

ELEKTROPHILE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN VON SULFONYLTRIAZENEN MIT BENZOL ¹⁾

Richard K r e h e r und Reinhard H a l p a a p

Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt

D-6100 Darmstadt, Petersenstraße 22, Germany

(Received in Germany 27 June 1977; received in UK for publication 12 July 1977)

N_2 -Eliminierungsreaktionen ³⁾, die durch Elektrophile ⁴⁻⁶⁾ [Protonen- und Lewis-Säuren, Triäthylloxonium- und Nitrosyl-tetrafluoroborat] ausgelöst werden, ermöglichen einen Zugang zu reaktiven Onium- und Enium-Zwischenstufen ^{7,8)}. Die experimentellen Resultate garantieren bisher keine eindeutige Prognose über das Verhalten von Sulfonyltriazenen (1) bzw. (2) mit einem präformierten N_2 -Molekül nach elektrophiler Aktivierung mit Lewis-Säuren. Die Zerfallsrichtung - Bildung von C-Diazonium-Ionen (4) oder N- bzw. S-Diazonium-Ionen (6) bzw. (8) - dürfte durch die Triazenstruktur und die Komplexierungsstelle bestimmt werden; die tautomeren NH-Sulfonyltriazene (1a) und (1b) wurden deshalb durch eine N-Methylgruppe fixiert.

Tabelle 1. 1,3-Aryl-p-toluolsulfonyl-triazene (1) und (2): Die Darstellung der Sulfonyltriazene (1) und (2a) erfolgt durch Umsetzung von Phenyldiazoniumchlorid mit dem entsprechenden Sulfonsäureamid. Durch Methylierung des NH-Sulfonyltriazens (1) mit Dimethylsulfat ist das N-Methyl-Isomere (2b) zugänglich. Reaktionsführung und Aufarbeitung nach Dutt et al. ⁹⁾ müssen modifiziert werden, um kristalline Verbindungen zu erhalten. Die analytischen und spektroskopischen Befunde stimmen mit der Triazenstruktur überein. Die Molmasse kann massenspektrometrisch durch Feld-Ionisation ermittelt werden, während bei Elektronenstoß-Ionisation nur Fragment-Ionen auftreten.

(1, R = H): Schmp. 86-87 °C (Zers.).- Ber./Gef. C 56.71/56.86, H 4.76/4.88, N 15.26/15.09.- IR (KBr): 3200 (NH), 1370 und 1345 (SO₂), 1175 und 1170 (SO₂) cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.8 (s, 1H, NH), 7.54 und 7.62 (m, 3H, CH₃).

(2a, R = CH₃): Schmp. 60-61 °C (Zers.).- Ber./Gef. C 58.11/57.80, H 5.23/5.21, N 14.52/14.43.- IR (KBr): 1370 (SO₂), 1170 (SO₂) cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.65 (s, 3H, NCH₃), 7.65 (s, 3H, CH₃).- UV (Methanol): λ_{max} = 222 (logε = 4.31), 227 (4.28), 236 (4.03), 284 (4.15), 323 nm (3.69). - (2b, R = CH₃): Schmp. 117-118 °C (Zers.).- Ber./Gef. C 58.11/58.14, H 5.23/5.18, N 14.52/14.42.- IR (KBr): 1335 (SO₂), 1160 (SO₂) cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.40 (s, 3H, NCH₃), 7.58 (s, 3H, CH₃).- UV (Methanol): λ_{max} = 224 (logε = 4.23), 275 (3.97), 301 nm (4.14).

Für das Sulfonyltriazin (2a) mit einer fixierten Sulfonamid-Gruppierung ist die Heterolyse der polarisierten N,N-Bindung nach (r_1) und die intermediäre Bildung von Phenyl diazonium-Ionen (4) typisch, während als komplementäres Reaktionsprodukt N-Methyl-p-toluolsulfonamid (3, R = Methyl) isolierbar ist. In einem Folgeprozeß entsteht aus den C-Diazonium-Ionen (4) durch Arylierung des Benzols hauptsächlich Biphenyl (9). In der gleichen Weise bildet das Sulfonyltriazin (2a) mit Toluol, m- und p-Xylol, Mesitylen und Thiophen substituierte Biphenyle mit Ausbeuten bis zu 50 % d. Theorie.

Das Sulfonyltriazin (2b) mit einer blockierten Arylamin-Gruppierung reagiert weniger übersichtlich und liefert vorwiegend 4-Methylamino-biphenyl (11). Der Substitutionsreaktion mit Benzol muß eine Heterolyse der polarisierten N,S-Bindung nach (r_2) vorausgehen, wobei die Abspaltung von Sulfinsäure (5) und Stickstoff anscheinend von einer konsekutiven Phenylierung der benzoiden p-Position begleitet wird. Unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid bildet die p-Toluolsulfinsäure (5) vermutlich durch Disproportionierung^{10,11} den Thiolsulfonsäureester (12).

p-Substitution eines benzoiden Systems wird unter ähnlichen Bedingungen beim N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-2-tetrazin beobachtet. Bei der Umsetzung mit Aluminiumchlorid in Benzol wird N-Methylanilin und Stickstoff abgespalten und durch C-Substitution 4-Methylamino-biphenyl (Ausb. ~ 1 %) gebildet. Mit Trifluormethansulfonsäure anstelle von Aluminiumchlorid steigt einerseits die Ausbeute an diesem Substitutionsprodukt an, während andererseits mit überraschend guten Ausbeuten das O-Triflat des 4-Methylamino-phenols gebildet wird. Dieses p-Substitutionsprodukt (Ausb. 80 % d.Th.) entsteht aus dem Δ^2 -Tetrazin praktisch ausschließlich, wenn man die Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure in Dichlormethan durchführt. Nach diesen Befunden sind anscheinend N-Diazonium-Ionen (6) zu Substitutionsreaktionen in p-Stellung mit Nucleophilen befähigt.

In einer Nebenreaktion entstehen aus dem Sulfonyltriazin (2b) durch Heterolyse der polarisierten N,N-Bindung nach (r_3) anscheinend Sulfonyldiazonium-Ionen (8). In diese Richtung weist die Isolierung von p-Toluolsulfonylchlorid (Ausb. 8 %) und von 4-Methyldiphenylsulfon (Ausb. 1 %). Die weiteren Umwandlungsprodukte lassen keine Rückschlüsse auf die Fragmentierungsrichtung des Sulfonyltriazins (2b) zu. Die Entstehung von N-[p-Toluolsulfonyl]-N-methylanilin (Ausb. 4 %) durch N_2 -Abspaltung kann über verschiedene Reaktionswege erklärt werden.

Das tautomere NH-Sulfonyltriazin (1) reagiert analog dem N-Methyl-Isomeren (2a) mit einer fixierten Sulfonamid-Gruppierung. Bei der Umsetzung mit Benzol unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid dominiert die Heterolyse der polarisierten N,N-Bindung nach (r_1), sodaß als korrespondierende Hauptkomponenten Biphenyl (9) und p-Toluolsulfonamid (3, R = H) entstehen. Ein ähnliches Verhalten ist von 3-Acyl- und 3-Alkoxy-carbonyl-1-aryl-triazinen⁸ bekannt, die gleichfalls elektrophile Arylierungsreaktionen mit Benzol eingehen.

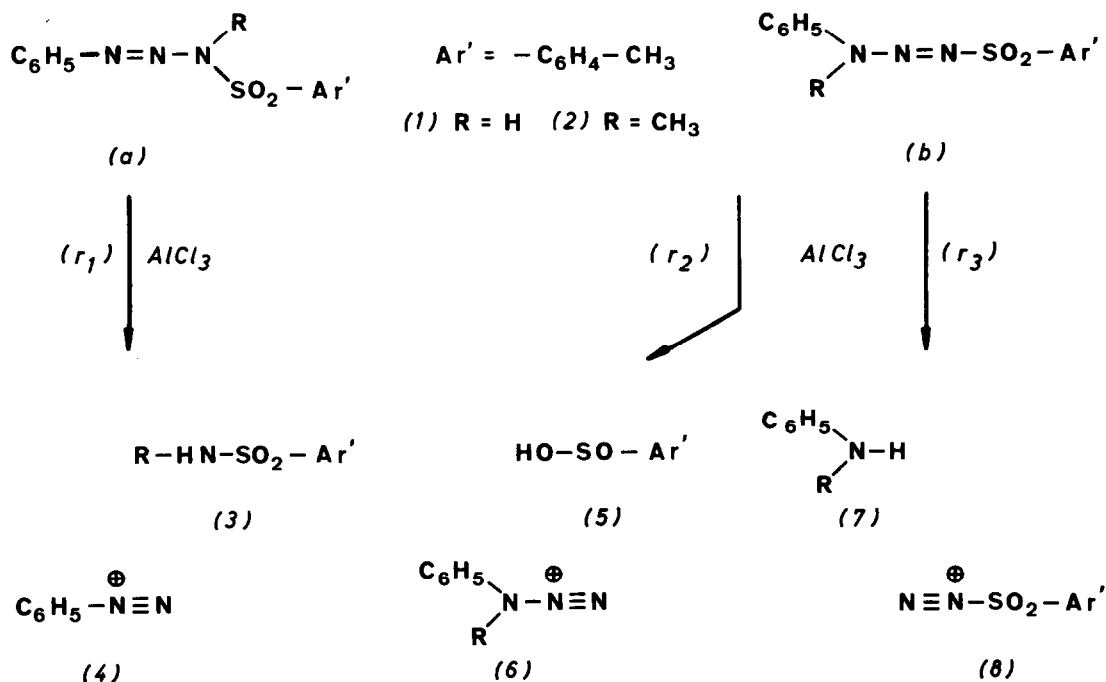


Tabelle 2. Reaktionsprodukte der Umsetzung von 1,3-Aryl-p-toluolsulfonyl-triazenen (1) und (2) mit Aluminiumchlorid in Benzol (20 °C/30-48 h).— Die N₂-Entwicklung wird volumetrisch kontrolliert bis ein Sättigungswert erreicht ist. Nach der Hydrolyse werden die Reaktionsprodukte durch Extraktion und Chromatographie getrennt und durch spektroskopische Methoden identifiziert.

Triazen	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ (9)	$\text{R}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Ar}'$ (3)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ (10)
(<u>1</u> , R = H) (<u>2a</u> , R = CH ₃)	47 % 36 - 43 %	88 % 58 - 79 %	1 % Terphenyle
Triazen	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{R}$ (11)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NR}-\text{SO}_2-\text{Ar}'$ $\text{R}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{Ar}'$	$\text{Ar}'-\text{SO}_2-\text{S}-\text{Ar}'$ (12)
(<u>2b</u> , R = CH ₃)	57 - 61 %	3 - 4 % 3 - 4 %	60 %

Die experimentellen Ergebnisse ermöglichen einerseits Folgerungen über das regio-spezifische Verhalten der ambifunktionellen Sulfonyltriazene und tragen andererseits zur Klärung elektrophiler Reaktionen von Arylsulfonylaziden mit benzoiden Verbindungen bei ^{7e,12,13}). Unter ähnlichen Bedingungen werden durch Aluminiumchlorid "Sulfonierungs- und Aminierungsreaktionen" mit aromatischen Kohlenwasserstoffen induziert. Als gemeinsame Zwischenstufe sind für beide Umwandlungen 3-Arylsulfonyl-1-aryl-triazene (1) in betracht zu ziehen, die aus den komplexierten Sulfonylaziden durch S_E-Reaktion mit den benzoiden Reaktionspartnern entstehen sollten. Dieser an sich plausible Reaktionsweg ^{7e)} wird durch die vorliegenden Ergebnisse eindeutig ausgeschlossen, da einerseits bei der "Azid-Reaktion" die relevante Bildung von Biphenyl nicht nachweisbar ist und andererseits bei der "Triazen-Reaktion" keine primären aromatischen Amine entstehen.

Das exemplarische Studium der bislang wenig erforschten Sulfonyltriazene kann durch systematische Untersuchungen ergänzt werden, nachdem für diese Stoffklasse ein allgemein anwendbares Syntheseverfahren gefunden wurde ¹⁴⁾.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- 1) N₂-Eliminierungen unter dem Einfluß von Elektrophilen; 10.Mitteilung.- 9.Mitteilung ²⁾.
- 2) R. Kreher u. U. Bergmann, Tetrahedron Lett. 1976, 4259.
- 3) W. Kirmse, Angew. Chem. 88, 273 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. 15, 251 (1976); Übersicht: Stickstoff als Abgangsgruppe.
- 4) R. Kreher u. G. Jäger, Angew. Chem. 77, 730 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. 4, 706 (1965).
- 5) R. Kreher, H. Hennige u. M. Schmidt, Angew. Chem. 83, 915 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. 10, 841 (1971).
- 6) R. Kreher, Angew. Chem. 85, 1061 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. 12, 1022 (1973).
- 7) R. Kreher u. G. Jäger, a) 1.Mitt.: Z.Naturforsch. 19 b, 657 (1964) bis e) 5.Mitt.: Z.Naturforsch. 31 b, 126 (1976).
- 8) R. Kreher u. K. Goth, Z.Naturforsch. 31 b, 131 (1976) u. Z.Naturforsch. 31 b, 217 (1976).
- 9) P.K. Dutt, H.R. Whitehead u. A. Wormall, J. Chem. Soc. 119, 2088 (1921); A. Key u. P.K. Dutt, J. Chem. Soc. 1928, 2035.
- 10) H. Bredereck, A. Wagner, H. Beck u. R.J. Klein, Chem. Ber. 93, 2736 (1960); vgl. Anmerkung ¹⁾.
- 11) J.L. Kice, G. Guaraldi u. C.G. Venier, J. Org. Chem. 31, 3561 (1966); vgl. Literatur-Hinweise ²⁻⁴⁾.
- 12) G.S. Sidhu, G. Thyagarajan u. U.T. Bhalerao, Chem. Ind. 1966, 1301.
- 13) A.F.M. Fahmy u. H. Abdel-Fadel, Indian. J. Chem. 11, 440 (1973).
- 14) E. Stöldt, Dissertation, TH Darmstadt 1977.