

KARL-DIETRICH GUNDERMANN und ROSWITHA HUCHTING

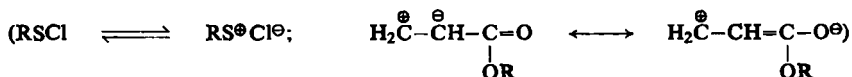
Über die Additionsrichtung von Alkylschwefelchloriden an Acrylsäure-Derivate

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

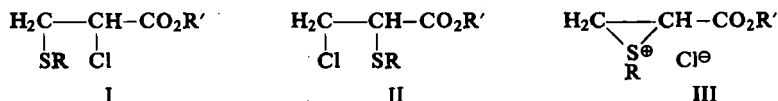
(Eingegangen am 26. März 1962)

Die Addition von Methylschwefelchlorid an Acrylsäure-methylester und Acrylnitril führt zu Gemischen der α -Chlor- β -methylmercapto- und α -Methylmercapto- β -chlor-propionsäure-Derivate; bei den Estern entstehen die Isomeren etwa im Mengenverhältnis 1:1. Ähnlich reagiert Isopropylschwefelchlorid mit Acrylester.

Über die Additionsrichtung von Alkylschwefelchloriden $RSCl$ an Acrylsäure-Derivate liegen in der Literatur widersprüchliche Angaben vor: H. BRINTZINGER und M. LANGHECK¹⁾, die erstmals die glatte Addition von einigen Alkylschwefelchloriden an Acrylsäure-ester beobachteten, erteilten den Reaktionsprodukten ohne näheren Beweis die Struktur von α -Chlor- β -alkylmercapto-propionsäure-estern I zu. Hingegen kamen I. L. KNUNYANTS und Mitarbb.²⁾ auf Grund der Reaktionen der Additionsprodukte und wegen der beim Acrylsäure-ester und bei Alkylschwefelchloriden zu erwartenden Polaritätsverhältnisse



zu dem Schluß, daß die Additionsprodukte die isomere Struktur II besitzen müßten.



Nun haben bereits N. KHARASCH und C. M. BUSS³⁾ bei Umsetzungen von Olefinen mit Aryl-sulfonylchloriden gefunden, daß die Polaritäten der Reaktionspartner allein nicht entscheidend für die Additionsrichtung sind, weil intermediär Äthylen-sulfonium-Ionen auftreten können; im Falle der Addition von Alkylschwefelchloriden an Acrylsäure-ester wäre dann mit der Zwischenstufe III zu rechnen⁴⁾.

Je nachdem, wie der Ring in III durch das Cl^{\ominus} -Ion aufgespalten wird, können I oder II oder beide entstehen, wobei außer der Struktur des Äthylen-sulfoniumions die Milieubedingungen (Konzentrationsverhältnisse, Lösungsmittel usw.) von Bedeutung sein dürften. Man sollte im Hinblick auf diese verschiedenen Einflüsse erwarten, daß weder I noch II ausschließlich, sondern ein Gemisch beider gebildet würde.

¹⁾ Chem. Ber. 87, 325 [1954].

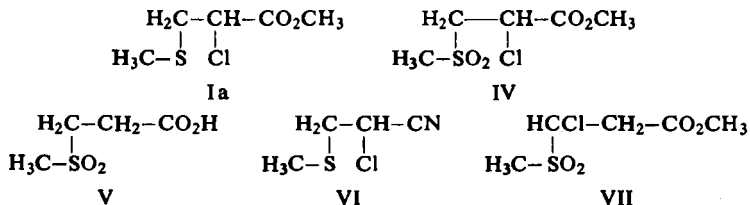
²⁾ Doklad. Akad. Nauk SSSR 135, 81 [1960]; s. dort frühere Arb.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 2724 [1949]; W. L. ORR und N. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. 78, 1201 [1956]; 75, 6030 [1953].

⁴⁾ Vgl. auch H. BÖHME, H. BEZZENBERGER und H. D. STACHEL, Liebigs Ann. Chem. 602, 1 [1957].

Wir fanden am Beispiel der Addition von Methylschwefelchlorid an Acrylsäure-methylester und Acrylnitril, daß die Additionsprodukte in der Tat Gemische der isomeren Chlor-methylmercapto-propionsäure-Derivate darstellen, wobei die Struktur der Additionsprodukte nach der bereits für das Umsetzungsprodukt von Schwefel-dichlorid und Acrylester angegebenen Methode untersucht wurde⁵⁾.

Zunächst wurde α -Chlor- β -methylmercapto-propionsäure-methylester (Ia) (aus α -Chlor-acrylsäure-methylester und Methylmercaptan⁶⁾) mit Eisessig/Perhydrol in den kristallinen Sulfonylester IV übergeführt, der in 50-proz. Ausbeute an analysenreinem Produkt isoliert werden konnte; seine Hydrolyse und Enthalogenerung mit Zinkstaub in Eisessig lieferte in 90-proz. Ausbeute β -Methylsulfonyl-propionsäure (V). Damit ist die Struktur des Esters Ia bewiesen (vgl. hierzu auch^{7,8)}). Beim Erhitzen



von IV mit Kaliumjodid in saurer Lösung wird Jod frei; es gelang, die modifizierte⁹⁾ Methode von N. H. CROMWELL und R. A. WANKEL¹⁰⁾ für die Bestimmung von α -Chlorketonen durch eine weitere geringfügige Abwandlung auch für die quantitative Bestimmung von Verbindungen des Typs IV anzuwenden.

Das Additionsprodukt aus Acrylsäure-methylester und Methylschwefelchlorid, welches analog der Vorschrift von BRINTZINGER und LANGHECK¹⁾ für das Äthylmercapto-Derivat dargestellt wurde, unterschied sich bezüglich Siedepunkt und Brechungsindex kaum von Ia (s. auch⁸⁾); es wurde unter gleichen Bedingungen wie Ia mit Eisessig/H₂O₂ oxydiert. Das so erhaltene sirupöse Sulfongemisch enthielt ca. 50% IV, wie aus dem Verhältnis des Gesamtchlorgehalts zum als α -Chlor-ester gebundenen Chlor hervorging. Nach längerem Stehenlassen kristallisierte ein Teil des im Gemisch enthaltenen IV aus (15% d. Th.). Somit sind bei der Addition von CH₃SCl an Acrylsäure-methylester I und II etwa zu gleichen Teilen entstanden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei dem Umsetzungsprodukt aus Isopropylschwefelchlorid und Acrylester¹⁾ gemacht, das zu ca. 58% aus dem Ester I bestand.

Die Oxydation von authentischem α -Chlor- β -methylmercapto-propionitril (VI)¹¹⁾ gab kein kristallines Sulfon; daher verseifte man das erhaltene sirupöse Sulfongemisch mit Salzsäure und veresterte mit Methanol. Bemerkenswert ist, daß dabei nicht der erwartete Ester IV entstand, sondern ein kristalliner isomere Ester mit ca. 70° höherem Schmelzpunkt. Dieser isomere Ester lieferte bei der Verseifung und Ent-

⁵⁾ K.-D. GUNDERMANN und C. BURBA, Chem. Ber. 94, 2157 [1961].

⁶⁾ K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 91, 1330 [1958].

⁷⁾ K.-D. GUNDERMANN, Liebigs Ann. Chem. 588, 167 [1954].

⁸⁾ M. G. LINKOWA, N. D. PATRINA und I. L. KNUNYANTS, Doklad. Akad. Nauk SSSR 127, 799 [1959].

⁹⁾ K.-D. GUNDERMANN und G. HOLTSMANN, Chem. Ber. 91, 160 [1958].

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 1320 [1948].

¹¹⁾ K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 89, 1263 [1956].

halogenierung mit Zink glatt β -Methylsulfonyl-propionsäure (V), so daß er also sicher eine β -ständige Sulfonylgruppe besitzt. Andererseits wird mit Kaliumjodid in Dimethylformamid/Salzsäure kein Jod freigemacht, so daß das Cl-Atom nicht α -ständig zur Estergruppe gebunden sein kann. Gerade das Ausbleiben der Reaktion mit KJ spricht hingegen dafür, daß das Cl-Atom am gleichen C-Atom sitzt wie die Sulfonylgruppe, denn F. G. BORDWELL und G. D. COOPER¹²⁾ beobachteten bei α -Halogensulfonen in vielen Fällen eine ausgesprochene Reaktionsträgheit gegenüber nucleophiler Substitution (auch beim Chlormethyl-phenylsulfon $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2Cl$ bleibt die Reaktion mit KJ aus). Der IV isomere Ester muß somit die Struktur VII besitzen, wobei noch nicht geklärt ist, wie VII sich aus VI gebildet hat.

Analoge Umsetzungen des Additionsproduktes aus Acrylnitril und Methylschwefelchlorid ergaben in ca. 10-proz. Ausb. den Ester VII; somit liegt im Additionsprodukt ebenfalls ein Gemisch von VI mit dem stellungsisomeren α -Methylmercapto- β -chlorpropionitril vor. Da sich die oben erwähnte Bestimmungsmethode für α -Chlor-ester bisher nicht auf α -Chlor-nitrile übertragen ließ, konnte der Anteil von VI im Additionsprodukt nicht quantitativ ermittelt werden; wahrscheinlich werden aber die Mengenverhältnisse ähnlich liegen wie bei den entsprechenden Estern.

Dem LANDESAMT FÜR FORSCHUNG DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α -Chlor- β -methylsulfonyl-propionsäure-methylester (IV): 10 g *α -Chlor- β -methylmercapto-propionsäure-methylester (Ia)*⁶⁾ wurden in 170 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und Acetanhydrid gelöst und hierzu unter Eiskühlung 50 ccm *Perhydrol* getropft. Man ließ 3 Tage bei Raumtemperatur stehen, dampfte dann i. Vak. ein und kristallisierte das Rohsulfon (11.9 g) aus Methanol/Wasser um. Schmp. 58–60°, Ausb. 6 g (50% d. Th.).

$C_5H_9ClO_4S$ (200.7) Ber. C 29.93 H 4.52 Cl 17.67 S 15.98

Gef. C 29.97 H 4.64 Cl 17.40 S 15.72

Mol.-Gew. 200 (kryoskop. in Dioxan)

Gehalt an α -Chlor-ester nach^{9,10)}: 100%. Durchführung der Bestimmung wie angegeben⁹⁾, jedoch muß 120 Min. auf dem Dampfbade erwärmt werden.

β -Methylsulfonyl-propionsäure (V): 8 g IV wurden mit 100 ccm 20-proz. Salzsäure 7 Stdn. rückfließend erhitzt. Die nach Eindampfen i. Vak. auskristallisierende α -Chlor- β -methylsulfonyl-propionsäure erwärmte man mit 20 g Zinkstaub in 100 ccm Eisessig 8 Stdn. unter Rühren auf dem Dampfbad, filtrierte, dampfte i. Vak. zur Trockne, löste den Rückstand in Wasser; die von Zn-Ionen mittels Kationenaustauscher (Lewatit S 100) befreite Lösung wurde eingedampft und V aus Chloroform/Aceton umkristallisiert. Ausb. 5.5 g (90% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp.¹³⁾ 102–105°.

IV aus dem Additionsprodukt von Methylschwefelchlorid und Acrylester: 38 g *Acrylsäure-methylester* wurden nach BRINTZINGER¹⁾ mit 30.5 g *Methylschwefelchlorid*¹⁴⁾ in 100 ccm Äther umgesetzt. Fraktionierung gab 55.2 g (81% d. Th.) Additionsprodukt, Sdp.₁₂ 91–96°, n_D^{20} 1.4901.

$C_5H_9ClO_2S$ (168.6) Ber. Cl 21.02 S 19.01 Gef. Cl 20.74 S 18.35

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 5184 [1951].

¹³⁾ G. BARGER und F. P. COYNE, Biochem. J. 22, 1425 [1928].

¹⁴⁾ H. BRINTZINGER und Mitarbb., Chem. Ber. 83, 87 [1950].

Oxydation von 10 g hiervon mit Eisessig/Perhydrol wie bei Ia lieferte 11.6 g farblosen Sirup; Gesamt-Cl-Gehalt (nach Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure) 15.3% (ber. 17.7%), Gehalt an α -Chlor-ester: 45.8%. Zur Entfernung geringer Mengen H_2O_2 wurde vor den Bestimmungen 1 Stde. in methanol. Lösung mit Platinstückchen erhitzt.

Nach vier Wochen waren aus dem Sirup 1.73 g (15% d. Th.) IV auskristallisiert; Schmp. und Misch-Schmp. 58–60° (nach Umkrist. aus Methanol/Wasser).

β -Methylsulfonyl-propionsäure (V) aus α -Chlor- β -methylmercapto-propionitril (VI): Eine Lösung von 7.1 g VI in 120 ccm Eisessig/Acetanhydrid (1:1) wurde unter Kühlung mit Eis/Kochsalz portionsweise mit 36 ccm Perhydrol versetzt. Man ließ das Gemisch sehr langsam auf Raumtemp. kommen (bei zu schnellem Erwärmen stürmische Reaktion!), dampfte nach 4 Tagen zum Sirup ein, erhitze diesen 6 Stdn. rückfließend mit 60 ccm 20-proz. Salzsäure und dampfte zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit Aceton extrahiert und die nach Abdampfen des Acetons verbleibende Säure sogleich mit absol. Methanol/Chlorwasserstoff verestert. Ausb. 3.6 g (34% d. Th.) *β -Chlor- β -methylsulfonyl-propionsäure-methylester (VII)*, Schmp. 129–131° (nach Umkrist. aus Wasser).

$C_5H_9ClO_4S$ (200.7) Ber. C 29.93 H 4.52 Cl 17.67 S 15.98

Gef. C 29.72 H 4.58 Cl 17.70 S 15.81

Mol.-Gew. 190 (kryoskop. in Dioxan)

Gehalt an α -Chlor-ester: 0%. Bei 5stdg. Erhitzen von VII mit Triäthylamin in Dimethylformamid auf dem Dampfbad wurden 97% des Chlorgehaltes ionogen abgespalten.

Enthalogenierung von VII mit Zinkstaub/Eisessig wie bei IV gab V in 90-proz. Ausbeute.

VII aus dem Additionsprodukt von Methylschwefelchlorid und Acrylnitril: 30 g Methylschwefelchlorid wurden unter Rühren bei -5° zu 22 g Acrylnitril in 50 ccm Äther getropft. Nach Stehenlassen über Nacht wurde fraktioniert. Ausb. 26.9 g (55% d. Th.) Additionsprodukt, Sdp.₁₀ 98–104°, n_D^{20} 1.510.

C_4H_6ClNS (135.6) Ber. Cl 26.15 N 10.33 Gef. Cl 26.30 N 10.22

Oxydation des Additionsproduktes und anschließende Verseifung und Veresterung wie bei VI gab ca. 10% d. Th. des krist. Esters VII vom Schmp. und Misch-Schmp. 129–131°.

Oxydation des Additionsproduktes aus Isopropylschwefelchlorid und Acrylsäure-methylester: 6.2 g des nach BRINTZINGER und LANGHECK¹⁾ dargestellten Additionsproduktes (Sdp.₁₂ 104°) aus Isopropylschwefelchlorid und Acrylsäure-methylester lieferten bei der Oxydation mit 31 ccm Perhydrol in 105 ccm Eisessig/Acetanhydrid wie bei Ia 6.8 g sirupöses Sulfonester-Gemisch, aus dem sich auch nach monatelangem Stehenlassen keine kristallinen Produkte abschieden. Gesamt-Cl-Gehalt (nach Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure): 12.9% (ber. 15.5%), Gehalt an α -Chlor-ester: 48.2%. Vor den Bestimmungen wurde 1 Stde. in methanol. Lösung mit Platinstückchen erhitzt.