

AZA-ENAMINE—II¹

REAKTIONEN VON BENZALDEHYD-N,N-TETRAMETHYLEN-HYDRAZONEN MIT SULFONYLISOCYANATEN

R. BREHME

Forschungsabteilung des VEB Berlin-Chemie, Berlin-Adlershof

und

H. E. NIKOLAJEWSKI

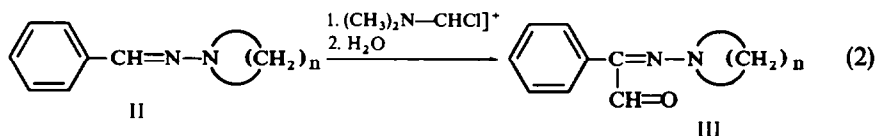
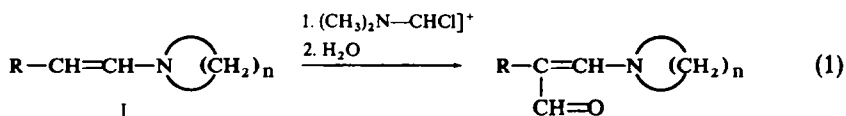
Sektion Chemie der Humboldt-Universität Berlin

(Received in Germany 26 August 1968; Received in the UK for publication 13 September 1968)

Abstract—The attack of electrophilic reagents on the azomethine-carbon of hydrazones has been explained by their aza-analogous enamine-structure. According to this interpretation the electrophilic substitution of enamines with isocyanates has been employed successfully on benzaldehyde-N,N-tetramethylenehydrazones II. These hydrazones react with sulfonylisocyanates IV, to give phenylglyoxylic-acid-aryl-sulfonylamide-N,N-tetramethylenehydrazones V. The structure of compounds V has been determined by physical and chemical methods.

EINLEITUNG

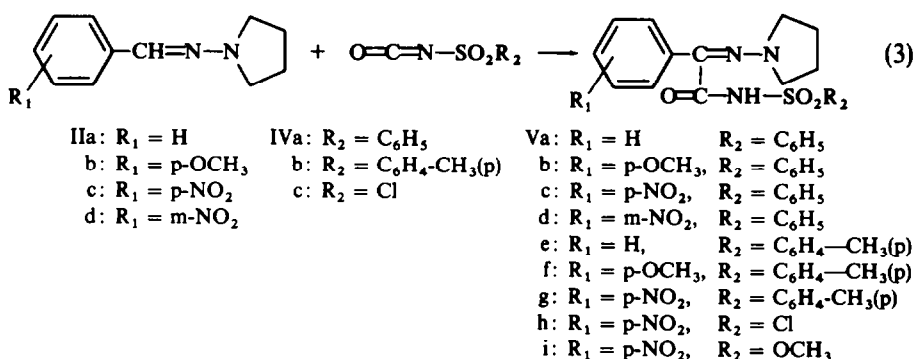
ALDEHYDHYDRAZONE vom Typ II lassen sich als aza-analoge Enamine (Aza-enamine) auffassen, wie der Strukturvergleich mit den Enaminen I zeigt. Diese Analogie hat uns veranlasst, electrophile Substitutionsreaktionen an Enaminen auf Aldehydhydrazone zu übertragen. In der I. Mitteilung¹ haben wir zeigen können, dass die Vilsmeier-Formylierung von Enaminen,² Gleich. (1), auch an Benzaldehyd-N,N-tetramethylenhydrazonen durchgeführt werden kann, Gleich. (2). Dabei bildeten sich in sehr guten Ausbeuten 1-Phenylglyoxal-N,N-tetramethylenhydrazone (III).



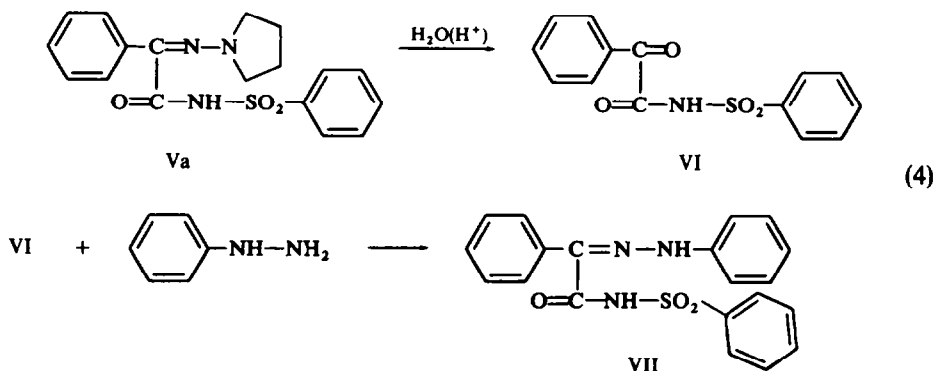
Andere elektrophile Substitutionen an Hydrazonen zum Beispiel ihre Bromierung, Nitrosierung und ihre Reaktionen mit Aryldiazoniumsalzen³ können unserer Meinung nach ebenfalls mit dem Aza-enamin-Charakter der Hydrazone erklärt werden. Es ist bei den angeführten Beispielen bemerkenswert, dass das Carbonylkohlenstoffatom von Aldehyden, das überwiegend nucleophile Reaktionen eingeht,

durch Überführung der Aldehyde in die entsprechenden Hydrazone elektrophilen Angriffen zugänglich gemacht werden kann. Auf die allgemeine präparative Bedeutung dieses Sachverhaltes vor allem in Hinsicht auf eine C—C-Knüpfung ist von Corey⁴ nachdrücklich hingewiesen worden. Er beschriftet jedoch bei der Lösung dieser Problematik einen anderen Weg.

Reaktionen von Benzaldehyd-N,N-tetramethylenhydrazonen mit Sulfonylisocyanaten. Im folgenden haben wir die Substitution von Benzaldehyd-N,N-tetramethylenhydrazonen IIa–d mit Isocyanaten untersucht. Dabei wurde gefunden, dass sie sich mit den Arylsulfonylisocyanaten IVa und b glatt zu den Phenylglyoxylsäure-arylsulfonylamid-N,N-tetramethylenhydrazonen Va–g umsetzen, Gleich. (3). Ebenso reagierte Chlorsulfonylisocyanat (IVc) mit dem Hydrazon IIc zu der Verbindung Vh, die durch Kochen mit Methanol in den gut kristallisierenden Ester Vi überführt werden konnte.

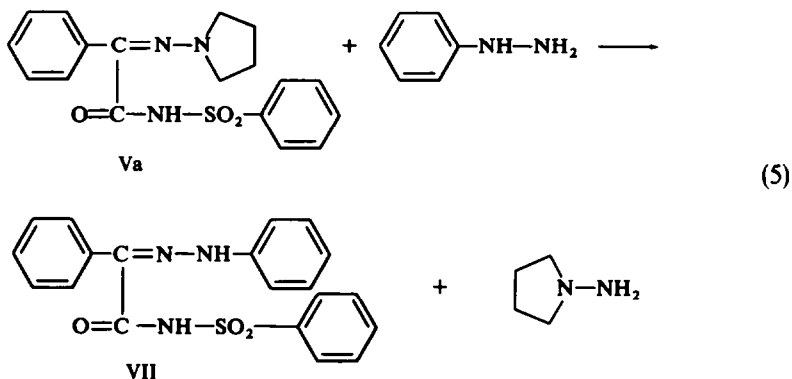


Der Versuch, die Benzaldehyd-N,N-tetramethylenhydrazone IIa–d auch mit Phenyl- bzw. Benzoylisocyanaten umzusetzen, verlief dagegen erfolglos, obwohl Enamine mit diesen Reagentien noch glatt reagieren.⁵ Dieses Ergebnis deutet an, dass die Verbindungen vom Typ II eine geringere Reaktivität gegenüber Elektrophilen besitzen als Enamine und in diesem Verhalten mehr den Enoläthern ähneln, die nach Untersuchungen von F. Effenberger und R. Gleiter⁶ ebenfalls nur mit den besonders reaktionsfreudigen Arylsulfonyl- bzw. Chlorsulfonylisocyanaten zur Umsetzung gebracht werden konnten.



Strukturbeweis der Verbindungen V. Die Struktur der Verbindungen V wurde am Beispiel des Phenylglyoxylsäure-arylsulfonylamid-N,N-tetramethylenhydrazons (Va) sichergestellt. Dazu wurde Va durch saure Hydrolyse in VI überführt. Dessen Umsetzung mit Phenylhydrazin ergab das Phenylhydrazon VII, Gleich. (4).

Das Hydrazon VII bildete sich auch direkt bei der Umsetzung von Va mit Phenylhydrazin unter Abspaltung des Tetramethylenhydrazins, Gleich. (5).



Die Verbindungen VI und VII erwiesen sich mit den von Burmistrov⁷ auf anderem Wege hergestellten Substanzen als identisch. Weiterhin zeigten die IR-Spektren der Verbindungen V die charakteristischen NH-Banden⁶ im Bereich von 3200–3290/cm.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arylsulfonylisocyanate IVa und b wurden aus Arylsulfonamiden und Oxalylchlorid,⁸ das Chlorsulfonylisocyanat (IVc) nach der Methode von Gra⁹ synthetisiert. Die Benzaldehyd-N,N-tetramethylenhydrazone IIa–d wurden in Anlehnung an die Vorschrift von Gösl und Meuwesen¹⁰ dargestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phenylglyoxylsäure-arylsulfonylamid-N,N-tetramethylenhydrazone Va–g. 0·0025 Mol der IIa–d und 0·003 Mol der IVa und b wurden in 2 ml trockenem Benzol unter Rühren 2 Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösungen in der Regel stark verfärbten. In einigen Fällen kristallisierten die Reaktionsprodukte nach mehrstündigem Stehen der Lösungen bei Raumtemperatur aus (Va, e, f). In den anderen Fällen wurde das Benzol im Vakuum entfernt, und das zurückgebliebene Harz durch Behandlung mit Essigester (Vb, d, g) bzw. Eisessig oder Methanol (Vc) zur Kristallisation gebracht. Die Substanzen wurden abgesaugt, mit wenig des bereits verwendeten Lösungsmittels gewaschen und umkristallisiert.

p-Nitrophenylglyoxylsäure-chlorsulfonylamid-N,N-tetramethylenhydrazon (Vh). Verbindung IIc (1·1 g; 0·005 Mol) wurde in 4 ml trockenem Benzol suspendiert, und IVc (0·78 g; 0·0055 Mol) in 2 ml Benzol zuge tropft. Dabei stieg die Temperatur von 20 auf 35°, wobei eine klare Lösung entstand. Das sich bald darauf abscheidende Öl erstarrte leicht. Nach kurzem Erwärmen auf 60–70° wurde das Benzol abgessogen, die feste Masse gut mit Benzol gewaschen und scharf getrocknet, um nicht verbrauchte IVc zu entfernen. Das Produkt liess sich nicht umkristallisieren und wurde deshalb ohne weitere Charakterisierung mit Methanol umgesetzt.

p-Nitrophenylglyoxylsäure-methoxysulfonylamid-N,N-tetramethylenhydrazon (Vi). Die nicht gereinigte Verbindung Vh wurde in 10 ml Methanol 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus, Ausbeute: 0·5 g (28% d. Th. bezogen auf IIc); Schmp. 135–140° (Methanol) gelbe Stäbchen, (C₁₃H₁₆N₄O₆S (356·4) Ber: C, 43·81; H, 4·53; N, 15·72; S, 9·00. Gef: C, 44·23; H, 4·17; N, 15·77; S, 9·22%).

Phenylglyoxylsäure-phenylsulfonylamid (VI). Verbindung Va (0·357 g; 0·001 Mol) wurde in 2 ml Alkohol und 0·5 ml konz. Salzsäure aufgeschlämmt, und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

TABELLE I. ZUSAMMENSTELLUNG DER VERBINDUNGEN Va-g

Subst.	Ausb. %d.Th.	Schmp. °C Kristallform	Summenformel (Mol. Gew.)	Analysen			
				%C	%H	%N	%S
Va	72	182-185 (Essigester) farblose Prismen	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃ S (357.4)	Ber. 60.49 Gef. 60.55	5.36 5.28	11.76 11.94	8.98 9.10
Vb	44	180-182 (Essigester) farblose Prismen	C ₁₉ H ₂₁ N ₃ O ₄ S (387.4)	Ber. 58.90 Gef. 59.01	5.47 5.29	10.85 11.02	8.28 8.42
Vc	75	222-226 (Zers.) (Methanol) gelbe Stäbchen	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₅ S (402.4)	Ber. 53.72 Gef. 53.99	4.51 4.38	13.92 13.64	7.97 8.07
Vd	80	199-204 (<i>i</i> -Propanol) hellbraune Nadeln	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₅ S (402.4)	Ber. 53.72 Gef. 54.25	4.51 4.55	13.92 14.47	7.97 7.97
Ve	80	208-214 (Essigester) farblose Prismen	C ₁₉ H ₂₁ N ₃ O ₃ S (371.4)	Ber. 61.44 Gef. 61.61	5.70 5.53	11.32 11.73	8.63 8.68
Vf	70	217-220 (Essigester) farblose Prismen	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₄ S (401.5)	Ber. 59.82 Gef. 59.63	5.77 5.35	10.47 10.63	7.99 7.99
Vg	35	201-207 (Zers.) (Essigester) gelbe Prismen	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₅ S (416.4)	Ber. 54.80 Gef. 54.61	4.85 4.84	13.46 13.83	7.70 7.69

Dabei bildete sich eine Suspension verfilzter Nadelchen, Ausbeute: 0.23 g (80% d. Th.); Schmp. 158–161° (Benzol) (Lit. 160.5–161°⁷), farblose Stäbchen. (C₁₄H₁₁NO₄S (289.3) Ber: C, 58.15; H, 3.81; N, 4.85; S, 11.09. Gef: C, 58.55; H, 3.85; N, 5.39; S, 11.12%).

Phenylglyoxylsäure-phenylsulfonylamid-phenylhydrazon (VII). Die Verbindung VII wurde durch Erhitzen der Verbindungen Va oder VI mit Phenylhydrazin in Eisessig bzw. verdünnter Salzsäure erhalten, Schmp. 195–203° (Benzol) (Lit. 198–199°⁷), gelbe Stäbchen. (C₂₀H₁₇N₃O₃S (379.4) Ber: C, 63.32; H, 4.52; N, 11.08; S, 8.45. Gef: C, 63.73; H, 4.17; N, 11.38; S, 8.29%).

LITERATUR

- ¹ I. Mitteil.: R. Brehme und H. E. Nikolajewski, *Z. Chem.* **8**, 226 (1968).
- ² W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **77**, 380 (1965).
- ³ *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl) 4. Aufl., Bd. X/2, S. 685. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1967).
- ⁴ E. J. Corey und D. Seebach, *Angew. Chem.* **77**, 1134 (1965); *Angew. Chem. (Intern. Ed. Engl.)* **4**, 1075 (1965); vgl. auch D. Seebach, N. R. Jones und E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **33**, 300 (1968).
- ⁵ G. A. Berchtold, *Ibid.* **26**, 3043 (1961); S. Hünig, K. Hübner und E. Benzing, *Chem. Ber.* **95**, 926 (1962); G. Opitz und J. Koch, *Angew. Chem.* **75**, 167 (1963); *Angew. Chem. (Internat. Edit.)* **2**, 152 (1963).
- ⁶ F. Effenberger und R. Gleiter, *Chem. Ber.* **97**, 1576 (1964).
- ⁷ S. I. Burmistrov und V. L. Dubina, *Zh. Otschei Khim.* (J. Allg. Chem.) **34**, (6) 1976 (1964); *Chem. Abstr.* **61**, 8221 b (1964).
- ⁸ J. E. Franz und C. Osuch, *J. Org. Chem.* **29**, 2592 (1964).
- ⁹ R. Graf, *Org. Syntheses* **46**, 23 (1966).
- ¹⁰ R. Gösl und A. Meuwesen, *Chem. Ber.* **92**, 2521 (1959).