

CYCLOADDITIONEN VON HALOGENSULFONYLISOCYANATEN AN ACETYLENE

K. Clauß und H. Jensen

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,

D 623 Frankfurt (M)-Höchst

(Received in Germany 26 November 1969; received in UK for publication 10 December 1969)

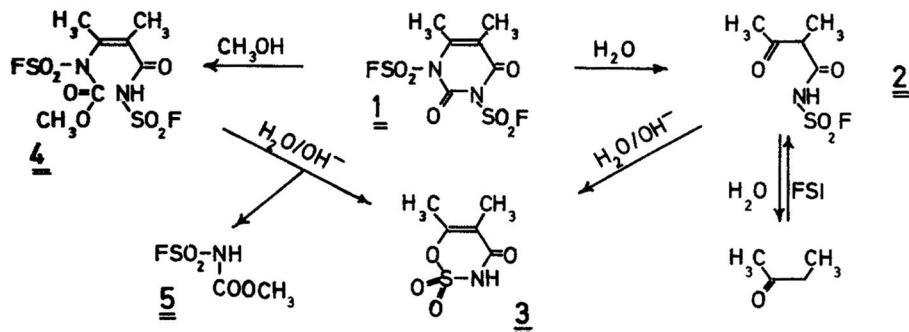
Umsetzungen von Chlorsulfonylisocyanat mit Doppelbindungssystemen wie Olefinen¹), Diolefinen²) und Allenen³) sind in jüngster Zeit mehrfach beschrieben worden. Dagegen blieben Reaktionen zwischen Acetylenen und Halogensulfonylisocyanaten bisher unbekannt. Wir untersuchten die Einwirkung von Fluor- und Chlorsulfonylisocyanat auf Butin-(2) und Hexin-(1).

2 Mol Fluorsulfonylisocyanat (FSI) und Butin-(2) vereinigen sich bei Raumtemperatur in Chlorkohlenwasserstoffen während einiger Tage mit 83 % Ausbeute zu dem Uracil-disulfofluorid 1 *), Schmp. 108,5°. IR (CH₂Cl₂) 1785 und 1750 (C=O), 1650 (C=C), 1470 und 1225 cm⁻¹ (SO₂F); UV (absol. Dioxan): λ_{max} 258 nm, log ε 3,93; ¹H-NMR (CDCl₃) 2,1 (q, J ca. 1 Hz), 2,5 ppm (q, J ca. 1 Hz) im Verhältnis 1:1 (CH₃-C=C-CH₃). Die Struktur von 1 ergibt sich aus den in Schema 1 dargestellten Abbaureaktionen.

Durch Hydrolyse bei Raumtemperatur liefert 1 je 1 Mol CO₂, Amidosulfofluorid und 2, Schmp. 44-5°; IR (CH₂Cl₂) 3330 (NH), 1755 und 1710 (C=O), 1470 und 1235 cm⁻¹ (SO₂F); ¹H-NMR (CDCl₃) 1,50 (d, J = 7,3 Hz), 2,34 (s), 3,83 (q, J = 7,3 Hz), 10,7 ppm (s) im Verhältnis 3:3:1:1. 1 und 2 gehen in siedendem Wasser in Butanon-(2) über, aus dem sich 2 umgekehrt mit FSI herstellen lässt.

Wird 1 unter ständigem Abpuffern hydrolysiert, so erhält man 3, das auch unmittelbar aus 2 entsteht (95 % Ausbeute). 3 schmilzt bei 108 - 8,5°, ist eine einbasige Säure, IR (CH₂Cl₂) 3330 (NH), 1725 und 1685 (C=O), 1665 (C=C), 1400 und 1205 cm⁻¹ (SO₂); UV (CH₃OH) λ_{max} 225 nm, log ε 3,85. ¹H-NMR (Aceton-D₆) 1,95 (q, J ca. 1 Hz), 2,25 (q, J ca. 1 Hz), 9,8 ppm (s) im Verhältnis

*) Alle Substanzen geben korrekte Analysen und Molgewichte.

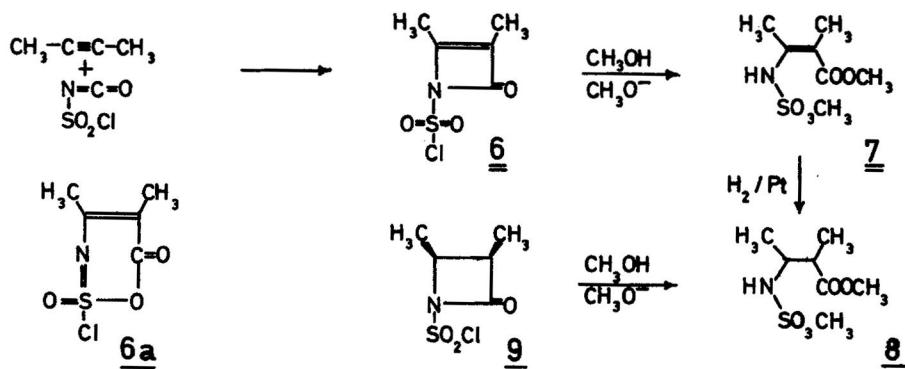


3:3:1. Die Ringbildung ermöglicht offenbar den nucleophilen Angriff des Enolat-Ions von 2 auf die sonst schwer zu spaltende Sulfofluorid-Gruppe.

Methanol sprengt den Uracil-Ring von 1 zum Urethan 4 (88 % Ausbeute). 4, Schmp. 123-5°, IR(CH₂Cl₂) 3330 (NH), 1790 und 1755 (C=O), 1470/1450 und 1235/1220 cm⁻¹ (SO₂F); UV (CH₃OH) λ_{max} 209 nm, log ε 4,0; ¹H-NMR (Aceton-D₆) 2,16 (s), 3,96 (s), 11,1 ppm (s) im Verhältnis 6:3:1, gibt durch weitere Hydrolyse das Urethan-sulfofluorid 5, das schon früher aus FSI und Methanol erhalten wurde 4): Fp. 70-1°, IR(CH₂Cl₂) 3230 (NH), 1780 (C=O), 1470 und 1212 cm⁻¹ (SO₂F); ¹H-NMR (CHCl₃) 3,94 (s), 9,1 ppm (s) im Verhältnis 3:1. Als anderes Spaltstück von 4 sollte man 2 erwarten. Da die Hydrolyse jedoch in gepufferter Lösung vorgenommen werden muß, findet man stattdessen 3.

Analog zum Butin-(2) setzt sich auch das Hexin-(1) mit 2 Mol FSI um. Mit 28% Ausbeute entsteht 6-n-Butyluracil-1,3-disulfofluorid, Schmp. 46-7°, IR(CH₂Cl₂) 1785 und 1750 (C=O), 1650 (C=O), 1470 und 1235 cm⁻¹ (SO₂F); UV (absol. Dioxan) λ_{max} 252 nm, log ε 3,94; ¹H-NMR (CDCl₃) um 1,0 (m), 1,6 (m), 2,85 (m), 5,9 ppm (s) im Verhältnis 3:4:2:1. Der n-Butylrest nimmt die 6-Stellung am Uracil-Ring ein. Das folgt aus der Hydrolyse zu Hexanon-(2) (55 % d. Th.).

Völlig anders als FSI verhält sich Chlorsulfonylisocyanat (CSI). Je ein Mol CSI und Butin-(2) vereinigen sich bei Raumtemperatur in aliphatischen Chlor-kohlenwasserstoffen über Nacht zu einem kristallinen, empfindlichen Produkt vom Schmp. 57°⁵). Ausbeute 50 % d. Th.; IR(CH₂Cl₂) 1620, 1500, ferner 1390 und 1207 cm⁻¹ (SO₂Cl); UV (absol. Dioxan) λ_{max} 290 nm, log ε 3,62; ¹H-NMR (CDCl₃) 2,1 (s), 2,4 ppm (s) (2 CH₃-C=). Die Substanz enthält kein positiviertes Chlor (KJ-Stärke). Dieser Verbindung ordnen wir die Struktur 6 (Schema 2) zu.



Sie zerfällt durch Hydrolyse in der Kälte bei $p_{\text{H}} 7$ in Sulfamidsäure, HCl und α -Methylacetessigsäure, die als Methylester charakterisiert wurde. Demnach muß bei der Bildung von 6 die Carbonylgruppe des CSI an das eine Ende der Dreifachbindung des Butins getreten sein. An das andere Ende hat sich der Stickstoff angelagert, wie die Umsetzung von 6 mit 1 Mol CH_3ONa in Methanol zeigt. Hierbei entsteht nämlich mit 72 % Ausbeute der Diester 7, Schmp. 28° , $\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 1667 (C=O), 1620 (C=C), 1190 cm^{-1} (SO_2OCH_3); $\text{UV}(\text{CH}_3\text{OH}) \lambda_{\text{max}}$ 263 nm, $\log \epsilon$ 4,23; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 1,86 (q, J ca. 1 Hz), 2,20 (q, J ca. 1 Hz), 3,75 (s), 3,87 (s), 12.0 ppm (s) im Verhältnis 3:3:3:3:1. 7 löst sich in NaOH , aber nicht in Na_2CO_3 , so daß ein Strukturelement $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$ auszuschließen ist. Saure Hydrolyse ergibt Methyl- α -methylacetooacetat. Hydrierung in Essigester führt zum gesättigten Diester 8. Dieser wurde auch aus dem *cis*-3,4-Dimethyl-azetidin-2-on-1-sulfochlorid 9 *) durch methanolisches CH_3ONa dargestellt. 8 schmilzt bei $24 - 25^\circ$, n_{D}^{20} 1,4507 $\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 3330 (NH), 2900 (CH), 1738 (CO), 1178 cm^{-1} (SO_3CH_3), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 1,21 (d, J \sim 7 Hz), 1,26 (d, J \sim 7 Hz), 2,7 (m), ca. 3,7 (m), 3,71 (s), 3,81 (s), 5,7 ppm (d, J = 9 Hz) im Verhältnis 3:3:1:1:3:3:1.

Die Fixierung des Stickstoffs unmittelbar am Kohlenwasserstoffgerüst bestätigt sich auch in der massenspektrometrischen Abbaureihe von 6, die unter Exakter Massenbestimmung aufgenommen wurde. Hierbei verliert das Molekül (m/e 195) nacheinander CO, Cl und SO_2 zu einem Restion m/e 68, das nur noch den Stickstoff am Butin-Skelett enthält. Der primär erfolgende Austritt von CO unter Erhaltung aller übrigen Bindungen stützt ebenfalls die Struktur 6.

Die vorstehend beschriebenen Befunde lassen aber die Entscheidung zwischen 6 und der valenzisomeren Form 6a offen. Im IR-Spektrum fehlt die sowohl für ein Anhydrid als auch für ein ungesättigtes β -Lactam ⁷) erwartete kurzwellige C=O-Bande. Wir führen das auf die Besonderheiten des β -Amino-vinyl-carbonyl-Systems⁸) zurück, die sich auch in der CO-Frequenz von 7 gegenüber 8 äußern. Unsere Bevorzugung der Struktur 6 beruht auf den IR-Banden der $-\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe. Sie liegen bei 1390 und 1207 cm^{-1} deckungsgleich mit den entsprechenden Frequenzen von 9 und allen bekannten β -Lactam-N-sulfochloriden. Infolge der linearen Korrelation von symmetrischer und asymmetrischer Schwingung der $-\text{SO}_2$ -Gruppe ⁹) wäre das für 6a unwahrscheinlich.

Den Herren Dr. Rehling und Dr. Friedrich danken wir für ihre aufgeschlossene Mitarbeit bei der Aufnahme und Diskussion der IR-, Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

LITERATUR

- ¹) R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963)
Angew. Chem. 80, 179 (1968)
- ²) P. Goebel u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 722, 122 (1969)
- ³) E. Moriconi u. J. F. Kelly, J. org. Chem. 33, 3036 (1968)
- ⁴) D. Grimm, unveröffentlicht
- ⁵) H. Biener, unveröffentlicht
- ⁶) H. Bestian, H. Biener, K. Clauß u. H. Heyn, Liebigs Ann. Chem. 718, 94 (1968)
- ⁷) K. R. Henery-Logan u. J. V. Rodricks, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3524 (1963)
- ⁸) Z.B. F. Korte u. K. Trautner, Chem. Ber. 95, 295 (1962)
- ⁹) L. J. Bellamy und R. L. Williams, J. Chem. Soc. [London] 1957, 863