

ZUR AUFKLÄRUNG DES UMLAGERUNGSMECHANISMUS VON NITROBENZOL-
SULFONAMIDOPYRIMIDINEN MIT HILFE DER INFRAROTSPEKTROSKOPIE

G. Malewski, Hg. Walther, H. Just und G. Hilgetag

Institut für Optik und Spektroskopie der DAW,

Abteilung Forschung des VEB Berlin-Chemie

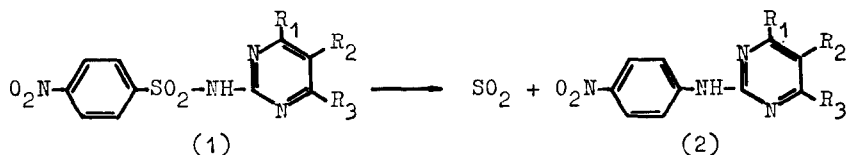
und

Institut für Organische Chemie der DAW

1199 Berlin-Adlershof, DDR

(Received in Germany 16 January 1969; received in UK for publication 12 February 1969)

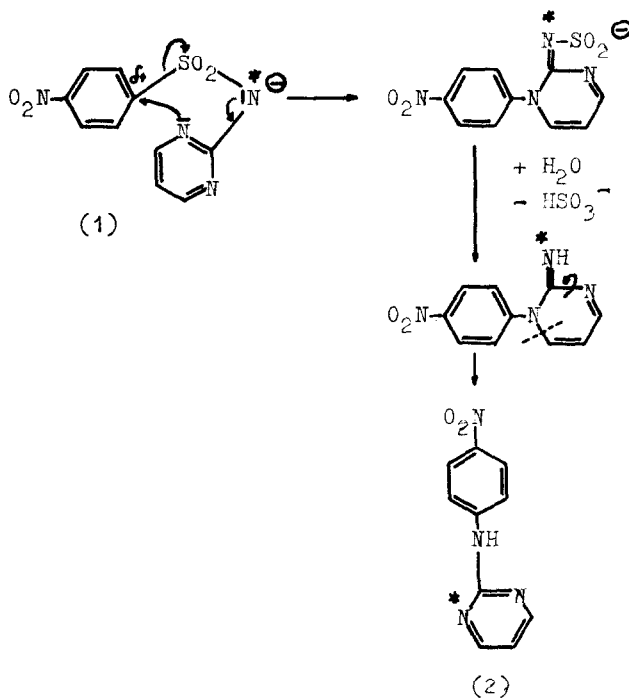
p-Nitrobenzolsulfonamide der Pyrimidinreihe (1) werden bei der Einwirkung starker Basen unter Eliminierung von Schwefeldioxid zu entsprechenden p-Nitrophenylaminopyrimidinen (2) umgelagert /1,2/:



Diese Umlagerung ist nicht auf die in 2-Stellung sulfonylierten Aminopyrimidine beschränkt. Sie erfolgt auch bei den 4-(p-Nitrobenzolsulfonamido)-pyrimidinen /3,4/, jedoch nicht bei den entsprechend in 5-Stellung substituierten Aminopyrimidinen /5/.

Die Ausbeute an p-Nitrophenylaminopyrimidinen ist stark von der Art und Stellung der übrigen Substituenten im Pyrimidinring abhängig.

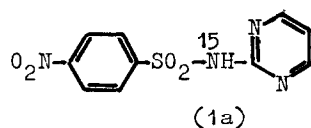
Über den Mechanismus der Umlagerung ist bisher wenig bekannt. Einige Nebenprodukte der Reaktion deuten darauf hin, daß die Umlagerung über einen Ringöffnungsmechanismus verläuft. In Erweiterung des von Backer und Wadman /6/ für Nitrobenzolsulfonylguanidine aufgeklärten Umlagerungsmechanismus wird für den Verlauf der Umlagerung das folgende Formelschema postuliert:



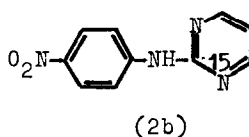
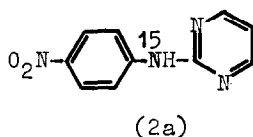
Danach vertauscht in der Endphase der Reaktion - im Sinne einer Dimroth-Umlagerung - der ursprüngliche Aminostickstoff mit einem Stickstoffatom des Pyrimidinringes seine Stellung.

Die Bestätigung des angenommenen Mechanismus gelang durch infrarotspektroskopische Untersuchungen unter Anwendung der ^{15}N -Isotopsubstitution.

Das im exocyclischen Stickstoff ^{15}N -markierte Sulfonamidopyrimidin (1a) wurde synthetisiert und durch Erhitzen mit 1 n Natronlauge umgelagert.



Für das aus der Umlagerung erhaltene 2-(p-Nitrophenyl)-aminopyrimidin kommen die beiden Strukturen (2a) und (2b) in Betracht:



Die Verbindungen (2a) und (2b) wurden als Vergleichssubstanzen synthetisiert /5/ und ihre IR-Spektren mit dem des Umlagerungsproduktes von (1a) verglichen.

Die Frequenzlage der NH-Valenzschwingungen - 3261 cm^{-1} (2a), 3274 cm^{-1} (2b) und 3274 cm^{-1} für das Umlagerungsprodukt von (1a) - aber auch weitere deutliche, durch die unterschiedliche

^{15}N -Isotopsubstitution bedingte Frequenzverschiebungen, sowie die Konturen der Banden im Bereich von $1700 - 900 \text{ cm}^{-1}$ zeigen die Identität des Umlagerungsproduktes mit dem endocyclisch ^{15}N -markierten Aminopyrimidin (2b) an.

Damit wurde der Nachweis erbracht, daß die Umlagerung unter Ringöffnung an der 1,6-Bindung und Recyclisierung nach erfolgter Drehung um die 2,3-Bindung gemäß dem angenommenen Mechanismus verläuft.

Eine ausführliche Veröffentlichung der chemischen und der spektroskopischen Untersuchungen an anderer Stelle ist vorgesehen.

Literatur

- /1/ H.E.Faith, J.Am.Chem.Soc. 74, 5799 (1952)
- /2/ R.Behnisch und R.Lorenz, Privatmitteilung (unveröffentlicht) in F.Mietzsch und R.Behnisch, Therapeutisch verwendbare Sulfonamid- und Sulfonverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1955, S. 28
- /3/ G.Malewski, Dissertation Math.-nat.Fakultät Univ.Jena 1960
- /4/ H.Dorn, G.Hilgetag und A.Rieche, Angew.Chem. 73, 560 (1961)
- /5/ Hg.Walther, Dissertation in Vorbereitung
- /6/ H.J.Backer und S.K.Wadman, Rec.trav.chim. 68, 595 (1949)