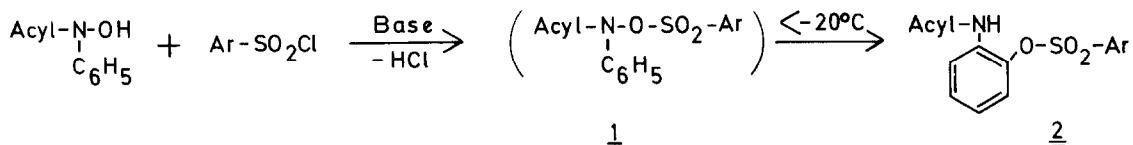


ZUR THERMISCHEN UMLAGERUNG VON O-ARYLSULFONYL-N-PHENYLHYDROXYLAMINEN

D. Gutschke, A. Heesing* und U. Heuschkel
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 Orleans-Ring 23, D-4400 Münster

Im Gegensatz zu Literaturangaben ¹⁾ sind Verbindungen des Typs 1 thermisch instabil. Bei ihrer aromatischen Umlagerung (zu 2) reagieren über einen polaren, sechsgliedrigen Übergangszustand nur die Sulfonylsauerstoffe mit der ortho-Stellung; die intermediäre Bildung eines Nitrenium-Ions ist durch den N-Tosylrest erschwert.

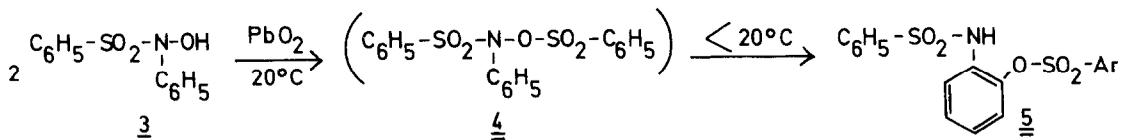
Bei zahlreichen Untersuchungen zur aromatischen Umlagerung von N-Acyl-O-arylsulfonyl-N-phenylhydroxylaminen (1) in 2-Acylaminophenole (2) gelang es bei der Acylierung der Benzhydroxamsäuren nie, die Ausgangsverbindungen 1 zu isolieren (z.B. Lit. ^{2,3}).



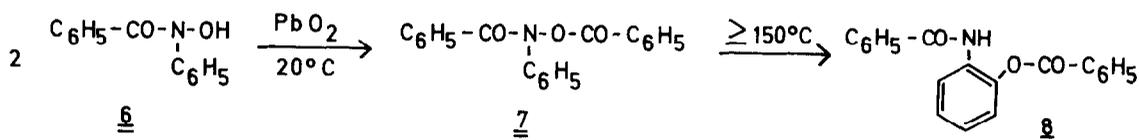
Birchall und Glidewell teilten jetzt mit ¹⁾, daß sie bei der Oxidation von N-Arylsulfonyl-N-phenylhydroxylaminen (z.B. 3) in neutralem Medium Verbindungen wie 4 als thermisch stabile Stoffe isolieren konnten.

Wir haben zwei typische Oxidationen nachgearbeitet.

Bei dem Oxidationsprodukt von 3 handelt es sich nicht wie beschrieben ¹⁾ um 4, sondern um dessen Umlagerungsprodukt 5. Dies zeigten der Vergleich mit der authentischen Substanz ⁴⁾, die NH-Bande im IR-Spektrum sowie das (im Bereich der aromatischen C-Atome) jetzt vollständig aufgelöste ¹³C-NMR-Spektrum.



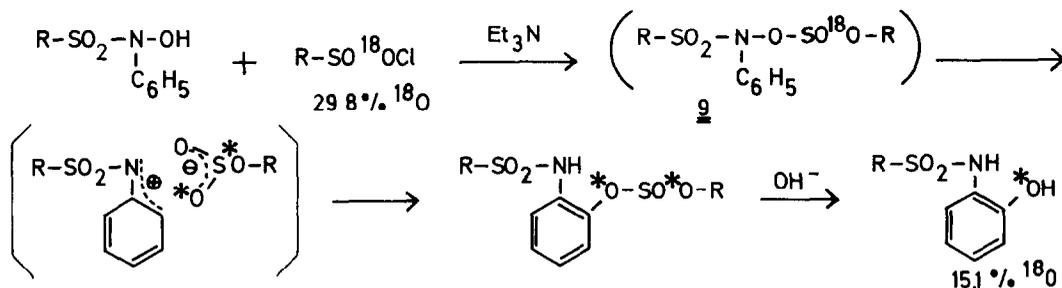
Andererseits konnten wir bestätigen, daß die Oxidation des N-Benzoyl-Derivates 6 bei 20°C zum N,O-Dibenzoyl-N-phenylhydroxylamin 7 ⁵⁾ und nicht zu seinem Umlagerungsprodukt 8 ⁶⁾ führt. Dies entspricht der bekannten ⁵⁾ thermischen Stabilität von 7.



In Analogie zur Oxidation von 6 (und der von N,N-Diarylsulfonyl-hydroxylaminen ⁷⁾) wird auch aus 7 zunächst ein N,N,O-trisubstituiertes Hydroxylamin 4 entstehen, das sich aber sofort thermisch in 5 umlagert.

Bei der homologen Verbindung 9 fanden wir ⁸⁾, daß die N-Tosylgruppe die Ausbildung eines "freien" ⁹⁾ Nitrenium-Ions bei der Umlagerung erschwert. So erfolgt bei der Reaktion in Methanol keine Methoxylierung der p-Stellung, die in Phenylnitrenium-Ionen stark positiviert ist, wie wir beim N-Benzoyl-Derivat gezeigt haben ³⁾. Zudem tritt bei der Umsetzung mit [¹⁸O₁]Tosylchlorid nur Sulfonylsauerstoff in die o-Stellung des Anilinringes ein.

In Analogie zu früheren Befunden ³⁾ deuten wir dies als einen polaren Mechanismus, bei dem Spaltung der N-O- und Bildung der C-O-Bindung so schnell aufeinander folgen, daß ein polarer, sechsgliedriger Übergangszustand (vergl. Lit. ¹⁰⁾) durchlaufen wird.



R = p-Tolyl; *O: Hälfte der ¹⁸O-Indizierung

Literatur

- 1.) J.D. Birchall und C. Glidewell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 604.
- 2.) G.T. Tissue, W. Grassmann und W. Lwowski, Tetrahedron 24, 999 (1968);
K. Ogino, S. Kozuka und S. Oae, Tetrahedron Lett. 1969, 3559; P.G. Gassman und G.A. Campbell, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1971, 1437.
- 3.) D. Gutschke und A. Heesing, Chem. Ber. 106, 2379 (1973).
- 4.) C.B. Pollard und L.H. Amundsen, J. Am. Chem. Soc. 57, 357 (1935).
- 5.) L. Horner und H. Steppan, Liebigs Ann. Chem. 606, 24 (1957).
- 6.) M. Bergmann, R. Ulpts und F. Camacho, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 2796 (1922).
- 7.) J.D. Birchall und C. Glidewell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 10.
- 8.) D. Gutschke, Dissertation Münster 1975.
- 9.) P.G. Gassman, Acc. Chem. Res. 3, 26 (1970).
- 10.) S. Oae und T. Sakurai, Tetrahedron 32, 2289 (1976).

(Received in Germany 15 January 1979)