

Ilse Hagedorn, Hans Etling und Karl Edgar Lichtel

Isonitrile, VIII¹⁾

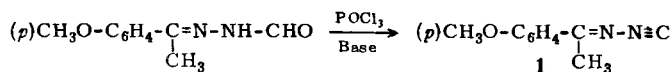
Darstellung von *N.N'*-Bis-arylsulfonyl-formamidinen

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

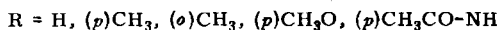
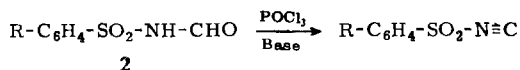
(Eingegangen am 15. Juli 1965)

Aus *N*-Formyl-arylsulfonamiden (**2**) entstehen bei Umsetzung mit Phosphoroxychlorid in Base nicht die erwarteten Sulfonyl-isocyanide, sondern *N.N'*-Bis-arylsulfonyl-formamidine (**3**).

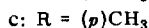
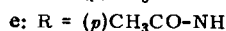
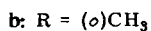
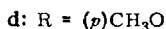
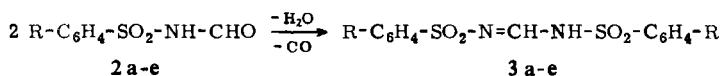
Im Rahmen unseres Programms, durch Dehydratation von *N*-substituierten Formamid-Derivaten Verbindungen herzustellen, in denen die Isonitrilgruppe mit einem Heteroatom verknüpft ist, war es gelungen, bei Einsatz von z. B. 4-Methoxy-acetophenon-formylhydrazon das konjugierte *N*-Isonitril **1** darzustellen²⁾.



Deshalb erschien es nicht ausgeschlossen, daß unter den gleichen Bedingungen aus *N*-formylierten Arylsulfonamiden (**2**) die entsprechenden Sulfonyl-isocyanide mit einer an Schwefel gebundenen Isonitrilgruppe entstehen könnten:



Aus der Umsetzung von **2** in *Pyridin* mit Phosphoroxychlorid resultierten jedoch in bis zu 83-proz. Ausbeute *N.N'*-Bis-arylsulfonyl-formamidine (**3**)³⁾.



Die Kondensation verläuft schon bei 0° rasch. Bereits beim Zutropfen des Säurechlorids zur Lösung des formylierten Sulfonamids in *Pyridin* setzt Kohlenmonoxyd-Entwicklung ein.

¹⁾ VII. Mitteil.: *I. Hagedorn und U. Eholzer*, Chem. Ber. **98**, 936 (1965).

²⁾ *I. Hagedorn und U. Eholzer*, Vortragsreferat Angew. Chem. **74**, 499 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 514 (1962).

³⁾ *H. Etling*, Dissertat. Univ. Freiburg i. Br. 1963.

Kalium-tert.-butylat ist als Base weniger geeignet: Die Ausbeuten sind wesentlich niedriger. Bei Verwendung von Äthylat tritt keine Gasentwicklung auf, weil das Säurechlorid offenbar bevorzugt mit dem Alkoholat-Anion reagiert.

2a, gelöst in Tetrahydrofuran, läßt sich auch in Gegenwart von Triäthylamin in 3a überführen. Das Reaktionsprodukt fällt dabei als Triäthylammoniumsalz aus.

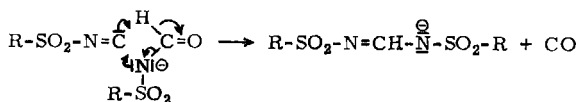
Die Struktur der Verbindungen 3 ist durch Vollanalyse, Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* und IR-Spektren gesichert. Auch die chemischen Eigenschaften beweisen die Struktur: Die Acidität der Imidogruppe äußert sich in der Löslichkeit in Natriumcarbonat-Lösung. Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure bewirkt Hydrolyse zu Sulfonamid und Ameisensäure. Alkylierung mit Orthoameisensäure-estern führt zu den entsprechenden *N*-alkylierten Verbindungen⁴⁾.

N,N'-Bis-arylsulfonyl-formamidine (3) sind u. W. noch nicht beschrieben. *C. Runti*⁵⁾ glaubte, allerdings nur auf Grund des Stickstoff-Wertes, durch Kondensation von Benzolsulfonamid und Orthoameisensäure-ester *N,N'*-Bis-benzolsulfonyl-formamidin mit dem Schmp. 108–110° erhalten zu haben. Unser Produkt 3a schmilzt bei 155–156°.

Deshalb haben wir die *Runtischen* Angaben nachgeprüft, konnten sie aber nicht bestätigen. In acht nach seiner Darstellungsvorschrift durchgeführten Ansätzen entstand kein Formamidin-Derivat⁴⁾. Darüber hinaus wurde die Struktur von 3a mit dem Schmp. 155–156° durch ein NMR-Spektrum gesichert: Die Integration der Signale ergab für Methin-:Phenyl-:Imid-Protonen ein Verhältnis von 1:10:1 ($\tau = 1.36, 2.11-2.44, 2.7$; Lösungsmittel Äthanol, Tetramethylsilan als interner Standard). Außerdem wurde zusätzlich das Molekulargewicht im Dampfdruck-Osmometer in Aceton bei 37° zu 310 (324.4) bestimmt. *Runti* muß also ein anderes Produkt in Händen gehabt haben.

Die zur Gewinnung von 3 benötigten *N*-Formyl-arylsulfonamide (2) wurden nach *Burmistrov*⁶⁾ aus Arylsulfonamiden, Ameisensäureester und Natriummethylat hergestellt. Nicht beschrieben waren die entsprechenden 2-Methyl-, 4-Methoxy- und 4-Acetamino-Derivate. Man erhält 2 noch einfacher aus dem gut getrockneten Natriumsalz des Sulfonamids – mit Natronlauge hergestellt – durch Erwärmen mit Ameisensäureester in Methanol.

Wir hatten früher, im Zusammenhang mit einer zur Diskussion gestellten elektrophilen Reaktivität des Isonitril-Kohlenstoffatoms, a priori angenommen, daß bei der Bildung der Verbindungen 3 die Stufe des Sulfonyl-isocyanids durchlaufen wird⁷⁾.



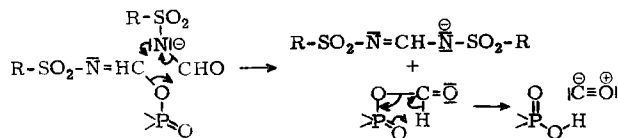
4) *K. E. Lichtel*, Diplomarb., Univ. Freiburg i. Br. 1965.

5) *C. Runti*, Ann. Chim. applicata 50, 847 (1960).

6) *S. J. Burmistrov* und *G. E. Krakovtseva*, Ukrain. Khim. Zhur. 24, 348 (1958); *C. A.* 53, 1219c (1959).

7) *I. Hagedorn*, *U. Eholzer* und *H. D. Winkelmann*, Vortragsreferat Angew. Chem. 76, 583 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 647 (1964).

Da aber IR-spektrographisch in keinem der Ansätze eine Isonitrilgruppe, d. h. eine Absorption um 2100/cm nachweisbar war, halten wir, besonders im Hinblick auf die ausgeprägte Nucleophilie des Stickstoffatoms im Anion des *N*-formylierten Sulfonamids, ein Reaktionsgeschehen in folgender Formulierung für wahrscheinlicher:



Wir danken den *Farbenfabriken Bayer AG* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die formylierten Arylsulfonamide wurden entspr. Lit.⁶⁾ dargestellt.

N-[2-Methyl-benzolsulfonyl]-formamid (**2b**): Ausb. 77%. Farblose Kristalle aus absol. Benzol. Schmp. 135–136.5°.

$C_8H_9NO_3S$ (199.2) Ber. C 48.23 H 4.55 N 7.00 S 16.10
Gef. C 48.20 H 4.28 N 6.91 S 15.56

N-[4-Methoxy-benzolsulfonyl]-formamid (**2d**): Ausb. 72%. Farblose Kristalle aus Methanol/Wasser. Schmp. 96–97°.

$C_8H_9NO_4S$ (215.2) Ber. C 44.64 H 4.22 N 6.51 S 14.90
Gef. C 44.66 H 4.46 N 6.63 S 14.59

N-[4-Acetamino-benzolsulfonyl]-formamid (**2e**): Ausb. 83.4%. Farblose Kristalle aus Methanol oder Glykolmonomethyläther-acetat. Schmp. 227–229°.

$C_9H_{10}N_2O_4S$ (242.3) Ber. C 44.62 H 4.16 N 11.56 S 13.24
Gef. C 44.81 H 4.17 N 11.23 S 13.61

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von N,N'-Bis-arylsulfonyl-formamidinen (3): In einem mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr versehenen 250-ccm-Dreihalskolben werden einer auf 0° gekühlten Lösung von 0.1 Mol *N*-Formyl-arylsulfonamid in 70 ccm absol. Pyridin unter Rühren 0.5 Mol $POCl_3$ in rascher Tropfenfolge zugegeben. Die dabei eintretende CO-Entwicklung hört gegen Ende des Zutropfens auf. Die farblose Lösung wird in 70 ccm konz. Salzsäure und 300 ccm Eiswasser eingerührt, wobei sich das Reaktionsprodukt kristallin abscheidet. Es wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen.

Triäthylaminsalz des N,N'-Bis-benzolsulfonyl-formamidins: Einer Lösung von 3.7 g (0.02 Mol) *N*-Formyl-benzolsulfonamid in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran und 14 ccm Triäthylamin wurden unter Rühren und Eiskühlung 1.53 g (0.01 Mol) $POCl_3$ zugetropft. Dabei trat CO-Entwicklung auf und es fiel ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt und mit absol. Äthanol gewaschen. Ausb. 24 g (58%). Farblose Prismen aus Wasser. Schmp. 122–123°.

$C_6H_{16}N]C_{13}H_{11}N_2O_4S_2$ (425.6) Ber. C 53.60 H 6.39 N 9.87 S 15.07
Gef. C 53.33 H 6.60 N 9.76 S 15.03

Dargestellte *N.N'*-Bis-arylsulfonyl-formamidine 3

Verb.	% Ausb. Schmp.	Kristallisiert aus	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	S
3a	80	absol. Benzol	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂ (324.4)	Ber. 48.41	3.72	8.62	19.77
	155—156°			Gef. 48.20	3.62	8.39	19.90
3b	67	absol. Benzol	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂ (352.4)	Ber. 51.13	4.61	7.95	18.20
	136—137°			Gef. 51.10	4.67	7.63	18.17
3c	77.6	Methanol/Wasser	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂ (352.4)	Ber. 51.13	4.61	7.95	18.20
	182°			Gef. 51.35	4.65	8.19	18.05
3d	70.2	Methanol/Wasser	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₆ S ₂ (384.4)	Ber. 46.84	4.19	7.29	16.68
	173—175°			Gef. 46.79	4.38	7.34	16.28
3e	83.4	Umfällung 0.05 <i>n</i> NaOH/HCl	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₆ S ₂ (438.5)	Ber. 46.56	4.14	12.77	14.62
	263—265°			Gef. 46.62	4.16	12.70	14.81

[329/65]