

Rudolf Gompper<sup>1)</sup> und Rolf Kunz

## Keten-dichloride<sup>2)</sup> und *N*-Dichlormethylen-sulfonamide<sup>3,4)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 7. März 1966)



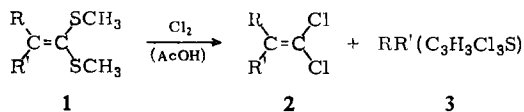
Die Chlorierung substituierter Keten-mercaptale liefert Keten-dichloride, aus *N*-Sulfonyliminodithiokohlensäureestern entstehen *N*-Dichlormethylen-sulfonamide (Sulfonyl-isocyanid-dichloride). — Einige Reaktionen der neuen Verbindungen werden beschrieben.



Obwohl die „aktivierten“, d. h. elektronenanziehend substituierten Keten-mercaptale mit vielen Nucleophilen glatt reagieren (vgl. u. a. I. c. 5, 6)), sind die Verwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen doch dadurch etwas eingeschränkt, daß oft nur eine der beiden Alkylmercaptogruppen ausgetauscht werden kann. Enthält das Keten-mercaptal gar nur einen aktivierenden Substituenten, so ist manchmal eine nucleophile Substitution unmöglich. Wir erhofften uns von der Herstellung „aktivierter“ Keten-dichloride eine Überwindung dieser Schwierigkeiten. Entsprechende Überlegungen waren der Anlaß für Versuche zur Herstellung von *N*-Dichlormethylen-sulfonamiden.

### Keten-dichloride

Wegen ihrer einfachen Zugänglichkeit wurden Keten-mercaptale als Ausgangsprodukte gewählt. Bekanntlich (vgl. z. B. I. c. 7)) lassen sich Thioäther  $R-S-R'$  durch Chlor zu Chloriden  $R-Cl$  und Sulfenylchloriden  $R'-S-Cl$  spalten. Das routinemäßige Verfahren — die in Eisessig gelöste Substanz wurde bei möglichst tiefer Temperatur (anfangs  $10^\circ$ , ohne Rücksicht auf teilweise Kristallisation, zuletzt ca.  $0^\circ$ ) mit Chlor behandelt — brachte bei den Keten-mercaptalen **1** nur mäßige Erfolge; neben ca. 35%  $\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester (**2b**) entstand aus **1b** in etwa der gleichen Ausbeute eine Verbindung **3b**, deren Struktur bis jetzt nicht restlos geklärt wurde; wahrscheinlich handelt es sich um den  $\alpha,\beta,\beta$ -Trichlor- $\beta$ -methylmercapto- $\alpha$ -cyan-propionsäure-methylester.



a:  $R = R' = CN$     b:  $R = CN$ ;  $R' = CO_2CH_3$     c:  $R = R' = CO_2CH_3$

<sup>1)</sup> Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität München.

<sup>2)</sup> Ketenderivate, XI; X. Mitteil.: R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. **98**, 2825 (1965).

<sup>3)</sup> *N*-Acyl-imidsäureester, II; I. Mitteil.: R. Gompper und W. Hägele, Chem. Ber. **99**, 2885 (1966), vorstehend.

<sup>4)</sup> Teil der Dissertat. R. Kunz, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

<sup>5)</sup> R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2871 (1962).

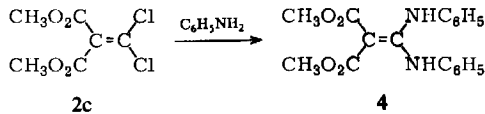
<sup>6)</sup> R. Gompper, E. Kutter und R. R. Schmidt, Chem. Ber. **98**, 1374 (1965).

<sup>7)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/3, S. 752, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

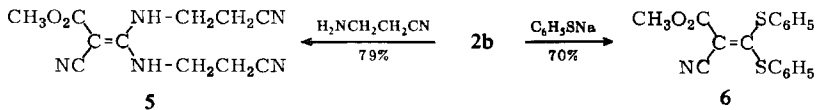
Eine geringfügige Abwandlung des Chlorierungsverfahrens — der Eisessig wurde unter Einleiten von Chlor langsam auf 0° abgekühlt (dabei erfolgt keine Kristallisation) und danach die in Eisessig gelöste Substanz so zugetropft, daß die Temperatur des Gemisches nicht über 4° stieg — führte zur Ausbeutesteigerung: **2b** wurde in 73-, **2c** in 70-proz. Ausbeute erhalten. Lediglich bei **2a** betrug die Ausbeute nur etwa 15%; das ist aber immer noch eine beträchtliche Verbesserung gegenüber dem bekannten<sup>8)</sup> mehrstufigen Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung.

Die farblosen, kristallisierten Substanzen **2** sublimieren leicht im Hochvakuum. Ihre Dämpfe wirken schon in großer Verdünnung stark austrocknend auf die Rachenschleimhäute.

Die Reaktivität von **2** ist deutlich größer als die von **1**. Die Umwandlung von **2c** in das bekannte **4**<sup>9,10)</sup> bietet einerseits einen Strukturbeweis, andererseits einen neuen Weg zu Bis-arylamino-methylenmalonestern, die als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Dibenzo-1,8-naphthyridinen<sup>10)</sup> interessant sind.

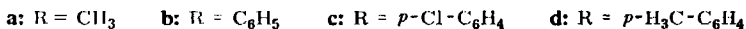
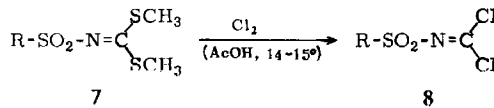


Zwei weitere Umsetzungen sind im folgenden Schema zusammengefaßt:

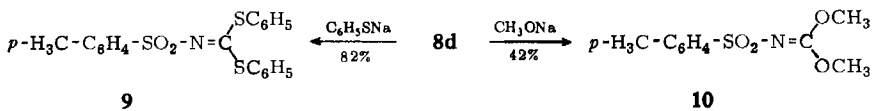


### *N*-Dichlormethylen-sulfonamide

Die Chlorierung der *N*-Sulfonyl-iminodithiokohlensäureester **7** in Eisessig liefert die *N*-Dichlormethylen-sulfonamide (Sulfonyl-isocyanidchloride) **8** fast quantitativ.



Die scinerzeit<sup>4)</sup> unbekanntenen Verbindungen **8** sind in der Zwischenzeit auch von anderen Autoren<sup>11,12)</sup> beschrieben worden. Zwei ihrer Reaktionen, die mit **7** nicht gelingen, sind nachstehend aufgeführt:



<sup>8)</sup> A. E. Ardis, Amer. Pat. 2774783 (1956), C. A. **51**, 11373g (1957).

<sup>9)</sup> W. Traube und A. Eyme, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3176 (1899).

<sup>10)</sup> R. Gompper und R. Kunz, Chem. Ber. **98**, 1391 (1965).

<sup>11)</sup> B. Anders und E. Kühle, Angew. Chem. **77**, 430 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 430 (1965).

<sup>12)</sup> R. Neidlein und W. Haussmann, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1753.

Der der Verbindung **10** entsprechende Diäthylester ist aus *p*-Toluolsulfonamid und Orthokohlensäure-tetraäthylester hergestellt worden<sup>13)</sup>.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. H. Bredereck, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbenfabriken Bayer AG* sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

### *β,β*-Dichlor-*α*-cyan-acrylsäure-methylester (**2b**)

1) Die Lösung von 25.0 g **1b**<sup>14)</sup> in 250 ccm Eisessig wurde unter kräftigem Rühren ohne Rücksicht auf auskristallisierende Bestandteile auf 7–10° abgekühlt. In die Suspension leitete man 1.5 Stdn. Chlor ein. Anschließend wurde 2 Stdn. weitergerührt, dann im Rotationsverdampfer Eisessig und leichtflüchtige Bestandteile entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert: 1. Fraktion (**2b**) Sdp.<sub>0.005</sub> 44–48°; 2. Fraktion (**3b**) Sdp.<sub>0.025</sub> 92–93°. Die 1. Fraktion wurde durch Hochvakuumsublimation (Badtemp. ca. 45°) gereinigt. Farblose Kristalle, Schmp. 58.5–60.5°. Ausb. 7.4 g (33%).

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (180.0) Ber. C 33.37 H 1.68 Cl 39.39 Gef. C 33.43 H 1.83 Cl 39.34

Die 2. Fraktion (**3b**) wurde nochmals destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0.025</sub> 92–93°; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5248. Ausb. 15 g (46%).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S (262.6) Ber. C 27.44 H 2.30 Cl 40.52 N 5.34 S 12.21  
Gef. C 27.65 H 2.37 Cl 41.06 N 5.52 S 12.13

2) In 350 ccm Eisessig wurde unter Rühren und Kühlen (Eis/Kochsalz) kräftig Chlor eingeleitet, bis die Innentemp. auf 0° abgesunken war. Dann wurde die Lösung von 40.6 g **1b** in Eisessig unter weiterem Chloreinleiten portionsweise eingetragen (Temp. nicht über 4°!). Nachdem alles **1b** zugegeben war, wurde noch 30 Min. Chlor eingeleitet, eine weitere Stde. gerührt, das überschüss. Chlor bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen; zuletzt wurden der Eisessig und leichtflüchtige Produkte im Rotationsverdampfer entfernt. Den Rückstand destillierte man i. Vak. Ausb. 26.1 g (73%).

Nach diesem Verfahren wurden auch die beiden folgenden Verbindungen gewonnen.

*β,β*-Dichlor-*α*-cyan-acrylnitril (**2a**): Aus 25.5 g **1a**<sup>14)</sup>, Vakuumdestillation: 1. Fraktion (**2a**) Sdp.<sub>18</sub> 73–85°; 2. Fraktion (**3a**) Sdp.<sub>18</sub> 105–108°. Die 1. Fraktion wurde erneut destilliert und dann i. Hochvak. sublimiert (Badtemp. ca. 40°). Farblose Kristalle; Schmp. 56–58° (Lit.<sup>8)</sup>: 63–64°). Ausb. 3.3 g (15%).

C<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (147.0) Ber. C 32.68 Cl 48.24 N 19.06 Gef. C 32.71 Cl 48.38 N 19.00

Die 2. Fraktion (**3a**) wurde noch zweimal i. Hochvak. destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0.22</sub> 55–56°; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5227. Ausb. 13.3 g (39%).

*β,β*-Dichlor-*α*-methoxycarbonyl-acrylsäure-methylester (**2c**): Aus 23.6 g **1c**<sup>14)</sup>, Vakuumdestillation: Vorlauf Sdp.<sub>0.2</sub> 58–62°; Hauptfraktion Sdp.<sub>0.2</sub> 83–93°, 15 g farblose Flüssigkeit (70%). Nach zweimaliger Redestillation Sdp.<sub>0.08</sub> 51–54°; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4820, Ausb. 13.5 g (63%).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (213.0) Ber. C 33.83 H 2.84 Cl 33.29 Gef. C 33.82 H 3.14 Cl 33.35

*β,β*-Dianilino-*α*-methoxycarbonyl-acrylsäure-methylester (**4**): 2.1 g **2c** und 3.8 g Anilin wurden in 60 ccm Äther kurz erwärmt und dann einige Zeit sich selbst überlassen. Der

<sup>13)</sup> R. F. Meyer, J. org. Chemistry **28**, 2902 (1963).

<sup>14)</sup> R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2861 (1962).

Niederschlag wurde abfiltriert. Nach Eindampfen erstarrte der ölige Rückstand. Er wurde mit Äther digeriert und der Festkörper abfiltriert. Die vereinigten Niederschläge wurden mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 170–171°. Ausb. 1.7 g (52%).

*β,β*-Bis- $[\beta$ -cyan-äthylamino]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester (5): 4.5 g **2b** und 5.6 g  $\beta$ -Aminopropionitril reagierten in 50 ccm Benzol unter starker Erwärmung. Nach 1 stdg. Stehenlassen wurde das Benzol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 136.5–137.5°. Ausb. 4.9 g.

$C_{11}H_{13}N_5O_2$  (247.3) Ber. C 53.43 H 5.30 N 28.33 Gef. C 53.43 H 5.35 N 28.03

*β,β*-Bis-phenylmercapto- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester (6): Die Lösung von 0.92 g *Na* in 30 ccm Methanol wurde mit 4.4 g Thiophenol versetzt. Dann wurde die Lösung von 3.6 g **2b** in 30 ccm Äther zugegeben. Nach 2 Tagen wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Blaßgelbe Blättchen, Schmp. 76.5–78.5°. Ausb. 4.6 g (70%).

$C_{17}H_{13}NO_2S_2$  (327.4) Ber. C 62.36 H 4.01 N 4.28 Gef. C 62.18 H 3.69 N 4.13

*N*-Dichlormethylen-methansulfonamid (**8a**): In die auf 8–10° gekühlte Lösung von 19 g *N*-Methansulfonyl-iminodithiokohlensäure-dimethylester<sup>3)</sup> in 180 ccm Eisessig wurde unter Rühren und Kühlen (Temp. nicht über 15°) 1 Stde. Chlor eingeleitet. Anschließend wurde noch 1 Stde. bei 10° gerührt und nach Verdampfen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer) der Rückstand i. Vak. destilliert. Da die Verbindung zur Sublimation neigt, konnte kein genauer Sdp. ermittelt werden. Reinigung durch Hochvakuumsublimation (Badtemp. 40°). Farblose Kristalle, Schmp. 73–76°. Ausb. 14 g (83%).

$C_2H_3Cl_2NO_2S$  (176.0) Ber. C 13.65 H 1.72 Cl 40.29 S 18.22  
Gef. C 13.38 H 1.63 Cl 40.27 S 18.15

Analog wurden die folgenden drei Verbindungen gewonnen.

*N*-Dichlormethylen-benzolsulfonamid (**8b**): Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>22</sub> 175–178°;  $n_D^{20}$  1.5715. Ausb. 92%.

$C_7H_5Cl_2NO_2S$  (238.1) Ber. C 35.31 H 2.12 Cl 29.79 N 5.89  
Gef. C 35.22 H 2.11 Cl 29.62 N 6.12

*N*-Dichlormethylen-*p*-chlor-benzolsulfonamid (**8c**): Farblose Kristalle, Schmp. 68–71°. Sdp.<sub>0.1</sub> 115–116°. Ausb. 98%.

$C_7H_4Cl_3NO_2S$  (272.6) Ber. C 30.84 H 1.48 Cl 39.03 S 11.77  
Gef. C 30.83 H 1.45 Cl 39.31 S 11.66

*N*-Dichlormethylen-*p*-toluolsulfonamid (**8d**): Farblose Kristalle mit Schmp. 83–85°. Sdp.<sub>0.005</sub> 100°. Ausb. 97%.

$C_8H_7NO_2S$  (252.1) Ber. C 38.11 H 2.80 Cl 28.13 N 5.56  
Gef. C 38.57 H 2.87 Cl 27.77 N 5.88

*N*-*p*-Toluolsulfonyl-iminodithiokohlensäure-diphenylester (9): Die Lösung von 0.92 g *Na* in 60 ccm *n*-Butanol wurde mit 4.4 g Thiophenol, dann mit der Lösung von 5.0 g **8d** in 20 ccm Aceton versetzt. Der nach einiger Zeit gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus *n*-Butanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 159–160°. Ausb. 6.5 g (82%).

$C_{20}H_{17}NO_2S_3$  (399.3) Ber. C 60.15 H 4.29 N 3.51 Gef. C 60.27 H 4.42 N 3.75

*N-p-Toluolsulfonyl-iminokohlensäure-dimethylester (10)*: Die Lösung von 0.46 g *Na* in 20 ccm *Methanol* wurde mit 2.5 g **8d** in 10 ccm *Benzol* versetzt und nach 1.5stdg. Stehenlassen zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 30 ccm absol. *Benzol* aufgeköcht, nach Erkalten das Unlösliche abfiltriert, das Filtrat erneut eingedampft und der Rückstand aus *Methanol* umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 151–153°. Ausb. 1 g (42%).

$C_{10}H_{13}NO_4S$  (243.3) Ber. C 49.36 H 5.38 N 5.75 2  $CH_3O$  25.51  
Gef. C 49.15 H 5.67 N 6.04  $CH_3O$  24.16

[96/66]