

ZUM MECHANISMUS DER SULFONAMID-AMINOSULFON-UMLAGERUNG.

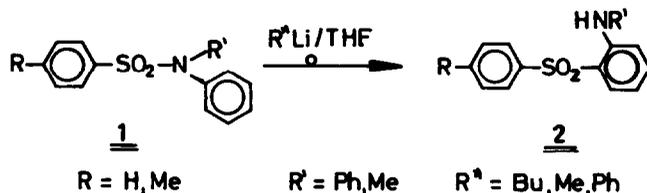
EIN EINFACHER WEG ZUM DIBENZO [b,f][1,4] THIAZEPIN-SYSTEM.

Dieter Hellwinkel und Martin Supp

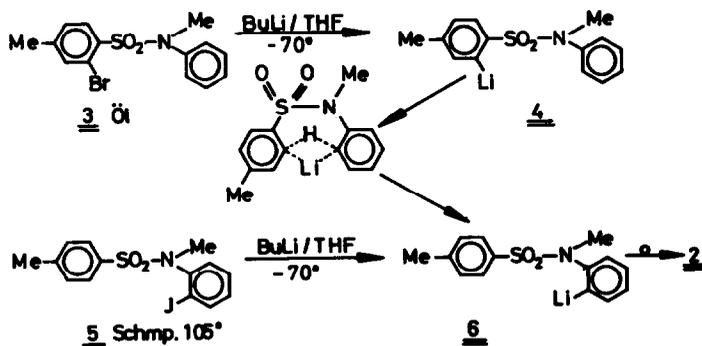
Organisch-Chemisches Institut der Universität, 69 Heidelberg 1.

(Received in Germany 10 March 1975; received in UK for publication 24 March 1975)

Wie wir kürzlich berichtet haben, lagern Arylsulfonamide des Typs 1 unter Einwirkung von Lithiumorganyle zu o-Amino-diarylsulfonen 2 um<sup>1)</sup>.

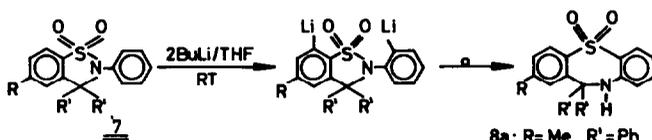


Die Umlagerung erfolgt nur bei voll substituiertem Stickstoff, der mindestens einen Phenylrest mit freier o-Position aufweist. So beobachtet man im Falle des N,N-Diphenyl-mesitylensulfonamids reduktive Spaltung<sup>2)</sup> in Mesitylensulfinsäure und Diphenylamin, eine auch bei den obigen Umlagerungen auftretende Nebenreaktion<sup>1)</sup>. Wie zu erwarten war<sup>3)</sup>, erfolgt mit einem Äquivalent R<sup>n</sup>Li die Primär-Metallierung der Derivate 1 bei -70°C ortho-ständig zur Sulfonylgruppe. Die entsprechenden Lithiumderivate 4 konnten über Deuterolyse massenspektrometrisch bzw. mittels <sup>1</sup>H-NMR nachgewiesen werden<sup>4)</sup>. Wurden an Stelle der Sulfonamide 1 deren o-Bromderivate (z.B. 3) mit BuLi behandelt, beobachtete man die gleiche Umlagerungsreaktion.



Die primär gebildeten, bei  $-70^{\circ}\text{C}$  stabilen Lithiumverbindungen 4 gehen erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur in die am Amid-Phenyl metallierten Derivate 6 über - wahrscheinlich in einer intramolekularen Ummetallierung -, die rasch weiter umlagern. Daß die Ummetallierung 4  $\rightarrow$  6 den langsamsten Schritt der Gesamtreaktion darstellt, folgt aus dem Befund der bereits bei  $-70^{\circ}\text{C}$  einsetzenden Umlagerung des unabhängig aus der Jodverbindung 5 hergestellten Lithiumderivates 6. Die Geschwindigkeit der Ummetallierung hängt markant vom anderen Substituenten am Stickstoff ab. Bei voll arylierten Produkten 1 ( $\text{R}' = \text{Ph}$ ) setzt die Ummetallierung und damit die Umlagerung (Farbvertiefung von gelb nach orange) bei etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  ein, bei 1 ( $\text{R} = \text{Me}$ ) erst oberhalb  $0^{\circ}\text{C}$ .

Um das Postulat einer intramolekularen Ummetallierung zu stützen stellten wir cyclische Sulfonamide vom Typ 7 her<sup>5)</sup>, bei denen dieser Reaktionsverlauf aus räumlichen Gründen unmöglich ist. Die Verbindungen 7 werden in THF von einem Äquivalent Butyllithium erwartungsgemäß leicht ortho-ständig zur Sulfonylgruppe metalliert, was wieder nach Deuterolyse  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch<sup>4)</sup> nachgewiesen werden konnte. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur trat auch bei tagelangem Stehen keine weitere Reaktion ein. Gibt man jedoch ein weiteres Äquivalent Butyllithium zu, so erhält man nach Hydrolyse in guten Ausbeuten die Dibenzo [b,f] [1,4] thiazepin-5,5-dioxide 8<sup>6)</sup>.

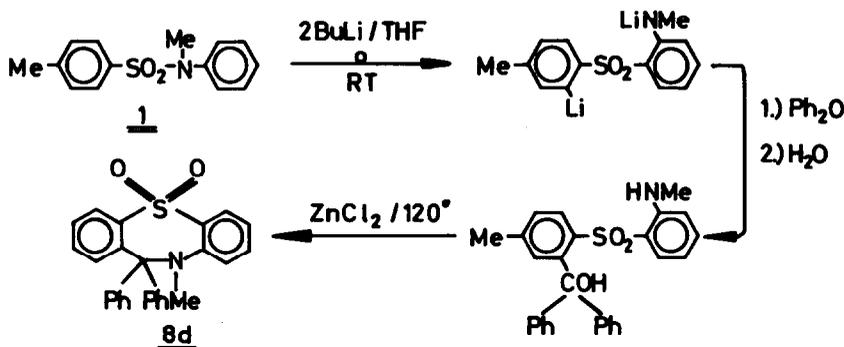


8a:  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  Schmp.  $248^{\circ}$

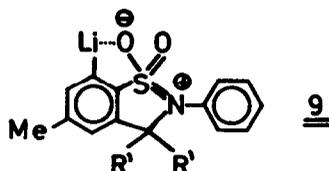
8b:  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$  Schmp.  $168^{\circ}$

8c:  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$  Schmp.  $172^{\circ}$

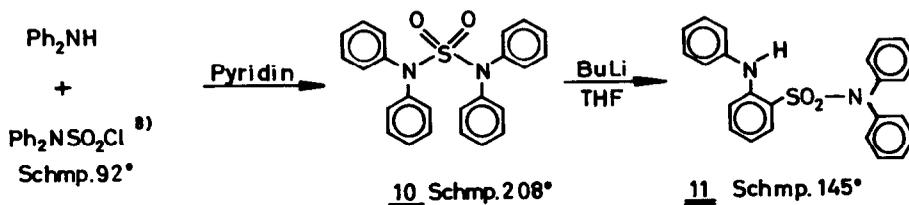
Die Struktur des N-Methylderivates von 8a konnte durch ein auf unabhängigem Wege synthetisiertes Vergleichspräparat gesichert werden<sup>7)</sup>.



Erstaunlich ist bei den Verbindungen 7 die leicht erfolgende Zweitmetallierung<sup>7)</sup> am Amid-Phenyl, das möglicherweise gemäß folgender Grenzstruktur 9 aktiviert ist.



Die direkte Metallierung eines durch einen Stickstoff von der Sulfonylgruppe getrennten Phenylrestes ist offensichtlich auch der auslösende Faktor bei der Umlagerung von Schwefelsäure-bis-diphenylamid (10) mit Butyllithium. Sowohl mit einem Äquivalent als auch mit großem Überschuß BuLi erhält man das gleiche Isomere 11, dessen IR-Spektrum eine NH-Streckschwingung bei 3350/cm und dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein austauschbares Proton (δ6,2 ppm) anzeigt. Auf Grund der Spektraldaten, der Elementaranalyse und der bisherigen Ergebnisse kann Struktur 11 als gesichert gelten.



Wir sind davon überzeugt, daß der neue Umlagerungstyp 1 → 2 bzw. 7 → 8 zahlreiche präparative Möglichkeiten eröffnet, vor allem im Hinblick auf die Verwendung von Amidn anderer Säuren<sup>9)</sup>.

## LITERATUR

- 1) D.Hellwinkel und M.Supp, *Angew.Chem.*, 86,273 (1974); *Angew.Chem.*, Internat. Edit. 13,270 (1974).
- 2) P.Wriede, *Sungchul Ji*, L.B.Gortler, A.Waring, A.Battisti, S.Banks und W.D.Closson, *J.Amer.Chem.Soc.*, 89,5311 (1967); W.D.Closson, *Sungchul Ji* und Sh.Schulenberg, *J.Amer.Chem.Soc.*, 92,654 (1970); T.Civigny und M. Larcheveque, *J.Organometal.Chem.*, 64,315 (1969).
- 3) J.M.Mallan und R.L.Bebb, *Chem.Rev.*, 69,693 (1969); D.W.Slocum und P.L. Gierer, *J.Org.Chem.*, 38,4189 (1973); V.N.Drozd und T.R.Saks, *Zh.Org.Khim.*, 9,2544 (1973).
- 4) Die der Sulfonylgruppe direkt benachbarten aromatischen Protonen weisen besonders niedrige Resonanzfrequenzen auf ( $\delta$  7.5 - 7.9 ppm) und sind daher eindeutig neben dem Multiplett der übrigen Aromatenwasserstoffe zu diagnostizieren.
- 5) H.Watanabe, R.L.Gay und C.R.Hauser, *J.Org.Chem.*, 33,900 (1968); H.Watanabe, Chung-Ling Mao, I.T.Barnish und C.R.Hauser, *J.Org.Chem.*, 34,919 (1969).
- 6) vgl. z.B.: I.Schmutz, F.Künzle, F.Hundziker und A.Burki, *Helv.Chim.Acta*, 48,336 (1965); L.R.Jaques, A.Rossi, E.Urech, H.J.Bein und K.Hoffmann, *Helv.Chim.Acta*, 42,1265 (1959).
- 7) Vgl. S.J.Shafer und W.D.Closson, *J.Org.Chem.*, im Druck; Prof.Closson hat uns dankenswerterweise davon unterrichtet, daß er unabhängig von uns bei Verbindungen des Typs 1 die gleiche Umlagerung aufgefunden hat.
- 8) vgl. M.Battegay und L.Deniville, *Comp.rend.*, 194,2216 (1932).
- 9) W.Dannecker und M.Fariborz, *Z.Naturforsch.*, B29, 575 (1974) haben in- zwischen den gleichen Umlagerungstyp für arylsubstituierte Harnstoffe beschrieben.