

# 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)

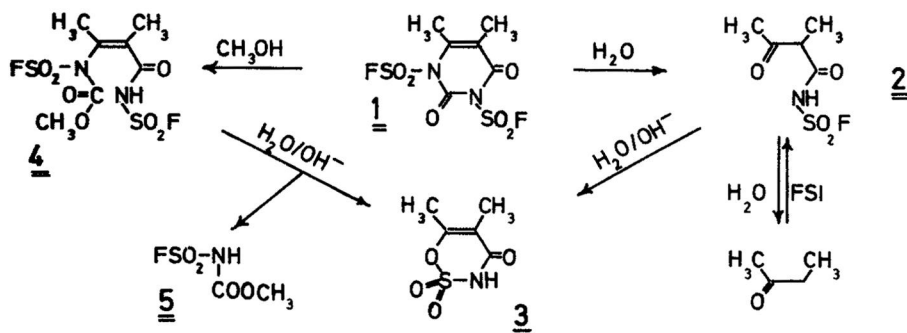
Umsetzungen von Chlorsulfonylisocyanat mit Doppelbindungssystemen wie Olefinen <sup>1</sup>), Diolefinen <sup>2</sup>) und Allenen <sup>3</sup>) sind in jüngster Zeit mehrfach beschrieben worden. Dagegen blieben Reaktionen zwischen Acetylenen und Halogensulfonylisocyanaten bisher unbekannt. Wir untersuchten 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 <sup>\*</sup>), Schmp. 108,5°. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 1785 und 1750 (C=O), 1650 (C=C), 1470 und 1225 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>F); UV (absol. Dioxan):  $\lambda_{\max}$  258 nm, log  $\epsilon$  3,93; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 2,1 (q, J ca. 1 Hz), 2,5 ppm (q, J ca. 1 Hz) im Verhältnis 1:1 (CH<sub>3</sub>-C=C-CH<sub>3</sub>). Die Struktur von 1 ergibt sich aus den in Schema 1 dargestellten Abbaureaktionen.

Durch Hydrolyse bei Raumtemperatur liefert 1 je 1 Mol CO<sub>2</sub>, Amidosulfofluorid und 2, Schmp. 44-5°; IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 3330 (NH), 1755 und 1710 (C=O), 1470 und 1235 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>F); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 3330 (NH), 1725 und 1685 (C=O), 1665 (C=C), 1400 und 1205 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>); UV (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  225 nm, log  $\epsilon$  3,85. <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>) 1,95 (q, J ca. 1 Hz), 2,25 (q, J ca. 1 Hz), 9,8 ppm (s) im Verhältnis

<sup>\*</sup>) Alle Substanzen geben korrekte Analysen und Molgewichte.

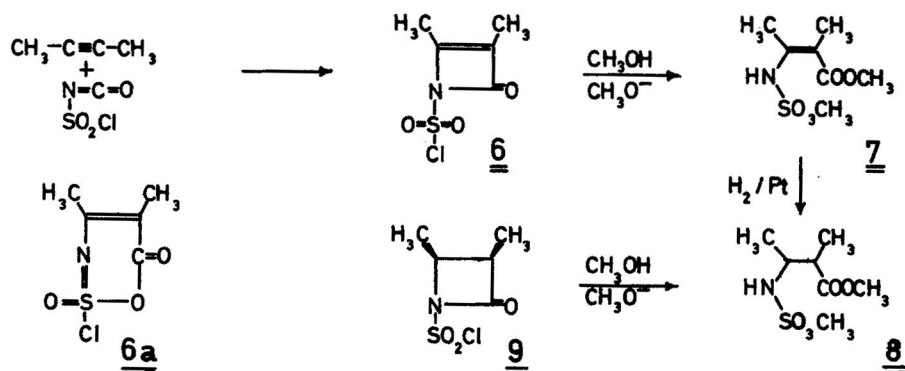


3:3:1. Die Ringbildung ermöglicht offenbar den nucleophilen Angriff des Enolat-Ions von 2 auf die sonst schwer zu spaltende Sulfofluorid-Gruppe.

Methanol sprengt den Uracil-Ring von 1 zum Urethan 4 (88 % Ausbeute). 4, Schmp. 123-5°, IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 3330 (NH), 1790 und 1755 (C=O), 1470/1450 und 1235/1220 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>F); UV (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> 209 nm, log ε 4,0; <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>) 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 <sup>4</sup>): Fp. 70-1°, IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 3230 (NH), 1780 (C=O), 1470 und 1212 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>F); <sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>) 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(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 1785 und 1750 (C=O), 1650 (C=O), 1470 und 1235 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>F); UV (absol. Dioxan) λ<sub>max</sub> 252 nm, log ε 3,94; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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 Chlorkohlenwasserstoffen über Nacht zu einem kristallinen, empfindlichen Produkt vom Schmp. 57° <sup>5</sup>). Ausbeute 50 % d. Th.; IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 1620, 1500, ferner 1390 und 1207 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>Cl); UV (absol. Dioxan) λ<sub>max</sub> 290 nm, log ε 3,62; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 2,1 (s), 2,4 ppm (s) (2 CH<sub>3</sub>-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  $\alpha$ -Methylacetoessigsäure, 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  $\text{CH}_3\text{ONa}$  in Methanol zeigt. Hierbei entsteht nämlich mit 72 % Ausbeute der Diester 7, Schmp.  $28^\circ$ ,  $\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  1667 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1620 ( $\text{C}=\text{C}$ ),  $1190\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ); 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so daß ein Strukturelement  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$  auszuschließen ist. Saure Hydrolyse ergibt Methyl- $\alpha$ -methylacetoacetat. 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  $\text{CH}_3\text{ONa}$  dargestellt. 8 schmilzt bei  $24 - 25^\circ$ ,  $n_{\text{D}}^{20}$  1,4507  $\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  3330 (NH), 2900 (CH), 1738 (CO),  $1178\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_3\text{CH}_3$ ),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 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  $\text{SO}_2$  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  $\beta$ -Lactam <sup>7)</sup> erwartete kurzwellige C=O-Bande. Wir führen das auf die Besonderheiten des  $\beta$ -Amino-vinyl-carbonyl-Systems, <sup>8)</sup> zurück, die sich auch in der CO-Frequenz von 7 gegenüber 8 äußern. Unsere Bevorzugung der Struktur 6 beruht auf den IR-Banden der -SO<sub>2</sub>Cl-Gruppe. Sie liegen bei 1390 und 1207 cm<sup>-1</sup> deckungsgleich mit den entsprechenden Frequenzen von 9 und allen bekannten  $\beta$ -Lactam-N-sulfochloriden. Infolge der linearen Korrelation von symmetrischer und asymmetrischer Schwingung der -SO<sub>2</sub>-Gruppe <sup>9)</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

#### LITERATUR

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