. C 59.00 H 4.95 N 4.59 S 10.50  
Gef. C 58.67 H 5.03 N 4.48 S 10.41

*Vergleichspräparat zu 26*: 13.7 g (0.1 mol) 4-Aminobenzoesäure wurden in 200 ml Wasser mit 16.8 g (0.3 mol) KOH gelöst und auf  $65^\circ\text{C}$  erwärmt. Unter Rühren wurden portionsweise 28.6 g (0.15 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid innerhalb 20 min zugesetzt. Darauf wurde die Lösung 5 min aufgekocht und in der Hitze angesäuert. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 21 g (72%), Schmp. 228–230°C (Lit.<sup>45</sup>) 230–232°C. Dieses Tosylderivat wurde in 150 ml Wasser mit 11.8 g (0.21 mol) KOH gelöst und bei  $40^\circ\text{C}$  mit 13.7 ml (18.5 g, 0.15 mol) Dimethylsulfat vermischt. Die Lösung wurde unter Zugabe von 5 g KOH aufgekocht und nach 1 h Sieden mit Aktivkohle behandelt. Das heiße Filtrat schied nach Ansäuern **26** aus, das abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausb. 18.1 g (58%), Schmp. 184–186°C (aus  $\text{CHCl}_3$ ) (Misch.-Schmp., Vergleichsspektren).

*5-Methyl-2-[methyl(phenyl)aminosulfonyl]benzoesäure (29)* aus **25**: 6.80 g (20 mmol) **25** wurden wie üblich lithiiert, dann während 5 h auf  $-25^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach Wiederabkühlung (keine Niederschlagsbildung) wurde Trockeneis zugegeben, wobei sich eine schmutzgraue Masse abschied. Weitere Aufarbeitung, wie bei **26** beschrieben, lieferte eine aus Chloroform umkristallisierbare rötliche Säure **29** (5 g, 82%, Schmp.  $148-150^{\circ}\text{C}$ ). Nochmals aus Wasser (Aktivkohle): Ausb. 4.62 g (76%), farblose Kristalle, Schmp.  $151-152^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.43$  (s, 3H); 3.30 (s, 3H); 7.10–7.38 (m, 7H); 7.48 (m, 6-H); 9.52 (s,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch). – IR: 3200–2800 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 1715 (CO), 1355, 1185, 1165, 1132  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$  (305.4) Ber. C 59.00 H 4.95 N 4.59 S 10.50  
Gef. C 59.19 H 5.15 N 4.41 S 10.49

*Herstellung eines Vergleichspräparates zu 29*: 10.45 g (40 mmol) *N*-Methyl-*N*-phenyl-*p*-toluolsulfonamid (**27**)<sup>46</sup> wurden in 100 ml THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 40 mmol *n*-Butyllithium metalliert, wobei sich nach 20 min ein hellgelber Feststoff abschied. Nach 1 h Rühren bei dieser Temp. wurde der Ansatz wie oben carboxyliert und aufgearbeitet. Die Säure **29** war bereits nach der ersten Umkristallisation aus Chloroform rein. Ausb. 11.1 g (91%), Schmp.  $151-152^{\circ}\text{C}$  (Misch.-Schmp., Spektrenvergleiche).

*2-Brom-4-methyl-N-(4-methylphenyl)benzolsulfonamid*: Nach allgemeinem Verfahren A) wurden aus 10.7 g (0.1 mol) *p*-Toluidin und 26.9 g (0.1 mol) 2-Brom-4-methylbenzolsulfonylchlorid 28.8 g (85%) Produkt vom Schmp.  $136^{\circ}\text{C}$  (aus Ethanol) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 2.15$  (s, 3H); 2.29 (s, 3H); 6.85–7.30 (m, 5H); 7.50 (s, 3-H); 7.85 (d,  $J = 8$  Hz, 6-H); 8.9 (s br.,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch). – IR: 3290 (NH), 1335, 1165  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\text{S}$  (340.3) Ber. C 49.42 H 4.15 Br 23.48 N 4.12 S 9.40  
Gef. C 49.21 H 4.32 Br 23.68 N 3.85 S 9.38

*2-Brom-4-methyl-N-(4-methylphenyl)-N-(4-methylphenylsulfonyl)benzolsulfonamid (37)*: 11.9 g (35 mmol) des obigen Sulfonamids werden in 100 ml Dimethylformamid mit 840 g (35 mmol) 98proz. Natriumhydrid versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann tropft man langsam eine Lösung von 6.7 g (37 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 80 ml DMF hinzu, wobei sich die Lösung trübt. Nach 50 h Rühren bei Raumtemp. wird die Mischung in 1 l Eiswasser eingetragen. Das Abgeschiedene wird abgesaugt, das Filtrat mit zweimal 150 ml Dichlormethan ausgezogen und der eingedampfte Extrakt zum Filtrückstand gegeben. Nach Waschen mit Wasser, dann mit 20 ml kaltem Methanol wird aus Methanol/Aceton (2:1) umkristallisiert. Ausb. 12.9 g (74%), Schmp.  $161^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 2.33$  (s, 3H); 2.44 (s, 6H); 7.12 (s, nahezu entartetes AA'BB'-System, 4H); 7.25–7.75 (m, 6H); 8.12 (d,  $J = 8.5$  Hz, 6-H). – IR: 1375, 1355, 1170  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrNO}_4\text{S}_2$  (494.4) Ber. C 51.01 H 4.08 Br 16.16 N 2.83 S 12.97  
Gef. C 50.97 H 4.21 Br 16.07 N 2.67 S 12.81

*Umsetzung von 37 mit n-Butyllithium zu N-(4-Methylphenyl)dibenzolsulfonamid (40)*: Zu 2.97 g (5.0 mmol) **37** in 100 ml THF wurden bei  $-100^{\circ}\text{C}$  5.0 mmol *n*-Butyllithium getropft, wobei sich die Lösung gelb färbte. Beim weiteren Auftauen vertiefte sich die Farbe nach Orange, bei  $-40^{\circ}\text{C}$  sonderte sich ein hellgelber Feststoff ab. Nach Rühren über Nacht war dieser farblos, die Lösung gelb. Wasserzugabe und Vertreiben des THF ergab eine Suspension. Nach Filtrieren wurde das trübe Filtrat mit Kochsalz versetzt und mit Dichlormethan ausgezogen. Der Niederschlag und der Inhalt des Extraktes waren identisch (DC, Schmelzprobe): Ausb. 1.41 g (70%), Schmp.  $158^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>47</sup>  $158^{\circ}\text{C}$ ) (aus Ethanol, Depression mit **37**).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 2.35$  (s, 3H); 2.47 (s, 6H); 6.90 (d,  $J = 9$  Hz, 3'-, 5'-H); 7.15 (d,  $J = 9$  Hz, 2'-, 6'-H); 7.45 (d,  $J = 9$  Hz, 3-, 5-H); 7.79 (d,  $J = 9$  Hz, 2-, 6-H). – IR: 1375, 1360, 1190, 1170  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). (Aus dem alkalischen Filtrat schied sich durch Ansäuern in Spuren ein gelbliches Öl ab, das nach DC heterogen war.)



Umsetzung von **45** mit katalytischen Mengen an *n*-Butyllithium: Zu 2.0 g (7.7 mmol) **45**<sup>4,5</sup> in 50 ml THF gibt man bei Eiskühlung drei Tropfen 1.5 N *n*-Butyllithium und rührt die dann leicht orange Lösung unter Stickstoff 50 h bei Raumtemp. Der Ansatz wird nun hydrolysiert und zur Trockne einrotiert. Nach Waschen mit Wasser wird der Rückstand zweimal mit Tetrachlormethan im Rotationsverdampfer eingeeengt, dann im <sup>1</sup>H-NMR vermessen. Ausb. 1.9 g (95%), Schmp. und Misch.-Schmp. mit Edukt: 117–119°C (Spektrvergleich). Der gleiche Ansatz in siedendem THF geführt, bringt das gleiche Ergebnis.

**45** in siedendem THF mit *n*-Butyllithium: Einer Lösung von 1.51 g (5.75 mmol) **45** in 50 ml THF wurden unter Stickstoff bei –78°C 5.8 mmol *n*-Butyllithium zugesetzt, was die Mischung orange färbte. Sie wurde aufgetaut und 20 h unter Rückfluß gekocht. Nach Wasserzugabe, Verjagen des THF und Etherzusatz wurde die wäßrig-alkalische Schicht abgetrennt, die organische zweimal mit je 30 ml Sodalösung gewaschen. Die Alkali-Lösungen wurden angesäuert, wobei sich etwas braunes Öl abschied, das in Ether aufgenommen wurde. Dieser Auszug hinterließ nach Eindampfen 103 mg (7%) eines gelblichen zähen Öles, das sich nach kurzer Zeit im verschlossenen Gefäß über Blaugrün nach Schwarzviolett verfärbte (Sulfinsäure?). Aus der ursprünglichen Etherfraktion, die den nicht-aciden Produktanteil enthielt, wurden 1.1 g (73%) Edukt vom Schmp. 116–118°C (DC, Misch.-Schmp.) erhalten.

**45** mit Natriumhydrid in siedendem Toluol unter anschließender Methylierung zu *N*,4-Dimethyl-2-(methylsulfonyl)-*N*-phenylbenzolamin (**48**): Zu einer Lösung von 1.51 g (5.75 mmol) **45** in 60 ml trockenem Toluol wurden 265 mg (8.5 mmol) Natriumhydrid (als 80proz. Paste mit Weißöl) gefügt. Die orange, schäumende Mischung wurde 15 h unter Stickstoff in der Siedehitze gerührt. Die dann farblose Suspension wurde gekühlt und abgesaugt. Der Rückstand wurde in 150 ml Wasser aufgelöst, die leicht trübe Lösung mit Ether gewaschen. Eine angesäuerte Probe verhielt sich wie das acide Produkt des obigen Ansatzes. Zur alkalischen Lösung wurde daher 1 ml Dimethylsulfat gegeben und das Ganze 30 min bei 35°C gerührt. Mit 500 mg NaOH (als konz. Lauge) wurde wieder alkalisiert, dann erneut mit Dimethylsulfat und nochmals mit Lauge behandelt. Das im Alkalischen Ungelöste wurde mit Dichlormethan aufgenommen, der Auszug mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand bildete aus Cyclohexan (Aktivkohle) schwach rosa gefärbte Nadeln. Ausb. 950 mg (63%), Schmp. 110°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.43 (s, 3H); 3.02 (s, 3H); 3.22 (s, 3H); 6.60 (dd, *J* = 1.2, 7.8 Hz, 2'-, 6'-H); 6.78 (tt, *J* = 1.2, 7.8 Hz, 4'-H); 7.15 (d, *J* = 8 Hz, 6-H); 7.18 (t, *J* = 7.8 Hz, 3'-, 5'-H); 7.45 (dd, *J* = 2, 8 Hz, 5-H); 8.0 (d, *J* = 2 Hz, 3-H). – IR: 1305, 1150, 1140 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (275.4) Ber. C 65.43 H 6.22 N 5.08 S 11.84

Gef. C 65.21 H 6.47 N 4.81 S 11.62

*N*-(2-Methylphenyl)benzolsulfonamid: Zu 22.5 g (0.21 mol) *o*-Toluidin gibt man vorsichtig 17.6 g (12.7 ml, 0.1 mol) Benzolsulfonylchlorid und verfährt gemäß allgemeiner Vorschrift A). Ausb. 20 g (81%), Schmp. 123°C (Lit.<sup>48</sup>) 122–123°C) (aus 50proz. wäßrigem Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.07 (s, 3H); 7.12 (s, 4H); 7.4–7.9 (m, 5H); 8.3 (s br., D<sub>2</sub>O-Austausch). – IR: 3225 (NH), 1330, 1155 (SO<sub>2</sub>).

*N*-Methyl-*N*-(2-methylphenyl)benzolsulfonamid (**49**): Nach allgemeiner Vorschrift B) erhält man aus 24.7 g (0.1 mol) des vorstehenden Amids 20.5 g (79%) **49** vom Schmp. 77°C (Lit.<sup>49</sup>) 78°C) (aus 60proz. wäßrigem Methanol mit Aktivkohle). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.43 (s, 3H); 3.18 (s, 3H); 6.60 (dd, *J* = 2, 8 Hz, 6'-H); 6.9–7.9 (m, 8H). – IR: 1350, 1190, 1160 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.304 (q); 38.959 (q); 126.419 (d, C-6'); 127.108 (d, C-4'); 127.977 (d, C-2,6/3,5); 128.338 (d, C-5'); 128.850 (d, C-2,6/3,5); 131.467 (d, C-3'); 132.710 (d, C-4); 138.282, 138.926 (je s, C-1', 2'); 140.364 (s, C-1). Bei der Zuordnung wurde berücksichtigt, daß zwei Signale (C-2,6/3,5) wesentlich intensiver sind als die anderen und daß das C-4-Signal (zwei *meta*-Wasserstoffe) eine Triplett-Feinkopplung aufweist.

Umsetzung von **49** mit *n*-Butyllithium zu (5*a*RS, 7*a*RS, 13*a*RS, 13*b*RS)-5,5*a*, 7*a*, 8, 13, 13*a*, 13*b*, 15-Octahydro-13,15-dimethylacridino[4,3-*c*] [2,1]benzothiazepin-14,14-dioxid (**51**): 6.44 g (24 mmol) **49** werden in 60 ml THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 24 mmol *n*-Butyllithium versetzt. Aus der rasch gelb werdenden Lösung scheidet sich innerhalb von 15 min ein hellgelbes Gel ab, das noch 3 h so gehalten wird. Beim Auftauen und Rühren über Nacht wird die Lösung dunkelviolett. Nach Zugabe von 30 ml Wasser wird das THF abgezogen. *Beim Belüften des Rotationsverdampfers und bei allen Handhabungen des Produktes, besonders, wenn es gelöst vorliegt, sorgt man mit einem Stickstoffschlauch (gegebenenfalls mit Trichter) für eine inerte Atmosphäre!* Zum Rückstand gibt man 100 ml Wasser, 100 ml Ether und 50 ml Dichlormethan und trennt die Phasen (die wäßrige bleibt dabei violett). Die organische Schicht wird mit Wasser gewaschen, die wäßrige erneut mit der obigen Mischung ausgezogen. Aus den organischen Extrakten kann man mit Salzsäure dasselbe Amin (DC, Schmelzprobe) abtrennen, das man bequemer dadurch erhält, daß man die (mit Magnesiumsulfat getrockneten) vereinigten Lösungen eindampft und den Rückstand mit 40 ml siedendem Ether auswäscht. Das Ungelöste wird dann aus Aceton/Ethanol (1:2) umkristallisiert. Es entstehen farblose Kristalle, die auch verschlossen und im Dunkeln stehend nach mehreren Wochen braun werden. Auf der DC-Folie wird die (reine) Substanz durch UV-Licht sofort grün. Ausb. 0.81 – 1.05 g (18 – 23%), Schmp.  $212^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – MS (PT =  $130^{\circ}\text{C}$ , QT =  $130^{\circ}\text{C}$ ): *m/z* (rel. Int. %) = 380.1562 (14, M); 315.1836 (17, M – H – SO<sub>2</sub>); 208.1116 (6, M – SO<sub>2</sub> – C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N); 196.1111 (100, M – SO<sub>2</sub> – C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N); 180.0818 (13, M – SO<sub>2</sub> – C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N); 144.0818 (15, M – SO<sub>2</sub> – C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N); 120.0809 (54, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N); 118.0657 (33, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N). – IR: 1330, 1135  $\text{cm}^{-1}$  (SO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 2.40–2.75 (m, 5H, 5,5*a*/7*a*,8-H); 3.014 (s, 3H, 13-CH<sub>3</sub>); 3.27 (s br., 1H, 5*a*/7*a*-H); 3.377 (s, 3H, 15-CH<sub>3</sub>); 3.872 (dd, *J* = 3.3, 5.3 Hz, 1H, 13*a*-H); 4.138 (s br. [90 MHz: t mit *J*  $\approx$  4.5 Hz], 1H, 13*b*-H); 6.105 (t, fast entartetes AB-System, *J*  $\approx$  13 Hz, 2H, 6-, 7-H); 6.591 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, 12-H); 6.642 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, 10-H); 6.987 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, 9-H); 7.131 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, 11-H); 7.21–7.31 (m, 4H); Einstrahlung bei  $\delta$  = 4.138 (13*b*-H) liefert Dublett bei  $\delta$  = 3.872 (*J*  $\approx$  5 Hz) für 13*a*-H. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 30.137 (t, C-8); 36.098 (t, C-5); 36.428 (q, H<sub>3</sub>C-13); 38.615 (q, H<sub>3</sub>C-15); 39 (d br., C-5*a*, 7*a*); 55.301 (d, C-13*a*); 61.742 (d, C-13*b*); 109.972 (d, C-12); 116.413 (d, C-10); 119.529 (d, C-1); 122.255 (s, C-8*a*); 126.838, 127.527, 127.827, 127.977, 128.366, 130.793, 131.871 (alle d); 137.653 (s, C-4*a*); 140.499 (s, C-15*a*); 145.10 (s, C-12*a*).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (380.5) Ber. C 69.44 H 6.36 N 7.36 S 8.43  
 Gef. C 69.33 H 6.41 N 7.13 S 8.34  
 (verpuffte bei der Verbrennung)

*Photochemische Umlagerung von 46 zu 45*: 5.22 g (20 mmol) **46** werden in 350 ml destilliertem Ethanol gelöst. Durch längeres Einleiten von Stickstoff vertreibt man gelöste Luft und bestrahlt dann unter Stickstoff und bei Eiswasserkühlung 6 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hannau TQ 150). Zur Aufarbeitung verdampft man den Alkohol, nimmt den Rückstand in 200 ml Ether auf und extrahiert das Amin dreimal mit je 70 ml 4 N HCl. Der Auszug wird alkalisch gemacht, das abgeschiedene Produkt mit Ether abgetrennt. Der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand wird aus 66proz. wäßrigem Ethanol (Aktivkohle) umkristallisiert. Ausb. 830 mg (16%), Schmp.  $116$ – $118^{\circ}\text{C}$  (Mischprobe, Spektrenvergleiche). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 2.22 (s, 3H); 2.80 (d, *J* = 5.5 Hz, 3H); 6.12 (q br., D<sub>2</sub>O-Austausch); 6.42 (d, *J* = 8.5 Hz, 6-H); 7.07 (dd, *J* = 1.5, 8.5 Hz, 5-H); 7.2–7.5 (m, 3H); 7.52 (d, *J* = 1.5 Hz, 3-H); 7.80 (m, 2'-, 6'-H). Aus der Neutralfraktion können 2 g Edukt erhalten werden, so daß die auf Umsatz bezogene Ausbeute 25% beträgt.

*Photochemische Umlagerung von N-(4-Methylphenyl)benzolsulfonamid (57) zu 4-Methyl-2-(phenylsulfonyl)benzolamin (58)*: Wie oben werden 2.41 g (10.0 mmol) **57** in 350 ml Ethanol bestrahlt. Nach dem Eindampfen nimmt man den Rückstand in 200 ml Dichlormethan auf und ex-

trahiert dreimal mit je 200 ml 0.5 N KOH. Dann wäscht man die organische Schicht mit 50 ml Wasser, 80 ml 0.5 N HCl und wieder mit Wasser und dampft ein. Der teerige Rückstand wird mit Aktivkohle in Cyclohexan gekocht und filtriert. Nach dem Abkühlen bilden sich 400 mg (18%) sandfarbene Kristalle von **58**, Schmp. 120–121 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.28 (s, 3H); 5.0 (s br., 2H, D<sub>2</sub>O-Austausch); 6.69 (d, *J* = 8.5 Hz, 6-H); 7.12 (dd, *J* = 1.5, 8.5 Hz, 5-H); 7.3–7.6 (m, 3H); 7.66 (d, *J* = 1.5 Hz, 3-H); 7.97 (m, 2'-, 6'-H). – IR: 3440, 3360 (NH<sub>2</sub>), 1285, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S (247.3) Ber. C 63.14 H 5.30 N 5.66 S 12.96  
Gef. C 62.93 H 5.48 N 5.71 S 12.93

Aus dem Laugenauszug sind durch Säure 900 mg Edukt abscheidbar, so daß die umsatzbezogene Ausbeute 26% beträgt.

Bei den photochemischen Ansätzen ist schon nach 90 min Umlagerungsprodukt nachweisbar. Wenn auch Edukt und Produkt – wie auch bei anderen (offenkettigen) Paaren – den gleichen Laufwert in den gängigen Lösungsmittel(gemische)n haben, so ist unter langwelligem (366 nm) UV-Licht auf den für 254 nm aktivierten DC-Folien für das Umlagerungsprodukt ein blaues Leuchten wahrzunehmen, das unter der häufiger verwendeten 254-nm-Lampe erst beim Überwiegen des Aminosulfons sichtbar ist.

- 1) D. Hellwinkel und M. Supp, *Angew. Chem.* **86**, 273 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 270 (1974).
- 2) D. Hellwinkel und M. Supp, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1499.
- 3) D. Hellwinkel und M. Supp, *Chem. Ber.* **109**, 3749 (1976).
- 4) S. J. Shafer und W. D. Closson, *J. Org. Chem.* **40**, 889 (1975).
- 5) D. Hellwinkel, R. Lenz und F. Lämmerzahl, *Tetrahedron* **39**, 2073 (1983).
- 6) D. Hellwinkel, G. Hofmann und F. Lämmerzahl, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3241.
- 7) D. Hellwinkel, F. Lämmerzahl und (teilweise) G. Hofmann, *Chem. Ber.* **116**, 3375 (1983).
- 8) W. Dannecker und M. Fariborz, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 575 (1974).
- 9) J. Heinicke, E. Nietzschmann und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **243**, 1 (1983).
- 10) R. C. Cambie und B. D. Palmer, *Aust. J. Chem.* **35**, 827 (1982); L. S. Melvin, *Tetrahedron Lett.* **22**, 3375 (1981).
- 11) M. P. Sibi und V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **48**, 1935 (1983).
- 12) J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1003 (1952); G. Simchen und J. Pfletschinger, *Angew. Chem.* **88**, 444 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 428 (1976); D. V. Muslin, G. A. Razuvaev, N. N. Vavilina und N. S. Vasileiskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 182 [*Chem. Abstr.* **82**, 140253c (1975)]; I. Arai, K. H. Park und G. D. Daves, *J. Organomet. Chem.* **121**, 25 (1976); R. J. Billedeau, M. P. Sibi und V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **24**, 4515 (1983). S. auch: Y. Sato, Y. Kobayashi, M. Sugiura und H. Shirai, *J. Org. Chem.* **43**, 199 (1978); D. Habich und F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841; M. Fukui, T. Ikeda und T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1605 (1982).
- 13) D. V. Muslin, N. Sh. Lyapina und N. S. Vasileiskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1976**, 2642 [*Chem. Abstr.* **86**, 140175m (1977)].
- 14) F. P. Bailey und R. Taylor, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1446.
- 15) P. Caubère, *Acc. Chem. Res.* **7**, 301 (1974); R. A. Dyllick-Brenzinger und J. B. Stothers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 108; W. Wykypiel, J. J. Lohmann und D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1337 (1981).
- 16) S. V. Sunthakar und H. Gilman, *J. Org. Chem.* **16**, 8 (1951); N. S. Narasimhan und M. V. Paradkar, *Ind. J. Chem.* **7**, 536 (1969) [*Chem. Abstr.* **71**, 49672a (1969)].
- 17) N. S. Narasimhan und A. C. Ranade, *Ind. J. Chem.* **7**, 538 (1969) [*Chem. Abstr.* **71**, 49743z (1969)]. Neuere Übersichten zur *ortho*-Metallierungsreaktion: K. Issleib, *Z. Chem.* **17**, 1 (1977); H. W. Gschwend und H. R. Rodriguez, *Org. React.* **26**, 1 (1979); P. Beak und V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **15**, 306 (1982).
- 18) Zu einer entfernten Analogie siehe: C. N. Sukenik, J. A. Bonapace, N. S. Mandal, P. Y. Lau, G. Wood und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 851 (1977); K. Dwarakanath und P. N. Prasad, ebenda **102**, 4254 (1980); D. Samori und L. Fiocco, ebenda **104**, 2634 (1982).
- 19) Vgl. hierzu auch: F. M. Stoyanovich, R. G. Karpenko, I. Gorushkina und Y. L. Gol'dfarb, *Tetrahedron* **28**, 5021 (1972).

- 20) *P. Schorigin*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1634 (1924); *G. Wittig* und *L. Löhmann*, Liebigs Ann. Chem. **550**, 260 (1942); *P. A. Crooks*, *R. H. B. Galt* und *Z. S. Matusiak*, Chem. Ind. (London) **1976**, 693; *K. Goda*, *R. Okazaki*, *K. Akiba* und *N. Inamoto*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 260 (1978); *G. Sturtz* und *B. Corbel*, C. R. Acad. Sci., Ser. C **276**, 1807 (1973).
- 21) *E. Negishi* und *A. R. Day*, J. Org. Chem. **30**, 43 (1965).
- 22) *F. A. Cotton* und *P. F. Stokely*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 294 (1970); *B. Rérat*, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 1392 (1969).
- 23) *R. Lenz*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1982.
- 24) *T. Graafland*, *W. C. Nieuwpoort* und *J. B. F. N. Engberts*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4490 (1981); *A. Laleh*, *R. Ranson* und *J. G. Tillett*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1980**, 610; *J. L. Kice*, Adv. Phys. Org. Chem. **17**, 65, 183 (1980); *T. Graafland*, *A. Wagenaar*, *A. J. Kriby* und *J. B. F. N. Engberts*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6981 (1979); *H. Kwart* und *K. King*, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur, S. 137, Springer, Berlin 1977.
- 25) *F. H. Westheimer*, Acc. Chem. Res. **1**, 70 (1968).
- 26) *R. S. Berry*, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960). Siehe auch *I. Ugi*, *D. Marquarding*, *K. Klusacek*, *P. Gillespie* und *F. Ramirez*, Acc. Chem. Res. **4**, 288 (1971).
- 27) *C. W. Perkins* und *J. C. Martin*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1377 (1983).
- 28) *Z. B. R. West*, *R. Lowe*, *H. F. Stewart* und *A. Wright*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 282 (1971); *A. Wright* und *R. West*, ebenda **96**, 3214 (1974).
- 29) *W. E. Truce*, *E. M. Kreider* und *W. W. Brand*, Org. React. **18**, 99 (1971).
- 30) *W. E. Truce*, *T. C. Klingler* und *W. W. Brand*, in The Organic Chemistry of Sulfur (Hrsg. S. Oae), S. 527, 568, Plenum Press, New York 1977.
- 31) *O. N. Witt* und *D. Uerményi*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 296 (1913); *J. Halberkann*, ebenda **54**, 1665, 1833 (1921); **55**, 3074 (1922). S. auch *H. J. Shine*, Aromatic Rearrangements, Monograph 6 in Reaction Mech. in Org. Chem., S. 263, Elsevier, Amsterdam 1967.
- 32) *A. Mustafa* und *M. I. Ali*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4593 (1955); *S. I. Burmistrov* und *L. S. Kar-pishchenko*, Zh. Org. Khim. **11**, 2230 (1975) [Chem. Abstr. **84**, 59346e (1976)].
- 33) *K. S. Burmistrov*, *N. V. Toropin*, *S. I. Burmistrov* und *S. V. Loban'*, Zh. Org. Khim. **17**, 2460 (1981) [Chem. Abstr. **96**, 85158n (1982)].
- 34) *F. W. Stacey*, *J. C. Sauer* und *B. C. McKusik*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 987 (1959).
- 35) *M. Z. A. Badr*, *M. M. Aly* und *A. M. Fahmy*, J. Org. Chem. **46**, 4784 (1981); *H. Nozaki*, *T. Okada*, *R. Noyori* und *M. Kawanisi*, Tetrahedron **22**, 2177 (1966).
- 36) *A. Graftieux* und *J. Gardent*, Tetrahedron Lett. **1972**, 3321; *W. E. Hertler*, J. Org. Chem. **39**, 3219 (1974).
- 37) S. auch: *D. Bellus*, Adv. Photochem. **8**, 109 (1971).
- 38) *O. N. Witt* und *G. Schmitt*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 2371 (1894).
- 39) *G. T. Morgan* und *F. P. Evens*, J. Chem. Soc. **115**, 1144 (1919).
- 40) *W. König* und *K. Köhler*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 986 (1921).
- 41) *D. Hellwinkel* und *H. Seifert*, Chem. Ber. **105**, 893 (1972); *J. A. Cade* und *A. Pilbeam*, J. Chem. Soc. **1964**, 119.
- 42) *F. Bell*, J. Chem. Soc. **1928**, 2774.
- 43) *H. Ohle*, *H. Friedeberg* und *G. Haseler*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 2317 (1936).
- 44) *N. Anand*, *G. N. Vyas* und *M. L. Dhar*, J. Sci. Ind. Res., Sect. B **12**, 352 (1953) [Chem. Abstr. **49**, 211a (1955)].
- 45) *D. I. Weisblat*, *B. J. Magerlein*, *A. R. Hanze*, *D. R. Myers* und *S. T. Rolfson*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3627 (1953).
- 46) *R. Otto*, J. Prakt. Chem. [2] **47**, 371 (1893).
- 47) *H. H. Hodgson* und *J. Walker*, J. Chem. Soc. **1934**, 181.
- 48) *L. C. Raiford* und *S. E. Hazlet*, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2172 (1935).
- 49) *J. W. Cook*, *R. M. Gaily* und *J. D. Loudon*, J. Chem. Soc. **1954**, 568.

[415/83]