

Friedrich Asinger, Paul Laue, Bernhard Fell und Gertfried Gubelt

Untersuchungen zum Problem des tertiären Butansulfochlorids*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle und dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 9. Dezember 1966)

Die bisher in der Literatur bestehende Unsicherheit bezüglich der Existenz tertiärer Alkansulfochloride konnte durch die Synthese und den einwandfreien Strukturbeweis von 2-Methylpropan-sulfonsäure-(2)-chlorid und -bromid sowie 2-Methylbutan-sulfonsäure-(2)-chlorid geklärt werden.

Bei der Sulfoxydation von verzweigten Kohlenwasserstoffen bilden sich im bevorzugten Maße tertiäre Alkansulfonsäuren¹⁾. Im Gegensatz dazu werden bei der Sulfochlorierung keine tert. Sulfochloride gebildet^{2–4)}, obwohl die tertiär gebundenen Wasserstoffatome sich durch eine besonders hohe Reaktivität bei den radikalisch verlaufenden Substitutionsreaktionen auszeichnen. Da auch überraschenderweise auf rein präparativem Wege ein tertiäres Sulfochlorid noch nicht eindeutig hergestellt werden konnte^{5–7)}, wurde an der Existenz solcher Verbindungen überhaupt gezweifelt. Schließlich gelang die Synthese von 2-Methylpropan-sulfonsäure-(2)-chlorid („tert.-Butylsulfochlorid“) (1) nach zwei Verfahren, aber die erhaltenen Verbindungen waren nicht identisch. 1942 berichteten Asinger und Ebeneder über ein erstmals dargestelltes tertiäres Butansulfochlorid²⁾. Es war mit 55-proz. Ausbeute durch Umsetzung des Natrium-[2-methylpropan-sulfonats-(2)] mit PCl_5 bei tiefen Temperaturen als eine Flüssigkeit mit Sdp.₁₅ 80° erhalten worden, die ein Cyclohexylaminderivat mit Schmp. 61.5° bildete.

1958 synthetisierte Laue erstmals das tertiäre Butansulfochlorid als kristallisierte Verbindung (Schmp. 98°) durch Umsetzung von tert.-Butylmagnesiumchlorid mit SO_2 und anschließende Chlorierung des so erhaltenen Magnesium-[2-methylpropan-sulfinat-(2)]-chlorids mit elementarem Chlor⁸⁾. Diese Verbindung bildete allerdings kein

*) *Ann. b. d. Korr.* (28. 3. 67): Nach Abschluß dieser Arbeit wurde uns die sehr gründliche Untersuchung von R. van Aller, R. B. Scott jr. und F. d. Brockelbank (J. org. Chemistry 31, 2357 (1966)) zur Frage tertiärer Alkansulfochloride bekannt. Die hier erzielten Ergebnisse ergänzen die unsrigen in so vorteilhafter Weise, daß damit alle Unsicherheiten über die Existenz tertiärer Alkansulfochloride beseitigt sind.

1) F. Asinger, B. Fell und A. Commichau, Chem. Ber. 98, 2154 (1965).

2) F. Asinger und F. Ebeneder, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 344 (1942).

3) F. Asinger, G. Geiseler und M. Hoppe, Chem. Ber. 91, 2130 (1958).

4) R. B. Scott und M. S. Heller, J. org. Chemistry 20, 1159 (1955).

5) J. M. Sprague und T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 59, 1837 (1937).

6) M. S. Kharasch, E. M. May und F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 59, 1580 (1937).

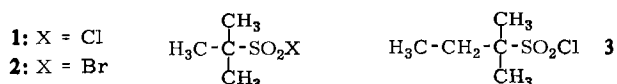
7) C. E. Adams und W. A. Proell, Amer. Pat. 2573 674 (1950), C. 1955, 9441.

8) P. Laue, unveröffentlichte Versuche 1958.

Cyclohexylaminderivat und konnte bisher nicht ganz eindeutig als Sulfochlorid identifiziert werden, da sie ein von primären und sekundären Alkansulfochloriden stark abweichendes Verhalten zeigte. Später erschien in der Literatur ein Hinweis von *Hunt*, daß die Halbwertszeit der Zersetzung eines nicht näher beschriebenen tertiären Butansulfochlorids in tert.-Butylchlorid und SO_2 bei 77° 66 Min. beträgt⁹⁾.

Das seinerzeit durch Chlorierung des tertiären Butansulfonats mit PCl_5 erhaltene flüssige Sulfochlorid konnte auch bei Anwendung aller anderen in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Chlorierung von Sulfonsäuren bzw. Sulfonaten nicht wieder erhalten werden¹⁰⁾. Zum Vergleich und zur Prüfung der Verlässlichkeit der durchgeführten Reaktionen wurden alle wesentlichen Reaktionsschritte am Beispiel der primären bzw. sekundären Alkansulfonsäuren getestet; in allen Fällen konnten hier die entsprechenden primären und sekundären Sulfochloride erhalten werden.

Die von uns über das Magnesiumsulfinat dargestellte Verbindung konnte dagegen in guten Ausbeuten erhalten und in vorliegender Arbeit eindeutig als 2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-chlorid (**1**) identifiziert werden. Es ist eine farblose kristalline Verbindung, die bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden muß, da sie bei Raumtemperatur allmählich Schwefeldioxid abspaltet.



Die Schwierigkeiten bei den Identifizierungsversuchen lagen darin, daß wegen der thermischen Instabilität Umsetzungen gesucht werden mußten, die trotz sterischer Hinderung auch noch bei tiefen Temperaturen ablaufen. Bei dem tert. Sulfochlorid **1** versagten gerade die für primäre und sekundäre Sulfochloride charakteristischen Reaktionen. Die Methode zur Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors in Sulfochloriden nach *Graf* durch Titration des Sulfochlorids mit $n/10$ NaOCH_3 in absolut methanolischem Medium versagte¹¹⁾. Ebenfalls konnten das Sulfonamid, das Cyclohexylamin-, Anilin- und Morpholinderivat nicht synthetisiert werden. Weiterhin scheiterten alle Versuche zur Darstellung des Methylesters durch Umsetzung des Sulfochlorids mit einer methanolischen NaOCH_3 -Lösung bzw. mit Methanol in Gegenwart von Pyridin und zur Darstellung der Sulfonsäure durch Verseifen mit Wasser allein, mit verdünnter Natronlauge oder absol. Methanol¹²⁾. Bei allen diesen Versuchen fand bei tiefen Temperaturen keine merkliche Umsetzung statt, bei höheren Temperaturen (etwa ab 50°) dagegen bildeten sich Schwefeldioxid, tert.-Butylchlorid und Isobutylene. Auch verliefen Versuche negativ, **1** mit Natriumsulfit zur Sulfinsäure zu reduzieren¹³⁾.

⁹⁾ *M. Hunt*, unveröffentlichte Versuche, Jackson Laboratory E. J. du Pont de Nemours u. Co. (1949); zitiert von *A. Nersasian* und *D. E. Andersen*, *J. Appl. Polymer Science* IV, 74 (1960).

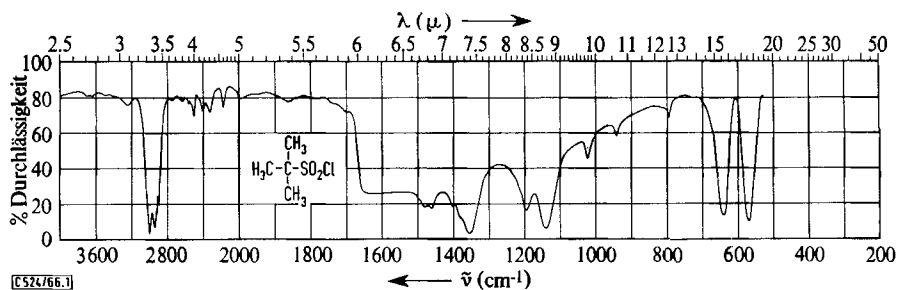
¹⁰⁾ Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹¹⁾ Vgl. *F. Asinger*, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, S. 416, Akademie Verlag, Berlin 1959.

¹²⁾ *IG Farbenindustrie AG* (Erf. *K. Smeykal* und *E. Böck*), Dtsch. Reichs-Pat. 742927, C. 1944 I, 829.

¹³⁾ *M. T. Beachem*, *J. T. Shaw*, *G. T. Sargent*, *R. B. Fortenbaugh* und *J. M. Salsburg*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5430 (1959).

Erfolgreich verliefen dagegen die Darstellung des Phenylhydrazinderivates, die Reduktion mit LiAlH_4 zum tert.-Butylmercaptan und die Verseifung mit 10-proz. Natronlauge in Gegenwart von Pyridin. Ebenfalls zeigte die IR-Aufnahme eine weitgehende Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen IR-Spektren primärer und sekundärer Sulfochloride¹⁴⁾ (vgl. Abbild. 1). Somit konnte die Struktur der über das Magnesium-[2-methyl-propan-sulfinat-(2)]-chlorid dargestellten Verbindung eindeutig als 2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-chlorid (**1**) festgelegt werden. Bei der von uns seinerzeit durch Chlorierung von Natrium-[2-methyl-propan-sulfonat-(2)] mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Flüssigkeit hat es sich demnach um eine andere Verbindung gehandelt, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist, die aber ein definiertes Umsetzungsprodukt mit Cyclohexylamin gab.



Abbild. 1. IR-Spektrum von 2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-chlorid (**1**), 12,22 mg in 680,72 mg KBr (im Bereich 2,5–6 μ in CCl_4). NaCl-Gitter, Spektrograph Leitz III 6, Spaltprogramm 3

Die erwähnte, von *Hunt*⁹⁾ ohne Hinweise auf experimentelle Einzelheiten angegebene Halbwertszeit der Thermolyse des tertiären Butansulfochlorids von 60 Min. bei 77° konnte von uns nicht reproduziert werden. Nach unseren Versuchen ist die Zerfallsgeschwindigkeit sehr stark vom gewählten Lösungsmittel abhängig (vgl. Tabelle).

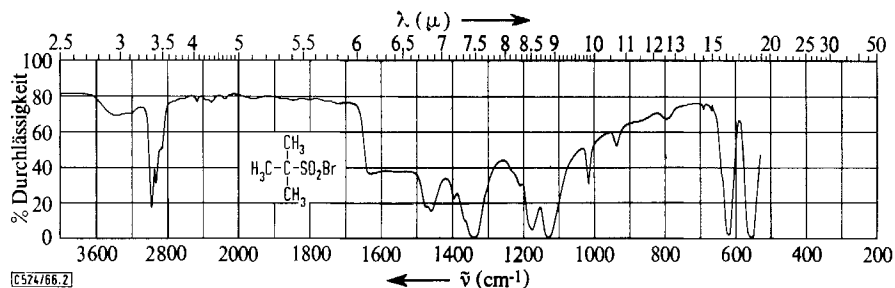
Ergebnisse der thermischen SO_2 -Abspaltung aus 2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-chlorid (**1**) und -bromid (**2**) (500 mg Sulfohalogenid in 50 ccm Lösungsmittel)

Verbindung	Lösungsmittel	Temperatur	Halbwertszeit [Min.]
tert. Sulfochlorid 1	Methanol	64°	35
tert. Sulfochlorid 1	ohne Lösungsmittel	77°	35
tert. Sulfochlorid 1	ohne Lösungsmittel	20°	9000
tert. Sulfochlorid 2	Dekalin *)	77°	13

*) In Dekalin als Lösungsmittel zeigte **1** unter sonst gleichen Bedingungen einen Umsatz von 22,5% bei 210 Min. Reaktionsdauer.

¹⁴⁾ G. Geiseler und K. Bindernagel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 1140 (1959) und **64**, 421 (1960).

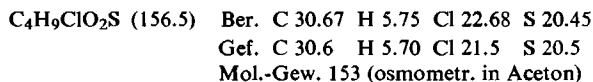
Analog zum Sulfochlorid **1** konnten aus den entsprechenden Magnesiumsulfinen mit Brom auch das 2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-bromid (**2**) (IR-Spektrum s. Abbild. 2) und mit Chlor das 2-Methyl-butan-sulfonsäure-(2)-chlorid (**3**) gewonnen werden.



Abbild. 2. IR-Spektrum von 2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-bromid (**2**), 9,74 mg + 574 mg KBr (im Bereich 2,5–6 μ in CCl_4). NaCl-Gitter, Spektrograph Leitz III G, Spaltprogramm 3

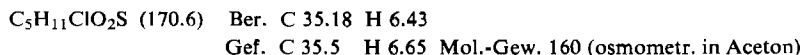
Beschreibung der Versuche

2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-chlorid (1): In einem 3-l-Dreihalskolben wurde aus 106 g (4,4 g-Atom) Magnesium und 370 g (4 Mol) *tert.*-Butylchlorid in der üblichen Weise eine äther. Lösung von *tert.*-Butylmagnesiumchlorid bereitet. Anschließend wurde bei -15 bis -20° SO_2 auf die Flüssigkeitsoberfläche geleitet, wobei der Kolbeninhalt gegen Ende der Reaktion dickflüssig wurde. Entfernen des Äthers lieferte 685 g rohes Magnesium-[2-methyl-propan-sulfinat-(2)]-chlorid. Nach Aufnehmen in 50° warmem Wasser wurde von nicht umgesetztem Magnesium abfiltriert und dann bei -3° unter starkem Rühren mit einem mäßigen Chlor-Strom behandelt. Es fielen 440 g (70%) farbloses kristallisiertes **1** aus. Aus Wasser/Methanol Schmp. 97° .



2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-bromid (2): Läßt man auf die wie oben bereitete wäßr. Lösung des Magnesium-[2-methyl-propan-sulfinat-(2)]-chlorids Brom einwirken, so bildet sich das farblose, kristallisierte Sulfobromid **2**. Schmp. $53-54^\circ$. Die Identifizierung erfolgte durch die IR-Aufnahme (vgl. Abbild. 2), da die Halbmikroelementaranalyse infolge der starken Zersetzlichkeit der Verbindung unbefriedigende Ergebnisse lieferte.

2-Methyl-butan-sulfonsäure-(2)-chlorid (3): Analog zu **1** aus 106 g (1 Mol) 2-Chlor-2-methyl-butan und 27 g (1,1 g-Atom) Magnesium-Spänen. Ausb. 173 g rohes Magnesium-[2-methyl-butan-sulfinat-(2)]-chlorid. Das Sulfochlorid wurde daraus mit 49-proz. Ausb. als farblose Flüssigkeit erhalten. Sdp._{3,2} $48-55^\circ$ (unter Zers.).



Darstellung der Phenylhydrazinderivate: Äquimolare Mengen Phenylhydrazin und tertiäres Alkansulfochlorid wurden in äther. Lösung 30 Min. unter Rückfluß erwärmt. Es wurde vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat dreimal mit je 10 ccm Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abziehen des Äthers wurde der Rückstand aus Äthanol/Wasser (2 : 1) und aus CCl_4 umkristallisiert.

2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-[β-phenyl-hydrazid]: Schmp. 138°.

$C_{10}H_{16}N_2O_2S$ (228.3) Ber. N 12.27 S 14.04
Gef. N 12.2 S 14.0 Mol.-Gew. 234 (osmometr. in Aceton)

2-Methyl-butan-sulfonsäure-(2)-[β-phenyl-hydrazid]: Schmp. 120°.

$C_{11}H_{18}N_2O_2S$ (242.3) Ber. N 11.5 S 13.20
Gef. N 11.5 S 13.5 Mol.-Gew. 240 (osmometr. in Aceton)

*Reduktion von 1 mit LiAlH₄*¹⁵⁾: In Anlehnung an eine Vorschrift von *Marvel* und *Caesar* wurden 4.0 g (25 mMol) **1** in 150 ccm absol. Äther zu einem Gemisch aus 3.0 g (80 mMol) *LiAlH₄* in 150 ccm absol. Äther innerhalb von 1.5 Stdn. bei 37° getropft. Nach der Hydrolyse wurde das erhaltene Produkt in eine äthanol. Lösung von *Hg(CN)₂* überdestilliert. Man erhielt 2.05 g (43%) *Quecksilber-tert.-butylmercaptid* vom Schmp. 157–158°.

$HgC_8H_{18}S_2$ (378.9) Ber. C 25.35 H 4.78 S 16.92 Gef. C 25.7 H 4.90 S 16.6

Verseifung von 1: 28.0 g (0.17 Mol) **1** wurden mit 50 ccm 10-proz. wäbr. *Natronlauge* in Gegenwart von *Pyridin* bei Raumtemp. längere Zeit intensiv gerührt. Dann wurde zur Trockne eingedampft und durch einen stark sauren Kationenaustauscher (*Lewatit PN*) gegeben. Man erhielt 5.2 g (18%) *2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)*. Schmp. 113° (Lit.¹⁶⁾: 115°.

$C_4H_{10}O_3S \cdot 2H_2O$ (174.2) Ber. C 27.57 H 8.10 S 18.40
Gef. C 27.9 H 7.85 S 18.4 Mol.-Gew. 175 (osmometr. in Aceton)

Thermolyseversuche: Die Halbwertszeit der *SO₂*-Abspaltung aus *Sulfochlorid 1* bzw. *Sulfobromid 2* wurde durch jodometrische Titration des freiwerdenden *Schwefeldioxids* bestimmt. In einem 100-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Kontaktthermometer, einem als Rückflußkühler wirkenden Liebig-Kühler und einem bis auf den Kolbenboden reichenden Kapillarrohr zum Einleiten von Stickstoff wurden jeweils 500 mg des Sulfohalogenids zu 50 ccm des auf Reaktionstemperatur gebrachten Lösungsmittels gegeben. Die von dem schwachen Stickstoffstrom (250 ccm/Stde.) aus der Apparatur gespülten Gase wurden durch zwei Waschflaschen mit 0.1 *n* Jodlösung geleitet. Der Verbrauch an *Jod* wurde durch Titration mit einer 0.1 *n* Thiosulfatlösung bestimmt.

¹⁵⁾ *C. S. Marvel* und *P. D. Caesar*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1033 (1950).

¹⁶⁾ *H. J. Backer* und *P. L. Stedehouder*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **52**, 437 (1933).