

Wie aus den angegebenen Beispielen folgt, sind die Reaktionen der Elektronen vom kinetischen Standpunkt aus besser untersucht als die irgendeines anderen reaktionsfähigen Teilchens. Trotzdem ist man aber weit davon entfernt, die vielseitigen Reaktionen der Elektronen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt deuten zu können. Es ist aber zu hoffen, daß die Auswertung der kinetischen Untersuchungen, erweitert durch Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln, zu

einem tieferen Verständnis über den Zusammenhang zwischen Aufbau oder Elektronenverteilung der Moleküle und ihrer chemischen Reaktivität führen wird.

Ich danke Prof. Dr. E. W. Becker, Dr. K. W. Böddeker, Dr. R. W. Kessler, Dipl.-Phys. G. Eisenbeiss und Dozent Dr. D. Schulte-Frohlinde für vielseitige Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Eingegangen am 23. November 1967 [A 618]

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie VI [**]

Umsetzungen mit *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid

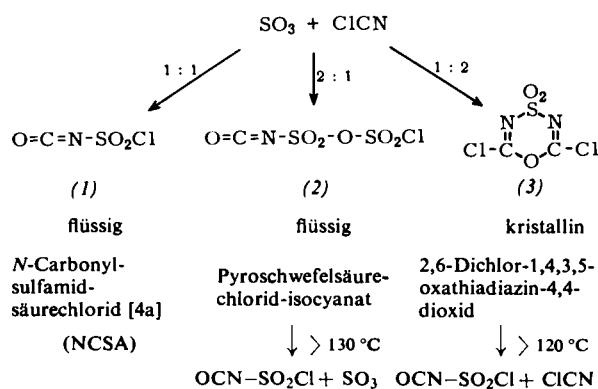
VON R. GRAF[^{*}]

N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (NCSA) ist ein aus Chlorcyan und Schwefeltrioxid erhältliches Zwischenprodukt, das mit zahlreichen Verbindungen viel leichter als andere Isocyanate unter elektrophiler Substitution reagiert. Mit Hydroxy-, Amino- oder Carboxylgruppen enthaltenden Verbindungen entstehen so N-Chlorsulfonylurethane, -harnstoffe bzw. -carbonsäureamide. Dazu gehört auch der Grundkörper Sulfamidsäurechlorid (Amidosulfonylchlorid). Durch Reaktion von N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid mit Olefinen werden außer Derivaten der β -Aminosäuren und der ungesättigten Carbonsäuren zahlreiche β -Lactame leicht zugänglich. Mehrere Typen sehr reaktionsfähiger neuer Sulfonylisocyanate können durch Folgereaktionen aus primären Umsetzungsprodukten des N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorids sowie durch seine Reaktion mit Olefinen in Gegenwart radikalbildender Mittel erhalten werden. Mit einer Reihe von Verbindungen reagiert NCSA unter Abspaltung von Kohlendioxid zu Produkten mit der Gruppierung $=N-SO_2Cl$.

1. Allgemeines

1.1. Herstellung [1–4]

Bei der Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Chlorcyan bei höchstens 0 °C entstehen nebeneinander die aus den Komponenten im Verhältnis 1:1, 2:1 und 1:2 gebildeten Verbindungen (1), (2) und (3).



Während NCSA bis 300 °C völlig thermostabil ist, zerfallen (2) und (3) schon bei wenig über 100 °C in (1) und Schwefeltrioxid bzw. (1) und Chlorcyan, die

miteinander unter Bildung von (1) reagieren. Daraus wird verständlich, daß bei der Umsetzung von Schweißtrioxid über Chlorcyan oberhalb 130 °C weitaus überwiegend *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid erhalten wird.

Als Nebenprodukt (1–2 %, bezogen auf umgesetztes Chlorcyan) entsteht ein etwa äquimolekulares Gemisch von Pyrosulfurylchlorid (4) und Sulfonyldiisocyanat (5), das beim Fraktionieren des rohen (1) bei verminderter Druck als höhersiedender Rückstand verbleibt und wahrscheinlich aus (1) und (2) entsteht.

[*] Dr. R. Graf
Farbwerke Hoechst AG,
623 Frankfurt (Main)-Höchst

[**] Die Beiträge dieser Reihe sind gesammelt in fünf Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, erschienen. Sie liegen auch in englischer Ausgabe vor. — Dieser Beitrag wird — erweitert um präparative Vorschriften — in Band VI der Reihe erscheinen.

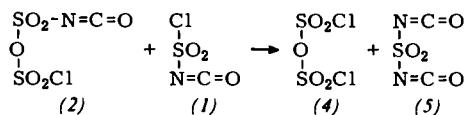
[1] R. Graf, DBP 928896, Farbwerke Hoechst AG (1952); Chem. Zbl. 1955, 11 687.

[2] R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

[3] *R. Graf, Org. Syntheses 46, 23 (1966).*

[4] R. Graf, DBP 944009, Farbwerke Hoechst AG (1953); Chem. Zbl. 1958, 2246.

[4a] Statt „N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid“ findet man in der Literatur häufig die Bezeichnung „Chlorsulfonylisocyanat“ sowie auch die Kurzform „NCSA“



Wegen der nahe beieinanderliegenden Siedepunkte von (4) und (5) gelingt die Trennung durch Destillation nur unvollkommen. Durch Umsetzung mit Chlorcyan bei erhöhter Temperatur lässt sich dieses Gemisch in die leichter trennbaren Komponenten Chlor, Schwefeldioxid, NCSA (1) und Sulfonyldiisocyanat (5) überführen^[5].

Technisches *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid enthält mitunter Spuren von Sulfonyldiisocyanat und Pyrosulfurylchlorid, die aber im allgemeinen nicht stören. Schon ein geringfügiger Gehalt an Schwefeltrioxid wirkt indessen, besonders bei der Reaktion mit Olefinen, sehr störend. Schwefeltrioxidhaltiges NCSA färbt die Innenwände von Polyäthylengefäßen rasch dunkel. Es ist vorteilhaft, wenn man dem NCSA einen geringen Gehalt an Chlorcyan (jedoch höchstens einige Zehntel Prozent) beläßt, wodurch die gleichzeitige Anwesenheit von freiem Schwefeltrioxid ausgeschlossen ist.

Physikalische Eigenschaften: *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid ist eine farblose Flüssigkeit, an der Luft schwach rauchend und von erstickendem Geruch, die sich erst ab ca. 300 °C thermisch zersetzt. $F_p = -44$ bis -43 °C; $K_p = 107-108$ °C/760 Torr, $K_p = 38$ °C/50 Torr; $d_4^{20} = 1,626$; $n_D^{27} = 1,4435$.

Aufbewahrung: Glasstopfen, auch silicongefettete, setzen sich rasch fest. Für kurzzeitige Aufbewahrung sind Glasflaschen geeignet, die durch mit Polyäthylenfolie umkleidete Gummistopfen verschlossen sind. Für mittellange Aufbewahrungszeiten (einige Wochen) sind Polyäthylenflaschen mit Schraubverschluß zweckmäßig. In Glasampullen eingeschmolzen ist NCSA unbegrenzt haltbar.

Handhabung: NCSA reagiert mit Wasser explosionsartig unter Bildung von Sulfamidsäure, Chlorwasserstoff und Kohlendioxid. Im übrigen sind die gleichen Vorsichtsmaßnahmen wie bei Chlorschwefelsäure, Oleum oder Thionylchlorid anzuwenden. Bei Berührung mit der Haut ist sofort mit viel Wasser zu spülen. Ein spezifischer toxischer Effekt außer der ätzenden Wirkung wurde bisher nicht beobachtet.

Lösungs- und Verdünnungsmittel: Wegen der hohen Reaktionsfähigkeit des NCSA ist die Auswahl an indifferenten Lösungsmitteln begrenzt. Geeignet sind aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe (unterhalb 0 °C mehr oder minder begrenzte Löslichkeit), aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Toluol, Chlorkohlenwasserstoffe wie CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 und Chlorbenzol, Diäthyläther, Diisopropyläther, Acetonitril. Besonders günstig ist flüssiges Schwefeldioxid, das zudem die Reaktionsfähigkeit des NCSA noch erhöht. Stoffe wie Aceton oder Essigester sind nur bei tiefer Temperatur und beschränkt als Lösungsmittel verwendbar. Ungeeignet sind beispielsweise Tetrahydrofuran und Vertreter aller im folgenden erwähnten Verbindungsklassen, die mit *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid reagieren.

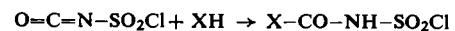
1.2. Allgemeines chemisches Verhalten

N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid ist die bisher reaktionsfähigste Isocyanatverbindung, was durch den besonders hohen Grad der elektropositiven Polarisation des Kohlenstoffs infolge der unmittelbaren Bindung der Isocyanatgruppe an die stark elektronenanzie-

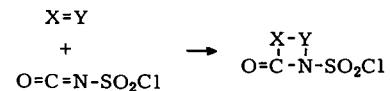
[5] R. Graf, DBP 1084714, Farbwerke Hoechst AG (1959); Chem. Zbl. 1961, 4519.

hende SO_2Cl -Gruppe bedingt erscheint. Im allgemeinen setzt sich die Isocyanatgruppe schneller als die Sulfonylchloridgruppe um. Im folgenden werden die drei wichtigsten Reaktionstypen des NCSA vorgestellt.

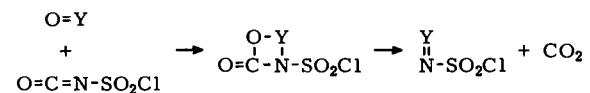
I. Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff, X-H, lagern sich an NCSA an, indem H an den Stickstoff und der Rest X an die Carbonylgruppe tritt:



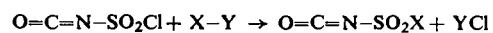
II. Verbindungen mit einer Doppelbindung, X=Y, können sich an NCSA unter Bildung eines Vierringes anlagern:



Ist X Sauerstoff, so wird leicht Kohlendioxid abgespalten:



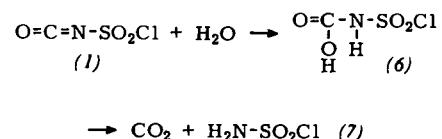
III. Mit einigen Substanzen X-Y, die nicht mit einer $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -Gruppe reagieren können, oder unter besonderen Bedingungen setzt sich die Sulfonylchloridgruppe um:



2. Spezielle Umsetzungen des NCSA

2.1. Wasser (Reaktionstyp I)

Mit 1 mol Wasser reagiert NCSA – beispielsweise in flüssigem Schwefeldioxid mit konzentrierter (wässriger) Salzsäure – zu *N*-Chlorsulfonylcarbamidsäure (6), die leicht in Sulfamidsäurechlorid (7)^[6, 7] und Kohlendioxid zerfällt.



Diese Methode ist auch in Großansätzen durchführbar und liefert ein farbloses, besonders reines Produkt. R. Appel und G. Berger verwendeten als Wasserdonorator wasserfreie Ameisensäure^[8].

Sulfamidsäurechlorid (Amidosulfonylchlorid) (7) zerfällt sich bei längerem Erhitzen auf 80–100 °C unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und lässt sich nur in kleinsten Mengen im Hochvakuum destillieren. (7), das aus Methylenchlorid bei Tiefkühlung gut umkristallisiert werden kann, reagiert mit Wasser außerordentlich heftig zu Amidoschwefelsäure und Chlorwasserstoff.

[6] R. Graf, DBP 937645, Farbwerke Hoechst AG (1952); Chem. Zbl. 1956, 9008.

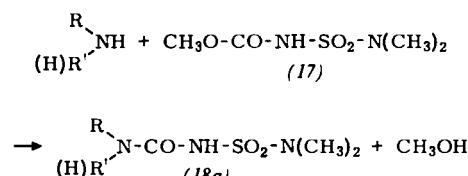
[7] R. Graf, Chem. Ber. 92, 509 (1959).

[8] R. Appel u. G. Berger, Chem. Ber. 91, 1339 (1958).

2.2.2. Amine mit reaktionsfähigem Wasserstoff liefern beständige acylsubstituierte Sulfamide (16)^[17, 18].

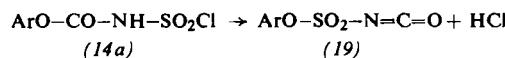
In dieser Weise lassen sich beliebige Alkohole oder Phenole über die $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2$ -Gruppe mit beliebigen Aminen verknüpfen; beispielsweise ist aus NCSA und Dodecylthiol über *N*-Chlorsulfonylthiocarbamid-*S*-säure-dodecylester mit Anilin der herbicide *N*-(Phenylsulfamoyl)thiocarbamid-*S*-säure-dodecylester erhältlich^[19]. Diese und ähnliche Verbindungen mit der Gruppierung $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$, wie sie auch in den folgenden Abschnitten noch wiederholt auftreten, fungieren als einbasische Säuren und bilden beständige Alkalosalze.

2.2.2.1. *N*-(Dimethylsulfamoyl)carbamidsäure-methylester (17) reagiert mit aliphatischen und aromatischen primären und sekundären Aminen unter Erwärmung und Abspaltung von Methanol zu substituierten Sulfamiden (18a)^[12]:

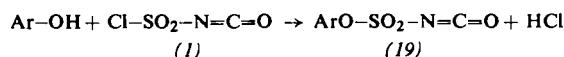


Derartige Verbindungen entstehen auch nach Abschnitt 2.3.2., soweit die Umsetzung der nucleophilen aliphatischen Amine mit NCSA nach 2.3. nicht auf der Stufe der Sulfochloride $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{Cl}$ zu fixieren ist.

2.2.3. Erhitzt man die von Phenolen abgeleiteten Sulfonylchloride (14a) (zweckmäßig in Gegenwart eines Überschusses von NCSA) auf über 80 °C, so bilden sich unter HCl-Abspaltung Sulfonylisocyanate (19), welche die Gruppe $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ an einen aromatischen Rest gebunden enthalten^[20]:

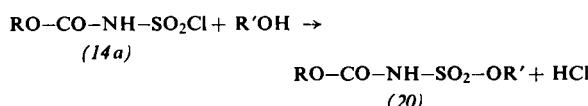


Man erhält die gleichen Produkte unmittelbar, wenn man aromatische Verbindungen, die eine oder mehrere phenolische Hydroxygruppen enthalten, mit wenigstens einem mol NCSA je OH-Äquivalent über 80 °C erhitzt:



Auch Trichloräthanol ließ sich so mit guter Ausbeute in $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ überführen.

2.2.4. Mit Alkoholen (auch in Abwesenheit HCl-bindender Stoffe) oder mit Phenolen (in Gegenwart HCl-bindender Stoffe) entstehen Urethan-*N*-sulfonsäureester (20)^[17]:



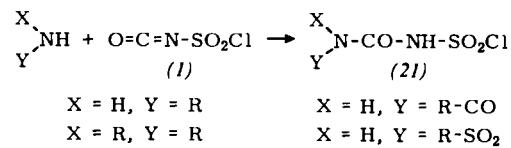
[18] R. Graf, DBP 940292, Farbwerke Hoechst AG (1952); Chem. Zbl. 1956, 12973.

[19] E. H. Sheers, US-Pat. 3113857, American Cyanamid Corp. (1961).

[20] G. Lohaus, DAS 1230017, Farbwerke Hoechst AG (1965).

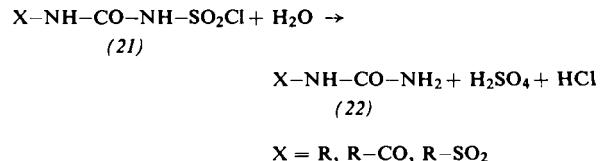
2.3. Amine (Säureamide) (Reaktionstyp I)

Primäre und sekundäre aromatische Amine, Amide von Carbon- und Sulfonsäuren, Säureimide oder Lactame lagern sich an NCSA unter Bildung von *N*-Chlorsulfonyl-harnstoffen (21) an^[16]:



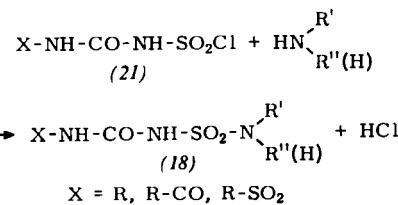
Um eine Weiterreaktion nach 2.3.2. möglichst zu vermeiden, legt man (1) gelöst in einem Verdünnungsmittel vor und trägt die Lösung der äquivalenten Menge des Amins unter Kühlung und intensivem Röhren ein. Diese Vorsichtsmaßnahme kann bei Säureamiden und beispielsweise bei den weniger nucleophilen Nitroanilinen unterbleiben. Die stärker nucleophilen aliphatischen Amine, in gewissem Maße aber auch schon beispielsweise Anisidin, reagieren indessen trotzdem nach 2.3.2. weiter, und man erhält neben dem Sulfonylchlorid in mehr oder minder großer Menge die Verbindungen $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{SO}_2-\text{NHR}$. Mit Ammoniak entsteht das Ammonium-Salz des Harnstoff-sulfonsäureimids $(\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ^[21].

2.3.1. Die Hydrolyse von (21) führt über die instabilen *N*-Sulfonsäuren zu substituierten Harnstoffen (22)^[12]:

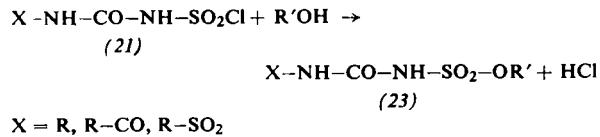


Bei der Hydrolyse in alkalischen Medium entstehen die Mono- oder die leichter löslichen Bis-alkalosalze der *N*-Sulfonsäuren analog Abschnitt 2.2.1.

2.3.2. Die weitere Umsetzung von (21) mit Aminen liefert substituierte Sulfamide (18)^[18], die im allgemeinen sehr beständig sind und neutral reagierende Salze bilden.



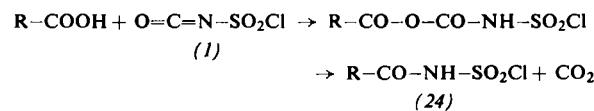
2.3.3. Die Umsetzung mit Alkoholen liefert auch ohne Anwendung chlorwasserstoffbindender Mittel substituierte Harnstoff-*N*-sulfonsäureester (23)^[12]:



[21] R. Appel u. W. Senkpiel, Chem. Ber. 91, 1195 (1958).

2.4. Carbonsäuren (Reaktionstyp I)

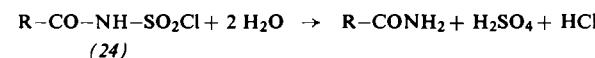
NCSA setzt sich mit Carbonsäuren unter Abspaltung von Kohlendioxid zu *N*-Chlorsulfonylcabsonsäureamiden (24) um [22]:



Diese Umsetzung (1) gelingt leicht bei gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, aliphatischen Dicarbonsäuren oder Benzoësäure, wird aber durch elektronenanziehende Substituenten (Cl, NO₂) erschwert oder verhindert. Das primäre Umsetzungsprodukt von Ameisensäure und NCSA zerfällt in Sulfamidsäure, Kohlenoxid und Kohlendioxid.

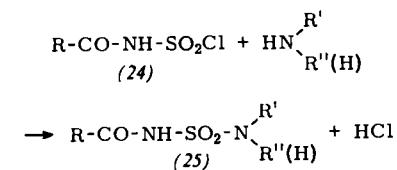
Die Thermostabilität und Lagerbeständigkeit der *N*-Chlorsulfonylcabsonsäureamide (24) ist im allgemeinen geringer als jene der nach 2.2. und 2.3. erhältlichen Verbindungen, was bei ihrer Herstellung und Weiterverarbeitung zu berücksichtigen ist.

2.4.1. Die Hydrolyse von (24) führt über die instabilen *N*-Sulfonsäuren zu Cabsonsäureamiden – ein präparativ sehr einfaches Verfahren, um Cabsonsäuren, auch empfindlichere ungesättigte, in ihre Amide überzuführen [12]:

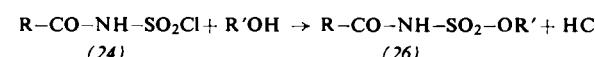


Bei der Hydrolyse in alkalischem Medium erhält man beständige Alkalosalze der Cabsonsäureamid-*N*-sulfosäuren. Auch in dieser Verbindungsreihe sind die Bisalkalosalze leichter löslich und lagerbeständiger als die Monoalkalosalze.

2.4.2. Mit Aminen sind acylierte Sulfamide (25) erhältlich [23]:



2.4.3. Mit Alkoholen entstehen auch in Abwesenheit chlorwasserstoffbindender Stoffe acylierte Sulfamid-säureester (26) [12]:



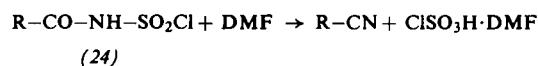
2.4.4. Die mit Dimethylformamid (DMF) außerordentlich glatt erfolgende Abspaltung von Chlor-schwefelsäure ist ein präparativ einfaches und allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von Nitrilen [24, 24a].

[22] R. Graf, DBP 931225, Farbwerke Hoechst AG (1952); Chem. Zbl. 1956, 3995.

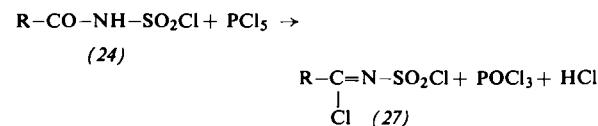
[23] R. Graf, DBP 940529, Farbwerke Hoechst AG (1952); Chem. Zbl. 1956, 13257.

[24] G. Lohaus u. R. Graf, DBP 1218448, Farbwerke Hoechst AG (1963).

[24a] G. Lohaus, Chem. Ber. 100, 2719 (1967).

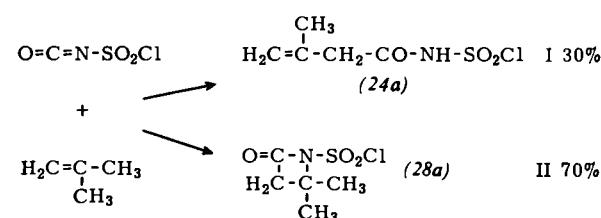


2.4.5. Mit PCl₅ entstehen *N*-Chlorsulfonyl-carbimid-säurechloride (27) [12]:



2.5. Olefine (Reaktionstyp I und II)

Die kryptoionische Umsetzung mit Olefinen ist zweifellos eine der interessantesten Reaktionsmöglichkeiten des *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorids. Es bilden sich dabei ein ungesättigtes *N*-Chlorsulfonylcabsonsäureamid, z. B. (24a), sowie ein β -Lactam-*N*-sulfonylchlorid, z. B. (28a), wie das Beispiel der Umsetzung mit Isobutylen zeigt [25-28].



Das Umsetzungsverhältnis nach den Reaktionswegen I und II wird von der Konstitution des Olefins bestimmt. Dieses Verhältnis lässt sich im allgemeinen weder durch das Lösungsmittel noch durch die Reaktionstemperatur verändern. Im allgemeinen überwiegt der Reaktionsweg II. In einigen Fällen bilden sich indessen ausschließlich die offenkettigen Amide (24) (vgl. Abschnitt 2.6.).

Bei der Cycloaddition tritt nach der Markownikoff'schen Regel der negativierte Stickstoff des NCSA an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom des Olefins.

Die aus Olefinen und NCSA gebildeten *N*-Chlorsulfonyl-amide leiten sich, soweit bisher bekannt, von β,γ -ungesättigten Cabsonsäuren ab. Bei der Umsetzung des 1-n-Hexens mit NCSA wurde gezeigt, daß das neben dem 4-n-Butyl-2-oxo-azetidin-*N*-sulfonylchlorid gebildete ungesättigte *N*-Chlorsulfonyl-säureamid sich von einer n-Heptensäure ableitet [12]. Die nach der Hydrolyse des Umsetzungsgemisches aus 1-n-Hexen und NCSA und nach der Extraktion des β -Lactams verbleibende Mutterlauge lieferte nach dem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure bei der Wasserdampfdestillation eine ungesättigte Cabsonsäure, die nach der Hydrierung (PtO₂) über das Chlorid (SOCl₂) ein Amid ergab, das sich in Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum als identisch mit Heptansäureamid erwies. Auch bei der Bildung des *N*-Chlorsulfonyl-säureamids greift also die CO-Gruppe des NCSA am endständigen C-Atom der olefinischen Doppelbindung an.

Enoläther reagieren anders als einfache Olefine. 3,4-Dihydro-2H-pyran bildet mit NCSA in

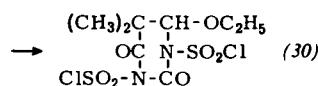
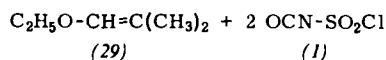
[25] R. Graf, DBP 941847, Farbwerke Hoechst AG (1953); Chem. Zbl. 1957, 1297.

[26] R. Graf, DBP 1119277, Farbwerke Hoechst AG (1958); Chem. Zbl. 1964, 27-2304.

[27] R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963).

[28] R. Graf, Org. Syntheses 46, 51 (1966).

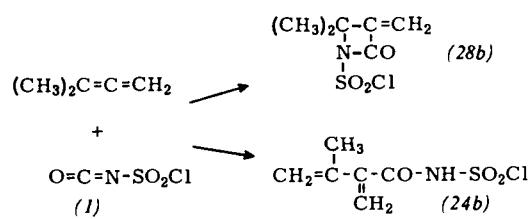
Äther glatt *N*-Chlorsulfonyl-5,6-dihydro-4*H*-pyran-3-carbonsäureamid [29]. Während aber Äthylvinyläther mit NCSA ebenfalls das ungesättigte Amid $C_2H_5O-CH=CH-CO-NH-SO_2Cl$ ergibt [29], reagiert Äthyl-isobutyläther (29), auch im Überschuß vorgelegt, unmittelbar mit zwei mol NCSA zum Dihydrouracilderivat (30), das – nach Abspaltung der



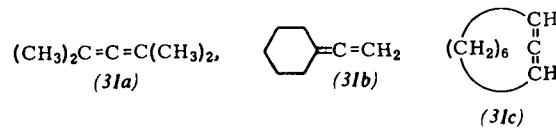
Sulfonylchloridgruppen – durch Chromsäure zu Dimethylbarbitursäure oxidierbar ist [30].

Gewisse Diolefine wie Dipenten (dl-Limonen) [27] oder 1,4-Dimethylencyclohexan [31] geben Bis- β -lactame.

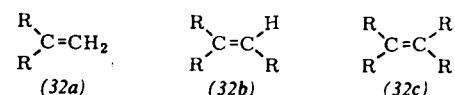
E. J. Moroconi und *J. F. Kelly* [32] beschrieben unlängst die Umsetzung von Allenen mit NCSA. Dabei werden neben ungesättigten *N*-Chlorsulfonylcarbonsäureamiden (24) *N*-Chlorsulfonyl- β -lactame mit einer exocyclischen Methylengruppe erhalten, z. B. (28b).



Analog reagierten die Allene (31a)–(31c). Olefine



der Konstitution (32a)–(32c), in welchen mindestens



eines der die Doppelbindung tragenden C-Atome mit zwei Alkylresten verbunden ist, reagieren rasch, d. h. bei Raumtemperatur stark exotherm und innerhalb weniger Sekunden bis Minuten praktisch vollständig.

α -Olefine [33] $RCH=CH_2$ und Olefine mit innerer Doppelbindung $RCH=CHR$ [34] reagieren mit NCSA sehr viel langsamer [27].

[29] *F. Effenberger u. R. Gleiter*, Chem. Ber. 97, 1576 (1964).

[30] *K. Matterstock*, Farbwerke Hoechst AG, unveröffentlichte Versuche.

[31] *H. Biener*, Farbwerke Hoechst AG, unveröffentlichte Versuche.

[32] *E. J. Moroconi u. J. F. Kelly*, J. Amer. chem. Soc. 88, 3657 (1966).

[33] *H. Biener*, Belg. Pat. 662257, Farbwerke Hoechst AG (1964).

[34] *H. Biener*, Belg. Pat. 662258, Farbwerke Hoechst AG (1964).

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Styrol [27], *Bi-cyclo[2.2.1]hept-2-en* [27] und 1,2-Dihydronaphthalin [35], die formal der letzteren Gruppe von Olefinen angehören, stehen nach ihrem Reaktionsverhalten der erstgenannten Gruppe näher.

Elektronenanziehende Substituenten des Kohlenwasserstoffrestes erniedrigen die Umsetzungsgeschwindigkeit, wie das Verhalten von 4-Chlorstyrol, Methallyl-carbonsäure-estern, Methallyl-alkyl- und -arylläthern zeigt [27]. Noch langsamer reagiert Methallylchlorid [31].

Die sehr verschiedenen Geschwindigkeiten der an der Doppelbindung verzweigten und unverzweigten Olefine bei der Reaktion mit NCSA kann man mit Vorteil zur Trennung von Olefinen dieser Typen voneinander benutzen [36, 37, 27].

N-Chlorsulfonyl- β -lactame (28) sind im allgemeinen verhältnismäßig stabil, wobei ihre Stabilität ähnlich wie ihre Bildungsgeschwindigkeit im einzelnen aber großenordnungsmäßig sehr verschieden sein kann. Beispielsweise bei längerer Lagerung oder beim Erhitzen lagern sie sich im allgemeinen primär in ungesättigte *N*-Chlorsulfonylcarbonsäureamide (24) um. Die ungesättigten *N*-Chlorsulfonyl-carbonsäureamide neigen zu weiteren Zersetzungreaktionen. So zerfällt das aus Isobutylen erhältliche 4,4-Dimethyl-2-oxo-azetidin-*N*-sulfonylchlorid (28a) beim Erwärmen auf 100 °C schon nach wenigen Minuten unter weiterer Selbsterhitzung unter Bildung teigeriger Produkte. Klarer kann man kinetisch die thermische Umlagerung von *N*-Fluorsulfonyl- β -lactamen verfolgen, da die analog entstehenden Sulfonylfluoride ungleich stabiler sind und nicht zu undefinierten Zersetzungreaktionen neigen [27].

Es sei hier hervorgehoben, daß sich beim Isobutylen und homologen Olefinen die *N*-Chlorsulfonyllactame (28) und die offenkettigen *N*-Chlorsulfonyl-amide (24) unabhängig nebeneinander bilden. Es ist nicht etwa so, daß bei der Reaktion von Olefin und NCSA das zu Ende der Umsetzung vorliegende *N*-Chlorsulfonyl-amid sekundär aus primär gebildetem *N*-Chlorsulfonyl-lactam entstanden wäre [27]. Das konnte sehr anschaulich durch IR-spektrographische Beobachtung reagierender Gemische bestätigt werden [38]. Die beiden Produkte bilden sich vom Beginn bis zum Ende der Reaktion in konstantem Verhältnis. Eine Ausnahme von dieser Regel wurde beim α -Methylstyrol beobachtet, das nach der Umsetzung mit NCSA bei üblicher Aufarbeitung bisher nur das ungesättigte *N*-Chlorsulfonylcarbonsäureamid lieferte. Durch IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion bei hoher Verdünnung wurde gezeigt, daß primär ein β -Lactam entsteht, das sich im Maße seiner Bildung rasch in das Amid umlagert [38].

Ganz allgemein kann man sagen, daß die in 4-Stellung durch niedere Alkylreste monosubstituierten *N*-Chlorsulfonyl- β -lactame thermisch am labilsten sind; die Stabilität wächst mit zunehmender Substitution an C-3 und C-4. Eines der stabilsten *N*-Chlorsulfonyl- β -lactame ist das aus 2,4,4-Trimethyl-2-penten erhält-

[35] *E. J. Moroconi u. P. H. Mazzocchi*, J. org. Chemistry 31, 1372 (1966).

[36] *R. Graf*, DBP 1112063, Farbwerke Hoechst AG (1959); Chem. Zbl. 1962, 6206.

[37] *R. Graf*, DBP 1130434, Farbwerke Hoechst AG (1959).

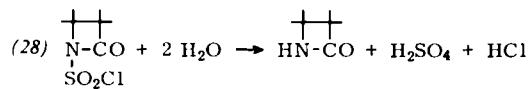
[38] *K. Clauß*, Farbwerke Hoechst AG, unveröffentlichte Versuche.

liche 3-tert.-Butyl-4,4-dimethyl-2-oxo-azetidin-*N*-sulfonylchlorid, das nach mehr als 10-jähriger Lagerung oder beim Erhitzen auf 100 °C keinerlei Veränderung zeigte. 3,3-Dimethyl-4-phenyl-2-oxo-azetidin-*N*-sulfonylchlorid zeigte auch nach wiederholtem Schmelzen und Wiedererstarren keine Erniedrigung des Gleichgewichtsschmelzpunktes, während das 4-Phenyl-2-oxo-azetidin-*N*-sulfonylchlorid beim Schmelzen eine teilweise Umlagerung in *N*-Chlorsulfonyl-zimtsäureamid erleidet; dabei sinkt der Gleichgewichtsschmelzpunkt rasch ab^[27].

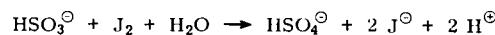
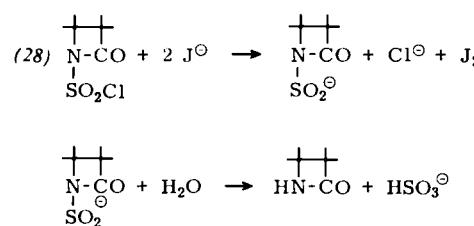
Die ungesättigten *N*-Chlorsulfonyl-carbonsäureamide (24), welche gemäß Abschnitt 2.4.1.–2.4.4. reagieren können, unterscheiden sich von den entsprechenden *N*-Chlorsulfonyl-β-lactamen (28) durch ihre wesentlich größere Hydrolysegeschwindigkeit, was in vielen Fällen ihre Abtrennung erleichtert^[27].

Außerordentlich mannigfaltig sind die Umsetzungsmöglichkeiten der *N*-Chlorsulfonyl-β-lactame. Am wichtigsten erscheint ihre Überführung in die freien β-Lactame.

2.5.1. Die Hydrolysegeschwindigkeit der *N*-Chlorsulfonyl-β-lactame (28) bewegt sich in Abhängigkeit von den Substituenten innerhalb sehr weiter Grenzen. In einigen Fällen – bei Substitution mit ein bis zwei kleinen aliphatischen Resten – gelingt die Hydrolyse zum freien Lactam bei gleichzeitiger Neutralisation der freiwerdenden Säure ohne zusätzliche andere Maßnahmen^[39]:



Aber auch bei den gegenüber Wasser beständigeren *N*-Chlorsulfonyl-lactamen kann die SO₂Cl-Gruppe über instabile *N*-Sulfinsäuren leicht durch Einwirkung von Reduktionsmitteln wie Zinkstaub und Eisenpulver in wäßrig-alkoholischer Suspension oder eleganter bei gleichzeitiger Neutralisation der freiwerdenden Säure in Gegenwart kleiner Mengen eines Jodids abgespalten werden, das durch Redox-Reaktion die Hydrolyse des *N*-Sulfonylchlorids katalysiert^[40, 27].



Verseift man das aus NCSA und Isobutylen ohne Anwendung eines Lösungsmittels in einem kontinuierlichen Verfahren erhältliche schmelzflüssige Gemisch aus *N*-Chlorsulfonyllactam (28a) und ungesättigtem *N*-Chlorsulfonylsäureamid (24a) bei pH = 5–7, so erscheint etwa die Hälfte von (24a) unter der Einwirkung des aus (28a) gebildeten freien Lac-

[39] R. Graf, DBP 1116228, Farbwerke Hoechst AG (1958); Chem. Zbl. 1964, 16-2261.

[40] R. Graf, DBP 1086234, Farbwerke Hoechst AG (1958); Chem. Zbl. 1961, 6684.

tams gemäß Abschnitt 2.4.4. als 3-Methyl-3-butennitril CH₂=C(CH₃)–CH₂CN. Der andere Teil von (24a) befindet sich im Verseifungsgemisch in Form des Salzes CH₂=C(CH₃)–CH₂–CONH–SO₃Na. Erhitzt man die nach dem Extrahieren des Lactams verbleibende wäßrige Mutterlauge nach Zusatz von konzentrierter Natronlauge einige Zeit nahe an den Siedepunkt, so kristallisiert beim Erkalten das durch Umlagerung gebildete, schwerer lösliche Salz (CH₃)₂C=CH–CONH–SO₃Na in reichlicher Menge in großen glänzenden Blättern aus^[12].

Das rohe 4,4-Dimethyl-2-azetidinon, wie man es durch Extrahieren des Verseifungsgemisches mit Chloroform erhält, enthält als Verunreinigung neben ungesättigtem Carbonsäureamid und -nitril kleine Mengen von 3-Hydroxy-3-methylbutannitril (CH₃)₂C(OH)–CH₂CN, das wegen seines ganz ähnlichen Siedeverhaltens vom Lactam durch fraktionierende Destillation nicht abtrennbar und gegen Permanganat ebenso beständig wie das Lactam ist. Dieses Hydroxynitril erscheint im Gaschromatogramm als scharfes Signal vor dem Lactam und verbleibt beim Umkristallisieren des mit Permanganat vorbehandelten und im Vakuum fraktionierten Lactams beispielsweise aus Diisopropyläther bei –40 °C in der Mutterlauge. Die Isolierung des Hydroxynitrils aus angereicherten Restmutterlauen gelingt – nach der wesentlich leichter vor sich gehenden Spaltung des noch vorhandenen β-Lactams mit Schwefelsäure – durch Extraktion mit Chloroform. Die Identifizierung erfolgte als Urethan NC–CH₂–C(CH₃)₂–O–CONH₂, farblose Nadeln vom Fp = 90–91 °C aus verdünntem Methanol, erhalten durch Umsetzung mit NCSA und anschließende Verseifung nach Abschnitt 2.2.1, durch Vergleich (Mischschmelzpunkt) mit der aus einer authentischen Probe des Hydroxynitrils^[41] auf gleichem Wege erhaltenen Verbindung^[12].

Der besondere Vorteil dieser auch in technischem Maßstabe durchführbaren Synthese von β-Lactamen aus Olefinen und *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid ist darin zu sehen, daß man β-Lactame mit unsubstituierter NH-Gruppe erhält, von denen sich viele besonders leicht mit alkalischen Katalysatoren unter sehr milden Bedingungen zu hochmolekularen, faserbildenden Produkten polymerisieren lassen; diese zeichnen sich auch bei höherer Temperatur durch bemerkenswerte Sauerstoffbeständigkeit aus^[42].

Die Selbsterwärmung bei der Spaltung eines β-Lactams mit konzentrierter Salzsäure zum Hydrochlorid der β-Aminocarbonsäure diente als zuverlässiger Handtest für das Vorliegen eines β-Lactams (neben dem IR-Spektrum, das die CO-Bande bei 5,6–5,7 μm zeigt). Das Ausbleiben dieser Reaktion bei dem aus Camphen erhältlichen Lactam gab den ersten Hinweis, daß kein β-Lactam vorlag; das Produkt erwies sich als γ-Lactam^[43].

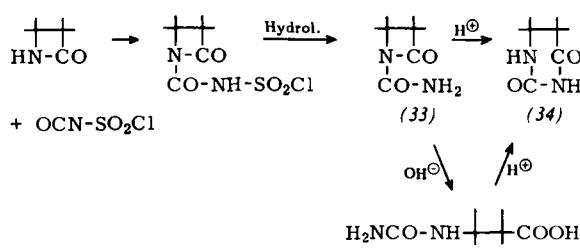
Die leichte Zugänglichkeit der β-Lactame gab Veranlassung, eine Reihe von Ringspaltungs- und Substitutionsreaktionen dieser Verbindungsklasse eingehend zu studieren. Davon sei hier nur über die Umsetzung mit NCSA berichtet.

2.5.1.1. Als innere Säureamide mit freier NH-Gruppe reagieren β-Lactame mit NCSA gemäß Abschnitt 2.3. wie andere Säureamide. Die durch Hydrolyse dieser Umsetzungsprodukte erhältlichen *N*-Carbamoyl-β-lactame (33) können in Dihydouracile (34) überführt werden^[12].

[41] A. Kjaer u. R. B. Jensen, Acta chem. scand. 12, 1756 (1958); Chem. Zbl. 1959, 13802.

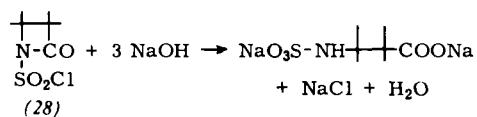
[42] R. Graf, G. Lohaus, K. Börner, E. Schmidt u. H. Bestian, Angew. Chem. 74, 523 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 481 (1962).

[43] R. Graf u. H. Biener, Angew. Chem. 75, 857 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 546 (1963).



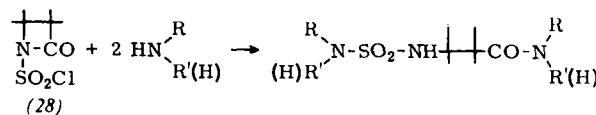
Die leichte und praktisch quantitative Überführbarkeit in die überaus stabilen, gut kristallisierenden, verhältnismäßig hoch und scharf schmelzenden, schwerer löslichen Dihydrouracile kann man mit Vorteil zur Charakterisierung flüssiger β -Lactame benutzen. Dabei braucht das intermediär gebildete *N*-Carbamoyl- β -lactam nicht isoliert zu werden.

2.5.2. *N*-Chlorsulfonyl- β -lactame (28) werden durch stark nucleophile Reagentien zwischen Stickstoff und CO-Gruppe gespalten.

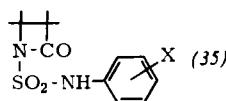


Dazu trägt man die *N*-Chlorsulfonyl-lactame in vor-gelegte überschüssige Lauge ein^[44, 27]. Die Salze spalten beim Erhitzen in saurer Lösung Schwefelsäure ab und liefern Salze der β -Aminosäuren.

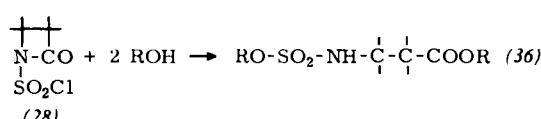
2.5.3. Bei der Umsetzung von (28) mit überschüssigem aliphatischem oder aromatischem Amin treten zwei Aminreste in das Moleköl [45, 27].



Die Produkte sind in Sodalösung unlöslich und werden durch siedende Salzsäure nur sehr langsam gespalten. Nur mit aromatischen, durch stark elektro-nenanziehende Gruppen X substituierten Aminen (*o*-Nitranilin, Chlornitroaniline) bilden sich in Gegen-wart tert. Basen unter Erhaltung des β -Lactamringes mit nur einem mol des Amins Verbindungen des Typs (35) [12].



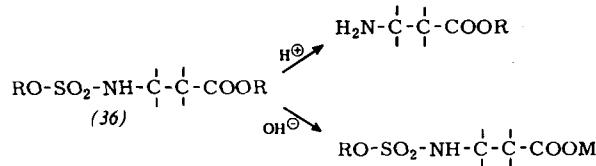
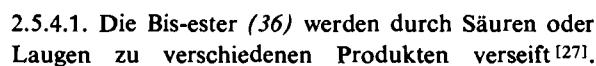
2.5.4. Mit Alkoholen oder Phenolen in Gegenwart von Alkoholaten (Phenolaten) oder tert. Aminen erhält man Bis-ester (36) [46, 27]:



[44] R. Graf, DBP 955 509, Farbwerke Hoechst AG (1954); Chem. Zbl. 1957, 6224.

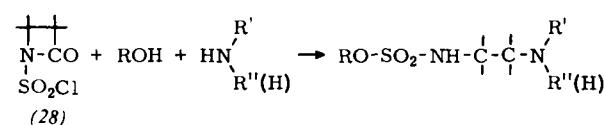
[45] R. Graf, DBP 1004189, Farbwerke Hoechst AG (1954); Chem. Zbl. 1957 9805

[46] R. Graf, DBP 950912, Farbwerke Hoechst AG, (1954), Chem. Zbl. 1957, 4531.



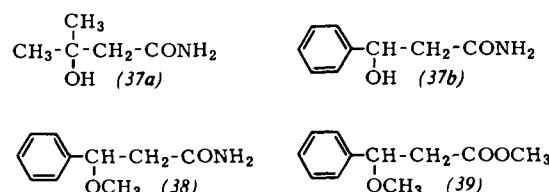
Man kann so aus *N*-Chlorsulfonyl- β -lactamen (Eintragen in alkoholische Alkoholatlösung, Einleiten von Chlorwasserstoff, etwa 1 Std. Erhitzen) nach Aufarbeitung unmittelbar β -Aminosäureester erhalten.

2.5.5. Bei der Umsetzung in Alkohol (Phenol) mit einem Amin tritt der Alkoholrest an die SO_2 - und der Aminrest an die CO-Gruppe [27].



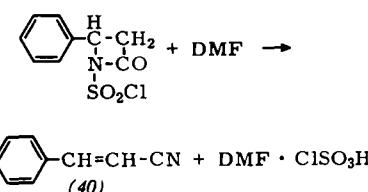
Bei der Hydrolyse dieser Produkte in saurem Medium wird die Sulfonsäureestergruppe abgespalten, und es entstehen β -Aminocarbonsäureamide.

2.5.6. Bei der Hydrolyse der *N*-Chlorsulfonyl- β -lactame ohne Neutralisation der freiwerdenden Säure entstehen in einigen Fällen mit guter Ausbeute β -Hydroxycarbonsäureamide, mit Alkoholen β -Alkoxy-carbonsäureamide oder unter verschärften Bedingungen β -Alkoxy-carbonsäureester, z. B. (37), (38) bzw. (39) [47].



In anderen Fällen bildet sich bei der Hydrolyse der Chlor-sulfonyllactame weniger übersichtlich ein ungesättigtes Nitril neben Rückspaltung zum Olefin, oder man erhält ungesättigte Säuren oder Amide oder auch ein Lacton (aus 2,3-Trimethyl-2-buten) [27].

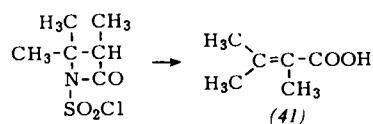
2.5.7. Mit Dimethylformamid entstehen Nitrile ungesättigter Carbonsäuren^[48], z. B. (40).



[47] R. Graf, DBP 1036250, Farbwerke Hoechst AG (1956);
Chem. Zbl. 1959, 6956.

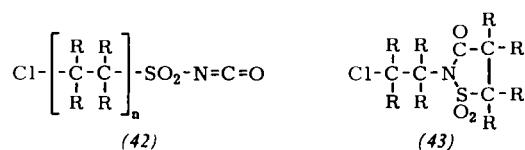
[48] K. Matterstock u. G. Lohaus, DAS 1253704, Farbwerke Hoechst AG (1964).

2.5.8. Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und anschließenden Eingießen in Wasser erhält man in einigen Fällen in hoher Ausbeute ungesättigte Säuren (z. B. Zimtsäure, β,β -Dimethylacrylsäure, α,β,β -Trimethylacrylsäure (41) [12]).



Der Rest $\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$ erscheint nach dem Eingießen in Wasser als Sulfamidsäure. Auch gesättigte und ungesättigte N -Chlorsulfonylcarbonsäureamide (24) sind auf diese Weise in Carbonsäuren überführbar.

2.5.9. Die Umsetzung von NCSA mit Olefinen verläuft, wie *D. Günther* und *F. Soldan* [49] fanden, unter der Einwirkung von UV-Strahlung oder in Gegenwart von Radikalbildnern anders. Einerseits lagert sich das Olefin unter Bildung von alkylsubstituierten 2-Chloräthyl-sulfonylisocyanaten und deren niederen Telomeren (42) an, andererseits reagiert NCSA mit zwei mol Olefin zu alkylsubstituierten N -(2-Chloräthyl)-3-oxo-thiazolidin-1,1-dioxiden (43).



In dieser Weise reagieren Olefine sämtlicher Typen einschließlich des Äthylens. Dadurch ist eine Vielzahl neuer Sulfonylisocyanate mit mannigfachen weiteren Reaktionsmöglichkeiten zugänglich geworden.

2.6. Sonstige Beispiele

Eine große Zahl von Verbindungen RH reagiert mit N -Carbonyl-sulfamidsäurechlorid oder -fluorid in elektrophiler Substitution unter Bildung von N -Chlor- bzw. N -Fluorsulfonylcarbonsäureamiden $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{Cl}(\text{F})$, die weitere Umsetzungsmöglichkeiten gemäß 2.4.1.–2.4.5. bieten. In Tabelle 1 sind Beispiele für R zusammengestellt.

Die Umsetzung gelingt im allgemeinen schon bei 20–40 °C. Beim Anthracen sind zur raschen Umsetzung (in Toluol) etwa 80 °C nötig.

Aus den N -Chlorsulfonyl-amiden erhält man nach Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen in Wasser wie

[49] *D. Günther* u. *F. Soldan*, DBP 1211165, Farbwerke Hoechst AG (1964).

[50] *G. Lohaus*, Farbwerke Hoechst AG, unveröffentlichte Versuche.

[51] *M. Seefelder*, DAS 1210792, Badische Anilin- & Soda-fabrik (1963).

[52] *M. Seefelder*, Chem. Ber. 94, 3243 (1963).

[53] *H. Biener*, DBP 1226106, Farbwerke Hoechst AG (1963).

[54] *K. Matterstock* u. *H. Jensen*, DBP 1160432, Farbwerke Hoechst AG (1960); Chem. Zbl. 1964, 51-2424.

Tabelle 1. Beispiele für die Reaktion



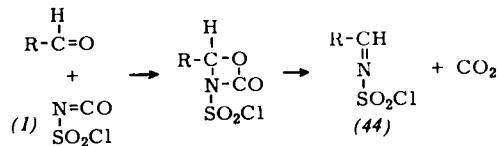
R	Lit.
9-Anthryl	[27]
2-Thienyl	[27]
2-Furyl	[27]
2-Indenyl	[27]
2,2-Diphenylvinyl	[27]
1-Methyl-2,2-diphenylvinyl	[27]
2-Methylen-2-phenyl-äthyl	[27]
2,4,6-Trimethylphenyl	[50]
4-Alkoxy-1-naphthyl	[51]
2-Alkoxy-1-naphthyl	[51]
4-Methoxyphenyl	[51]
2,4-Bis(methoxy)phenyl	[51]
1-Methyl-2-phenyl-3-pyrrolyl	[52]
4-Pyrrolidinophenyl	[52]
2-Hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-cyclohexyl	[27]
4,5,6-Trialkyl-4-oxo-4-H-pyran-3-yl	[52]
1,5-Dimethyl-3-oxo-2-phenyl-pyrazolin-4-yl	[53]
Bis(acetyl)methyl	[30]
Acetyl-äthoxycarbonylmethyl	[30]
2-(<i>N</i> -Acyl- <i>N</i> -alkylamino)vinyl, z. B. 2-(2-Oxopyrrolidino)vinyl	[54]

aus N -Chlorsulfonyllactamen nach Abschnitt 2.5.8. die freien Carbonsäuren.

Bei Benzol und Toluol ist eine Umsetzung mit NCSA in Gegenwart von AlCl_3 bei 20–30 °C zu erreichen; die Hydrolyse des Primärproduktes führt zu Benzamid bzw. Toluylsäureamid [55].

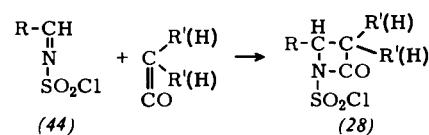
2.7. Aldehyde

Nach Anlagerung von NCSA an die Carbonylgruppe gemäß Reaktionstyp II spaltet sich Kohlendioxid ab unter Bildung von Azomethin- N -sulfonylchloriden (44) [56, 27].



Die primäre Bildung instabiler Addukte aus NCSA und Aldehyden konnte in einigen Fällen durch das Auftreten von Kristallisaten, die unter CO_2 -Abgabe zerfielen, experimentell sichergestellt werden. Azomethin- N -sulfonylchloride mit R = Aryl kristallisieren besonders leicht. Sie werden durch Wasser rasch zu den Ausgangsaldehyden, Amidoschwefelsäure und Chlorwasserstoff gespalten.

2.7.1. Die Azomethin- N -sulfonylchloride (44) lagern sehr leicht Keten oder substituierte Ketene, z. B. Dimethylketen, unter Bildung von N -Chlorsulfonyl- β -lactamen (28) an [57, 27].



[55] *R. Graf*, DBP 1010958, Farbwerke Hoechst AG (1955); Chem. Zbl. 1958, 2569.

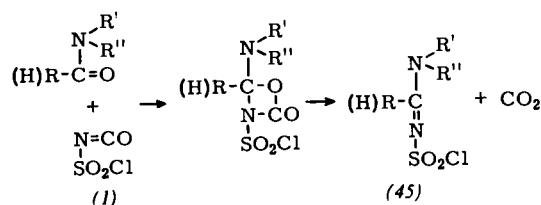
[56] *R. Graf*, DBP 1109667, Farbwerke Hoechst AG (1960); Chem. Zbl. 1962, 7327.

[57] *R. Graf*, DBP 1134993, Farbwerke Hoechst AG (1960); Chem. Zbl. 1963, 14862.

Durch Hydrolyse dieser *N*-Chlorsulfonyl- β -lactame gemäß Abschnitt 2.5.1. wurde eine Reihe weiterer Lactame zugänglich, die nur zum Teil auch aus den Olefinen erhältlich sind.

2.8. Carbonsäure-*N,N*-dialkylamide

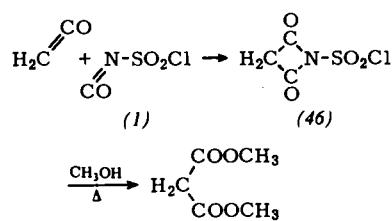
Carbonsäure-*N,N*-dialkylamide, ebenso wie die konstitutionell nahestehenden *N*-Alkylactame, Carbonsäurepiperide u.ä., lagern NCSA gemäß Reaktionstyp II zu instabilen Addukten an, die leicht Kohlenstoffdioxid abspalten und dabei *N*-Chlorsulfonylamidine (45) liefern [58].



Die erhaltenen Produkte lassen sich analog den Beispiele in Abschnitt 2.2.1.–2.2.3. umsetzen. Durch Hydrolyse können über die freien Amidin-N-sulfonsäuren, die in einigen Fällen isolierbar sind, die freien Amidine^[59] erhalten werden.

2.9. Keten

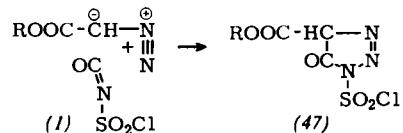
Keten reagiert mit NCSA in Äther bei tiefer Temperatur gemäß Reaktionstyp II zum *N*-Chlorsulfonyl-2,4-azetidindion (46), das leicht in Derivate der Malonsäure überführbar ist [60, 61].



(46) kann wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isoliert werden.

2.10. Diazoessigester

Die Umsetzung mit Diazoessigester führt zum 1-Chlorsulfonyl-5-oxo- Δ^2 -triazolin-4-carbonsäureester (47) [31].



[58] R. Graf, D. Günther, H. Jensen u. K. Matherstock, DBP 1144 718, Farbwerke Hoechst AG (1960); Chem. Zbl. 1963, 20182.

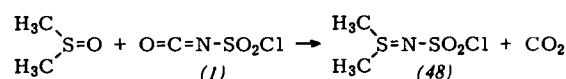
[59] K. Matterstock u. H. Jensen, DBP 1168896, Farbwerke Hoechst AG (1962).

[60] E. Mundlos u. R. Graf, DBP 1098515, Farbwerke Hoechst AG (1958); Chem. Zbl. 1964, 16-2260.

[61] E. Mundlos u. R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 677, 108 (1964).

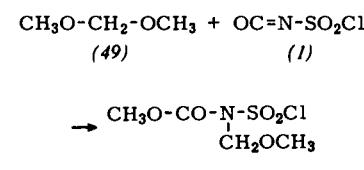
2.11. Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid setzt sich mit NCSA unter CO_2 -Abspaltung zum *N*-Chlorsulfonyl-dimethylsulfimid (48) um (Reaktionstyp II)^[62].



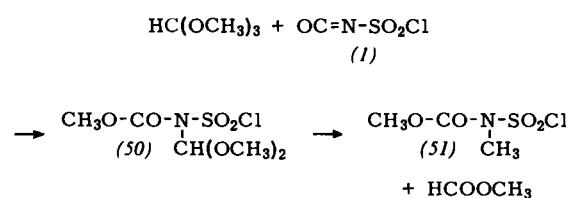
2.12. Bismethoxymethan (Methylal)

Bismethoxymethan (Methylal) (49) lagert sich glatt exotherm an NCSA gemäß Reaktionstyp I an (statt H steht hier der Rest $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$)^[12].



2.13. Orthoester

An Orthoester, besonders glatt an Orthoameisensäuretrimethylester, lagert sich NCSA unter Abspaltung von Ameisensäureester und Bildung von *N*-Alkyl-*N*-chlorsulfonyl-carbamidsäureestern [z. B. (51)] an. Das Zwischenprodukt (50) konnte noch nicht isoliert werden [63, 64].



2.14. Pyridin

Das Anlagerungsprodukt von NCSA an Pyridin^[65] lässt sich wie das SO₃-Pyridin-Addukt mit Lauge zum Na-Salz des Glutacondialdehyds, nachweisbar als Di-aniliderivat, spalten. Das NCSA-Pyridin-Addukt reagiert mit Eiswasser nur langsam unter CO₂-Abspaltung, und gewisse Umsetzungen, die mit NCSA nur in wasserfreiem Medium gelingen, lassen sich – zwar mit schlechten Ausbeuten – mit diesem Addukt auch in wäßriger Suspension durchführen, wie beispielsweise die Umsetzung mit Anilin nach Abschnitt 2.3.2.^[12]

[62] R. Appel u. H. Rittersbacher, Chem. Ber. 97, 852 (1964).

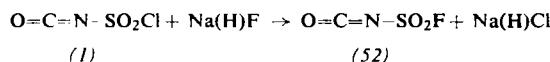
[63] *H. Biener*, DBP 1186044, Farbwerke Hoechst AG (1963).

[64] H. Biener, Liebigs Ann. Chem. 686, 102 (1965).

[65] R. Graf, DBP 1000807, Farbwerke Hoechst AG (1955); Chem. Zbl. 1957, 8365.

2.15. Natriumfluorid, Fluorwasserstoff

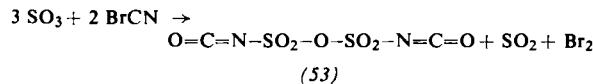
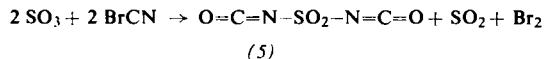
Mit NaF oder HF bildet sich gemäß Reaktionstyp III *N*-Carbonyl-sulfamidsäurefluorid (52) (CSF)^[15,66,67],



das in seinem Verhalten von allen anderen Isocyanaten dem NCSA am nächsten steht. Grundsätzlich kann es wie NCSA eingesetzt werden; es reagiert im allgemeinen nur wenig langsamer^[27]. Die bei den Umsetzungen mit (52) erhältlichen *N*-Sulfonylfluoride sind ganz allgemein wesentlich hydrolysebeständiger und thermostabiler als die *N*-Sulfonylchloride^[68].

2.16. Pyrolyse von NCSA zu Sulfonyldiisocyanat

Bromcyan gibt mit Schwefeltrioxid über thermoinstabile Sulfonylbromide unter Abspaltung von Brom und Schwefeldioxid je nach den Bedingungen

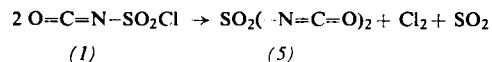


[66] D. Voigt, DBP 1043293, Farbenfabriken Bayer AG (1957); Chem. Zbl. 1959, 11730.

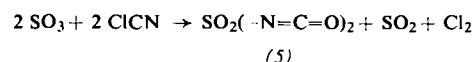
[67] H. Hahn, DBP 1083791, Farbenfabriken Bayer AG (1958); Chem. Zbl. 1961, 12999.

[68] H. Jonas u. D. Voigt, DBP 1095806, Farbenfabriken Bayer AG (1958).

Sulfonyldiisocyanat (5) oder Dischwefelsäure-diisocyanat (53) nach obigen summarischen Gleichungen^[69]. NCSA lässt sich in der Gasphase erst bei ca. 400 °C, leichter und glatter in Gegenwart von FeCl₃-haltigen Kontakten, in vorzüglicher Ausbeute zu Sulfonyldiisocyanat, Chlor und Schwefeldioxid spalten^[70]:



Bei ca. 400 °C in Gegenwart von FeCl₃-haltigen Kontakten entsteht Sulfonyldiisocyanat unmittelbar aus SO₃ und Chlorcyan^[71]:



Sulfonyldiisocyanat bildet sich auch bei längerem Sieden von NCSA mit Silbercyanat^[72].

Sulfonyldiisocyanat, das etwas weniger reaktionsfähig als NCSA zu sein scheint, führt bei seiner Umsetzung mit den vorgenannten Verbindungsklassen, auch mit Olefinen, zu analogen Produkten wie NCSA. Viele dieser Umsetzungen können so gesteuert werden, daß vorwiegend beide Isocyanatgruppen oder nur eine Isocyanatgruppe reagiert^[30].

Eingegangen am 10. August 1967 [A 621]

[69] R. Graf, DBP 940351, Farbwerke Hoechst AG (1954); Chem. Zbl. 1956, 13555.

[70] K. Matterstock u. R. Graf, DBP 1152093, Farbwerke Hoechst AG (1961); Chem. Zbl. 1964, 14-1957.

[71] K. Matterstock u. R. Graf, DBP 1171887, Farbwerke Hoechst AG (1961).

[72] R. Appel u. W. Senkpiel, Angew. Chem. 70, 271 (1958); Chem. Ber. 91, 1200 (1958).

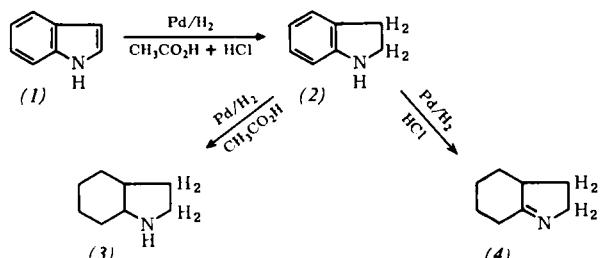
ZUSCHRIFTEN

Katalytische Hydrierung von Indol

Von R. Kuhn † und I. Butula^[1]

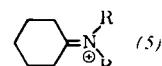
Willstätter und Jaquet^[1] hydrierten Indol (1) über Platin in Eisessig zu Octahydroindol (3). Wurde die Hydrierung nach der Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff abgebrochen, so konnte außer (3) das 2,3-Dihydroindol (2) isoliert werden. Adkins und Leonhardt^[2] erhielten (2) beim Hydrieren von (1) über Kupferchromit bei 170–190 °C und 250 atm mit 60 % Ausbeute, (3) aus (1) über Ni bei 250 °C und 250 atm mit 80 % Ausbeute.

Hydriert man Indol über Pd(OH)₂/BaSO₄ in Eisessig bei 18 oder 60 °C, so entstehen bei einer H₂-Aufnahme von 3–4



Moläquivalenten dunkelgefärbte Produkte. Wird die Hydrierung unter Zusatz von Salzsäure bei 60 °C durchgeführt, so wird schnell 1 Moläquivalent Wasserstoff aufgenommen, und die Hydrierung bleibt stehen. Man isoliert 2,3-Dihydroindol (2) mit 80 % Ausbeute. Dieses Produkt wird in Eisessig am gleichen Katalysator bei 60 °C zu Octahydroindol (3) (80 %) hydriert. Hydriert man (2) aber in 1 N Salzsäure bei 60 °C, so erhält man mit 64 % Ausbeute 3,3a,4,5,6,7-Hexahydro-2H-indol (4).

Kuhn und Haas^[3] erhielten unter diesen Bedingungen aus Anilin Cyclohexanon und vermuteten, daß die Hydrierung über die Immoniumverbindung (5) verläuft. Betrachtet man



(2) als substituiertes Anilin, so wird diese Vermutung durch das Auftreten des Imins (4) bestätigt. Die Konstitution von (4), das als Zwischenprodukt für die Synthese von Erythranen auf anderem Wege hergestellt worden ist^[4], wurde durch IR-^[5] und NMR-Spektren bewiesen.

2,3-Dihydroindol (2): 2 g Pd(OH)₂/BaSO₄^[6] wurden in 50 ml Eisessig vorhydriert, 2,34 g Indol in 20 ml 2 N HCl zugegeben und in einer Schüttelbirne bei 60 °C und Normaldruck 1,5 Std. hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, das