

Wilhelm Bartmann

Reaktionen von Sulfonylisocyanaten mit CN-Doppelbindungen

Aus der Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt (M)-Höchst
(Eingegangen am 31. Januar 1967)

Sulfonylisocyanate gehen bei Raumtemperatur — ohne Katalyse und häufig exotherm — Cycloadditionen mit CN-Doppelbindungen ein. Azine addieren 2 Moll. Sulfonylisocyanat zu *s*-Triazolo-*s*-triazolen (3). — Je nach Substitution können Schiffische Basen im Verhältnis 2 : 1 oder 1 : 2 mit Sulfonylisocyanaten zu Perhydro-*s*-triazinen (11, 6,) reagieren. Als Zwischenstufe wird ein 1,4-dipolares 1 : 1-Additionsprodukt (10) formuliert.

Bei dem Versuch, OH-Gruppen in Gegenwart einer CN-Doppelbindung mit einem Sulfonylisocyanat zu acylieren, haben wir festgestellt, daß dieses aktivierte Isocyanat bereits bei Raumtemperatur mit der CN-Doppelbindung reagiert. Die Beobachtung hat uns besonders im Hinblick auf die im hiesigen Laboratorium erarbeiteten Substitutions- und Additionsreaktionen des Chlorsulfonylisocyanates¹⁾ an C=C-Doppelbindungen zu einer systematischen Untersuchung der Reaktionsweise von Sulfonylisocyanaten mit CN-Doppelbindungen veranlaßt, wobei uns Azine und Schiffische Basen als leicht zugängliche Modelle dienten.

Neben Chlorsulfonylisocyanat (oder *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid) standen uns außer den bereits aus der Literatur bekannten Sulfonylisocyanaten eine Anzahl von Aryloxy-, Alkyl-, Chloralkyl-, Chloralkenyl- und Alkenylsulfonylisocyanaten zur Verfügung, die dem Chlorsulfonylisocyanat in der Reaktivität nahekommen²⁾, ohne die bei stickstoffhaltigen Verbindungen bisweilen störende Sulfochlorid-Funktion zu besitzen.

Kaliumcyanat reagiert zwar bei Raumtemperatur mit Azinen zu Tetraaza-bicyclo-octanen³⁾ (Tetrahydro-1*H*.5*H*-*s*-triazolo-*s*-triazolen), die kreuzweise Addition seiner organischen Derivate, z. B. des Phenylisocyanates, an Azine unter Ausbildung von *N*-substituierten Tetraaza-bicyclo-octanen⁴⁾ erfolgt jedoch erst bei 160–170°. Demgegenüber setzt sich beispielsweise 2,6-Dimethyl-phenoxy-sulfonylisocyanat bereits bei Raumtemperatur mit Benzaldazin in Chloroform exotherm zu einem kristallisierten 2 : 1-Addukt um, dessen spektrales Verhalten das Verschwinden des chromophoren CN-Doppelbindungssystems zeigt. Die Strukturen 3 und 4 sind möglich.

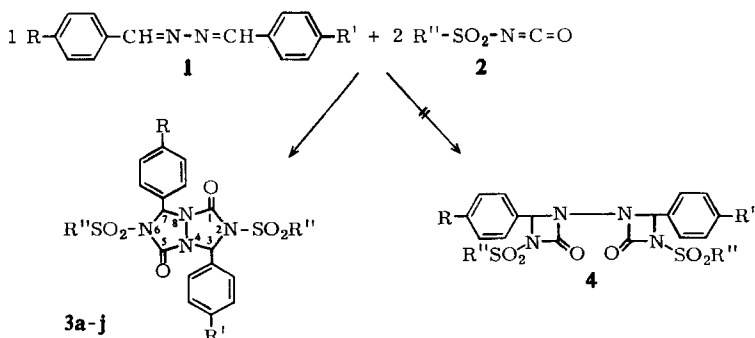
¹⁾ R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963).

²⁾ Farbwerke Hoechst AG (Erf. G. Lohaus), D.A.S. 1230017; Farbwerke Hoechst AG (Erf. D. Günther und F. Soldan), D.A.S. 1230016; Farbwerke Hoechst AG (Erf. H. Bestian, D. Günther und F. Soldan), Belg. Pat. 660 782 (1965), C. A. 64, 6526 g (1966).

³⁾ I. R. Bailey und H. N. Moore, J. Amer. chem. Soc. 39, 279 (1917).

⁴⁾ I. R. Bailey und A. T. McPherson, J. Amer. chem. Soc. 39, 1322 (1917).

Eine Abspaltung der Sulfonylgruppen zur Darstellung des bekannten, am Stickstoff unsubstituierten Tetrahydro-*s*-triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazols mißlingt, da bei den erforderlichen drastischen Reaktionsbedingungen auch der Heterocyclus angegriffen wird. Für Formel 3 sprechen folgende Gründe: Die Triazolo-triazole sind chemisch relativ beständig, was für das gespannte, zweifache Vierringsystem nicht zu erwarten ist. Im IR-Spektrum findet sich für die beiden Carbonylgruppen eine einzige, relativ kurzweilige Bande bei 1754–1786/cm (5.6–5.7 μ), die jedoch für ein Vierringsystem zu langwellig erscheint. Schließlich haben wir in keinem anderen Falle, trotz umfangreicher Untersuchungen, die Bildung eines 1,3-Diazetidins-(2) durch Addition eines Sulfonylisocyanates an eine CN-Doppelbindung verwirklichen können.

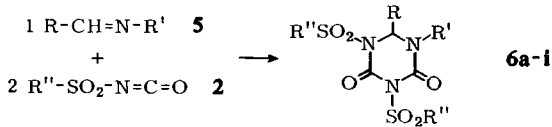


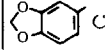
| | R | R' | R'' | | R | R' | R'' |
|-----------|----------------------------|----------------------------|--|----------|----------------|---------------|--|
| 3a | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 2,6- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ | g | H | H | |
| b | H | H | 4-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ | h | H | H | 4- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ |
| c | OCH_3 | OCH_3 | 2,6- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ | i | OCH_3 | NO_2 | 2,6- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ |
| d | H | H | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ | j | H | H | 2,6- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ |
| e | H | H | $\text{ClCH}=\text{CH}$ | | | | |
| f | H | H | ClCH_2CH_2 | | | | |

Die Elektronendichte an den CN-Doppelbindungen bestimmt die Reaktion: Stehen stark elektronenanziehende Substituenten an symmetrischen, aromatischen Aldazinen — etwa Nitrogruppen —, so kann man auch durch mehrstündiges Erhitzen keine Addition der Sulfonylisocyanate erzwingen, wohingegen durch Alkylgruppen substituierte aromatische Aldazine mit Rohausbeuten bis zu 90% — häufig exotherm — reagieren. Andererseits ergibt ein unsymmetrisch substituiertes aromatisches Aldazin, das [4-Nitro-benzyliden]-[4-methoxy-benzyliden]-hydrazin wieder das entsprechende Triazolo-triazol. Dies ist eine weitere Stütze für unsere Annahme einer kreuzweisen Addition³⁾ unter Bildung zweier Fünfringe; andernfalls sollte nur ein 4-Ring geschlossen werden.

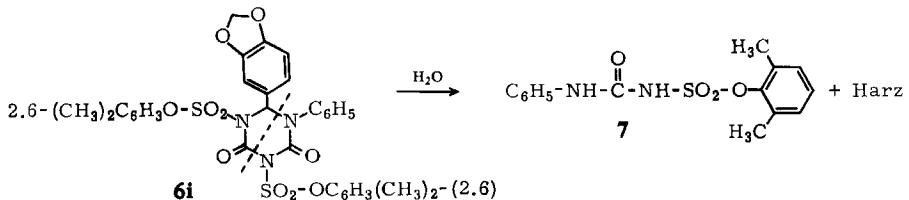
Alle von uns untersuchten Schiffischen Basen reagieren bei Raumtemperatur mit Sulfonylisocyanaten — in den meisten Fällen exotherm. Tragen beidseitig aromatisch substituierte Schiffische Basen keine zusätzlichen elektronenanziehenden Gruppen — etwa Nitroreste —, dann treten jeweils 1 Mol. Schiffische Base 5 und 2 Moll. Sulfonylisocyanat 2 zu Dioxoperhydro-*s*-triazinen 6 zusammen. Das Stickstoffatom der Schiff-

schen Base kann auch durch einfache aliphatische oder cycloaliphatische Reste substituiert sein, die Ausbeuten liegen in diesen Fällen über 80%. Von den weniger aktiven Phenylisocyanaten ist eine solche Reaktion nur beim Benzaldehyd-äthylimin und -propylimin⁵⁾ bekannt; die Reaktionsbedingungen (mehrere Tage bei 200°) sind drastisch, die Ausbeuten mäßig.



| | R | R' | R'' | | R | R' | R'' |
|-----------|---|---------------------------------|---|----------|---|---|---|
| 6a | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 4-Cl-C ₆ H ₄ O | f | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ CH ₂ | 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O |
| b | 3-CH ₃ O-C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O | g | C ₆ H ₅ | c-C ₆ H ₁₁ | 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O |
| c | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O | h | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ CH ₂ | H ₂ C=CH |
| d | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | CH ₃ CHClCH ₂ | i |  | C ₆ H ₅ | 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O |
| e | C ₆ H ₅ | n-C ₄ H ₉ | H ₂ C=CH | | | | |

Die Perhydrotriazin-dione **6** zeigen zwei infrarote Carbonylbanden. Das Carbonyl des Disulfonyl-harnstoffs absorbiert relativ kurzwellig bei etwa 1754–1786/cm (5.6–5.7 μ), während die unsymmetrisch substituierte Harnstoffgruppierung eine Carbonylabsorption bei 1724–1754/cm (5.7–5.8 μ) aufweist. Eine alkalische Verseifung der Sulfonylgruppen, die man z. B. mit Aryloxysulfonylisocyanaten einführen kann, mißlingt auch hier; es wird der Heterocyclus angegriffen. Wir vermuten, daß die beidseitig von Sulfonylgruppen flankierte Carbonylgruppe Angriffspunkt der Hydrolyse ist, denn das Dioxoperhydro-*s*-triazin **6i** läßt sich in Gegenwart von Wasser in der Hitze nicht mehr umkristallisieren. Neben Harzen erhält man 1-[2,6-Dimethyl-phenoxy-sulfonyl]-3-phenyl-harnstoff (**7**), den man unabhängig aus Anilin und dem Sulfonylisocyanat synthetisiert. Diese Spaltungsreaktion befindet sich im Einklang mit der angegebenen Konstitution.



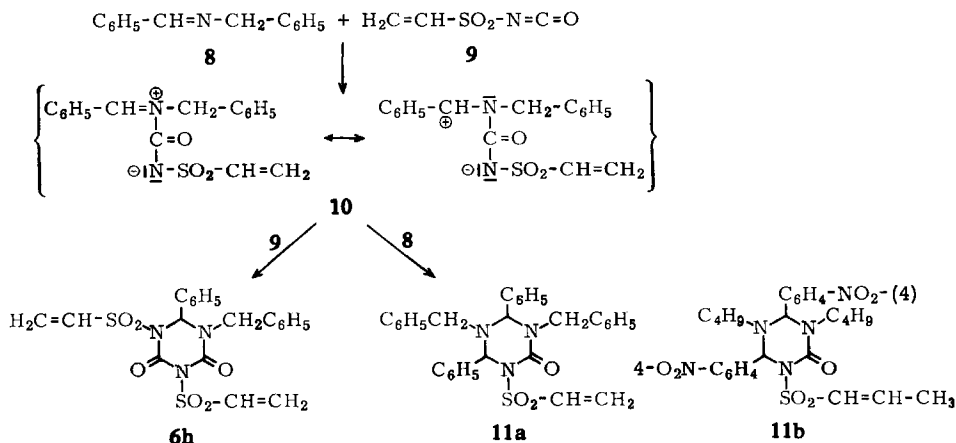
Bei der Umsetzung der Schiff'schen Basen mit den Sulfonylisocyanaten wird man für den ersten Reaktionsschritt einen Angriff des aktivierten Isocyanates am Stickstoff des Imins annehmen können. Das Zwitterion **10** kann nun in 1,4-dipolarer Cycloaddition einen weiteren Dipol addieren — z. B. Sulfonylisocyanat unter Bildung der oben beschriebenen Dioxoperhydrotriazine^{6,7)}.

⁵⁾ N. A. Lange, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2440 (1926).

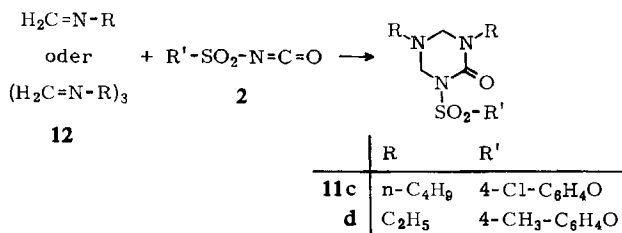
⁶⁾ Zum Mechanismus der 1,4-dipolaren Cycloaddition siehe R. Huisgen und K. Herbig, Liebigs Ann. Chem. **688**, 98 (1965).

⁷⁾ R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig und E. Brunn, Chem. Ber. **100**, 1094 (1967); R. Huisgen, K. Herbig und M. Morikawa, ebenda **100**, 1107 (1967).

Der 1.4-Dipol **10** sollte aber auch in der Lage sein, eine Schiffsche Base zu addieren, wobei Monooxoperhydrotriazine **11** entstehen könnten.



Dieser zweite Reaktionsweg läßt sich verwirklichen, wenn man Schiffsche Basen einsetzt, die aus aliphatischen Aminen und aromatischen Aldehyden mit elektronenanziehenden Substituenten erhältlich sind, z. B. 4-Nitro-benzaldehyd-butylimin (Bildung von **11b**). Im Grenzfall, beim Benzaldehyd-benzylimin, lassen sich beide Möglichkeiten durch Regelung der Konzentrationsverhältnisse realisieren (**6h**, **11a**). Produkte **11c** und **d** bilden sich, wenn die Aldehydkomponente der trimeren Schiff-schen Base Formaldehyd ist, wobei der Reaktionsmechanismus nicht ganz durch-sichtig ist.



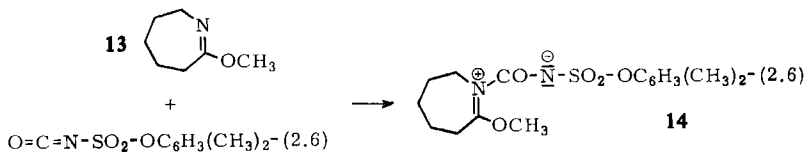
Für die — anders als bei den einfachen Isocyanaten⁸⁾ — spontane, unkatalysierte Reaktion der Sulfonylisocyanate ist die Basizität der Schiff-schen Base wichtig. Trimere Azomethine aus schwachen Basen und Formaldehyd liefern bislang nur Harze. Die Annahme eines Zwitterions **10** als Zwischenstufe erfährt eine Stütze durch folgendes Experiment:

In benzolischer Lösung läßt sich aus Caprolactim-methyläther (**13**) mit 2.6-Dimethyl-phenoxy-sulfonylisocyanat quantitativ ein 1 : 1-Addukt erhalten.

In dem Zwitterion **14** wirkt die Imidoester-Mesomerie der Ausbildung eines 1.4-Dipols — in Analogie zu **10** — entgegen; das Addukt **14** ist — nach unseren Versuchen — nicht mehr zu einem weiteren Additionsschritt fähig. Daß es außerdem noch sehr stabil ist,

⁸⁾ D. Clemens und W. Emmons, J. org. Chemistry **26**, 767 (1961).

z. B. gegen Amine, hat möglicherweise dieselben sterischen Gründe wie die Stabilität des von *Brzowski* und *Zacharewicz*⁹⁾ beschriebenen Additionskomplexes aus Dimethylanilin und *p*-Toluolsulfonylisocyanat.



Herrn Prof. Dr. *W. Schultheis* danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, den Herren Dr. *D. Günther* und Dr. *G. Lohaus* für die Überlassung von Sulfonylisocyanaten. Herrn Prof. Dr. *R. Huisgen* bin ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts und die Überlassung eigener, noch im Druck befindlicher Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾

2.3.6.7-Tetrahydro-1*H*.5*H*-s-triazolo[1.2-*a*]-s-triazole 3

Allgemein anwendbare Vorschrift am Beispiel des 1.5-Dioxo-2.6-bis-[2.6-dimethyl-phenoxy-sulfonyl]-3.7-bis-[4-isopropyl-phenyl]-2.3.6.7-tetrahydro-1*H*.5*H*-s-triazolo[1.2-*a*]-s-triazols (3a): 0.1 Mol = 29.2 g 4.4'-Diisopropyl-benzaldazin werden in 30 ccm trockenem Chloroform mit 0.2 Mol + 5% Überschuß = 48 g 2.6-Dimethyl-phenoxy-sulfonylisocyanat in 30 ccm Chloroform während 8 Min. tropfenweise versetzt. Die Temperatur steigt von 18 auf 36°. Nach einstdg. Nachrühren bei Raumtemp. und Abdestillieren des Chloroforms i. Vak. kristallisieren aus Diisopropyläther 57 g farblose Kristalle vom Schmp. 137–138°. Zur Analyse wird aus Chloroform/Benzin umkristallisiert. Siehe Tab. 1.

Dioxoperhydro-s-triazine 6

Allgemeine Vorschrift am Beispiel des 4.6-Dioxo-3.5-bis-[2.6-dimethyl-phenoxy-sulfonyl]-1-cyclohexyl-2-phenyl-perhydro-s-triazins (6g): Zu 2.5 mMol = 4.7 g Benzaldehyd-cyclohexylimin in 30 ccm trockenem Chloroform wird eine Lösung von 5 mMol + 5% Überschuß = 12 g 2.6-Dimethyl-phenoxy-sulfonylisocyanat in 20 ccm CHCl₃ getropft, wobei die Temp. von 22 auf 32° steigt. Nach einstdg. Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus Diisopropyläther kristallisiert. Ausb. 13 g farblose Kristalle, Schmp. 141–143°. Zur Analyse wird dreimal aus CHCl₃/Benzin umkristallisiert. Siehe Tab. 2.

Spaltung von 6i zu 7: 1.0 g 4.6-Dioxo-3.5-bis-[2.6-dimethyl-phenoxy-sulfonyl]-1-phenyl-2-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-perhydro-s-triazin (6i) wird in 30 ccm wäbr. Aceton (8 Tle. Aceton, 2 Tle. H₂O) 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Substanz geht in Lösung. Auf Zusatz von Wasser kristallisieren beim Abkühlen 0.1 g farblose Kristalle vom Schmp. 185°, die nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit 7 sind.

Synthese von 1-[2.6-Dimethyl-phenoxy-sulfonyl]-3-phenyl-harnstoff (7): Zu 5 mMol = 11.35 g 2.6-Dimethyl-phenoxy-sulfonylisocyanat in 20 ccm trockenem CHCl₃ werden 5 mMol = 4.7 g Anilin in 20 ccm trockenem CHCl₃ getropft. Auf Zusatz von Diisopropyläther kristallisieren 16 g farblose Kristalle vom Schmp. 186–188°.

C₁₅H₁₆N₂O₄S (320.4) Ber. C 56.24 H 5.03 N 8.74 S 10.0

Gef. C 55.9 H 5.0 N 8.8 S 10.1

⁹⁾ *Z. Brzowski* und *W. Zacharewicz*, *Roczniki Chem.* **36**, 1743 (1962).

¹⁰⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren in KBr sind mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Infracord 137 gemessen.

Tab. 1. Dargestellte Tetrahydro-1*H*.5*H*-s-triazolo[1.2-*a*]-s-triazole 3

| Reaktionspartner | 2.3.6.7-tetrahydro-1 <i>H</i> .5 <i>H</i> -s-triazolo[1.2- <i>a</i>]-s-triazol | % Rohausb. (Diisopropyl-äther) | Schmp. (aus) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Ber. Gef. | Analyse | ν_{CO} (cm ⁻¹) |
|---|---|--------------------------------|---|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 4,4'-Diisopropyl-benzaldazin + 2,6-Dimethyl-phenoxy-sulfonylisocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-[2.6-dimethyl-phenoxy-sulfonyl]-3.7-bis-[4-isopropyl-phenyl]- (3a) | 76 | 142–143° (CHCl ₃ /Benzin) | C ₃₃ H ₄₃ N ₄ O ₈ S ₂ (746.9) | C 61.19 C 61.2 N 7.51 N 7.5 S 8.90 | H 5.63 H 5.7 S 8.60 S 8.90 | 1786 |
| Benzaldazin + 4-Chlor-phenoxy-sulfonylisocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-[4-chlor-phenoxy-sulfonyl]-3.7-diphenyl- (3b) | 80 | 157–158° (CHCl ₃ /Diisopropyläther) | C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂ (675.5) | C 49.78 C 49.9 N 8.3 | H 2.98 H 3.1 | 1786 |
| 4,4'-Dimethoxy-benzaldazin + 2,6-Dimethyl-phenoxy-sulfonylisocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-[2.6-dimethyl-phenoxy-sulfonyl]-3.7-bis-[4-methoxy-phenyl]- (3e) | quantitat. | 150–151° (CHCl ₃ /Benzin) | C ₃₂ H ₃₄ N ₄ O ₁₀ S ₂ (722.8) | C 56.70 C 56.70 N 7.75 N 7.7 S 8.85 S 8.8 | H 4.74 H 4.9 S 8.85 S 8.8 | 1770 |
| Benzaldazin + Vinylsulfonylisocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-vinylsulfonyl-3.7-diphenyl- (3d) | 96 (Benzin) | 162–163° (CHCl ₃ /Diisopropyläther) | C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₆ S ₂ (474.5) | C 50.50 C 50.5 N 11.81 N 11.6 S 13.7 | H 3.82 H 3.80 S 13.51 S 13.7 | 1754 |
| Benzaldazin + 2-Chlor-vinylsulfonyl-isocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-[2-chlor-vinylsulfonyl]-3.7-diphenyl- (3e) | 96 (Benzin) | 165–166° (CHCl ₃ /Diisopropyläther) | C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₆ S ₂ (544.0) | C 44.20 C 44.0 N 10.31 N 10.30 S 11.9 | H 2.97 H 3.2 S 11.80 S 11.9 | 1770 |
| Benzaldazin + 2-Chlor-äthylsulfonyl-isocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-[2-chlor-äthylsulfonyl]-3.7-diphenyl- (3f) | 93 | 151–152° (CHCl ₃ /Diisopropyläther) | C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₆ S ₂ (547.4) | C 43.88 C 43.70 N 10.23 N 10.0 S 11.8 | H 3.68 H 3.8 S 11.71 S 11.8 | 1754 |
| Benzaldazin + 2-Chlor-cyclohexyl-sulfonylisocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-[2-chlor-cyclohexylsulfonyl]-3.7-diphenyl- (3g) | 81 | Zers. ab 155° (CHCl ₃ /Diisopropyläther) | C ₃₃ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₆ S ₂ (651.6) | C 51.42 C 51.20 N 8.57 N 8.3 S 9.8 | H 4.62 H 5.2 S 9.8 S 9.8 | 1754 |
| Benzaldazin + <i>p</i> -Toluolsulfonyl-isocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-[<i>p</i> -toluol-sulfonyl]-3.7-diphenyl- (3h) | 86 | 188–189° (Essigester) | C ₃₃ H ₂₆ N ₄ O ₆ S ₂ (602.7) | C 59.78 C 59.7 N 9.3 N 9.3 S 10.80 | H 4.35 H 4.6 S 10.64 S 10.80 | 1754 |
| [4-Nitro-benzyliden]-[4-methoxy-benzyliden]-hydrazin + 2,6-Dimethyl-phenoxy-sulfonylisocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-[2.6-dimethyl-phenoxy-sulfonyl]-3-[4-nitro-phenyl]-7-[4-methoxy-phenyl]- (3i) | 77 | 160°, nach Wiedererstarren 210° (Zers.) * | C ₃₃ H ₃₁ N ₅ O ₁₁ S ₂ (737.7) | C 53.72 C 53.8 N 9.49 N 9.5 S 8.69 | H 4.24 H 4.0 S 8.69 S 8.7 | 1786 |
| Benzaldazin + 2,6-Dimethyl-phenoxy-sulfonylisocyanat | 1.5-Dioxo-2.6-bis-[2.6-dimethyl-phenoxy-sulfonyl]-3.7-diphenyl- (3i) | 86 | 143° (Essigester/Benzin) | C ₃₂ H ₃₀ N ₄ O ₈ S ₂ (662.8) | C 57.99 C 58.2 N 8.45 N 8.38 S 9.7 | H 4.56 H 4.6 S 9.7 S 9.7 | 1786 |

*) Aus Essigester/Benzin und Chloroform/Diisopropyläther.

Tab. 2. Dargestellte Dioxoperyhydro-s-triazine 6

| Reaktionspartner | -perhydro-s-triazin | % Rohausb. (aus) | Schmp. (aus) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Ber. Analyse Gef. | ν_{CO} (cm^{-1}) |
|---|--|-------------------------------------|--|--|--|---|
| Benzaldehydanil + 4-Chlor-phenoxy-sulfonyl- isocyanat | 4,6-Dioxo-3,5-bis-[4-chlor- phenoxy-sulfonyl]-1,2-diphenyl- (6a) | 62 (Diisopropyläther/ Benzin) | 121–122° (Diisopropyläther/ Benzin) | $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2$ (648.5) | C 50.0 H 2.95 C 50.0 H 3.2 N 6.48 S 9.89 N 6.7 S 10.2 | 1786 1764 |
| 3-Methoxy-benzaldehyd- anil + 2,6-Dimethyl- phenoxy-sulfonyl-isocyanat | 4,6-Dioxo-3,5-bis-[2,6-dimethyl- phenoxy-sulfonyl]-1-phenyl- 2-[3-methoxy-phenyl]- (6b) | 62 (Essigester/Benzin) | 142–143° (Essigester/Benzin) | $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2$ (665.7) | C 57.73 H 4.69 C 57.5 H 5.0 N 6.31 S 4.66 N 6.6 S 4.7 | 1786 1754 |
| Benzaldehydanil + 2,6-Di- methyl-phenoxy-sulfonyl- isocyanat | 4,6-Dioxo-3,5-bis-[2,6-dimethyl- phenoxy-sulfonyl]-1,2-diphenyl- (6c) | 60 (Diisopropyläther) | 137–138° (Aceton/Benzin) | $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2$ (635.7) | C 58.57 H 4.60 C 57.6 H 4.6 N 6.61 S 10.09 N 6.7 S 10.3 | 1786 1764 |
| Benzaldehydanil + 2-Chlor- propylsulfonyl-isocyanat | 4,6-Dioxo-3,5-bis-[2-chlor-propyl- sulfonyl]-1,2-diphenyl- (6d) | 63 (Diisopropyläther) | 146–147° (Methanol) | $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (548.4) | C 45.98 H 4.23 C 45.90 H 4.2 N 7.66 S 11.69 N 7.8 S 12.1 Cl 12.93 Cl 13.0 | 1754 1724 |
| Benzaldehyd-butylimin + Vinylsulfonyl-isocyanat | 4,6-Dioxo-3,5-bis-vinylsulfonyl- 1-butyl-2-phenyl- (6e) | 88 (Diisopropyläther) | 118–120° (Essigester) | $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (427.5) | C 47.76 H 4.95 C 47.6 H 5.0 N 9.83 S 15.0 N 9.8 S 15.1 | 1754 1724 |
| Benzaldehyd-benzyl- imin + 2,6-Dimethyl- phenoxy-sulfonyl-isocyanat | 4,6-Dioxo-3,5-bis-[2,6-dimethyl- phenoxy-sulfonyl]-1-benzyl- 2-phenyl- (6f) | 80 (Diisopropyläther) | 128–129° (absol. Äthanol) | $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2$ (649.7) | C 59.25 H 4.81 C 59.2 H 4.8 N 6.47 S 9.87 N 6.5 S 10.2 | 1786 1754 |
| Benzaldehyd-cyclohexyl- imin + 2,6-Dimethyl- phenoxy-sulfonyl-isocyanat | 4,6-Dioxo-3,5-bis-[2,6-dimethyl- phenoxy-sulfonyl]-1-cyclohexyl- 2-phenyl- (6g) | 82 (Diisopropyläther) | 150–151° (CHCl_3 /Benzin) | $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2$ (641.7) | C 58.02 H 5.50 C 57.7 H 5.7 N 6.55 S 9.99 N 6.6 S 10.1 | 1786 1754 |
| Benzaldehyd- sulfonyl-isocyanat* ¹⁾ | 4,6-Dioxo-3,5-bis-vinylsulfonyl- 1-benzyl-2-phenyl- (6h) | 59 (Diisopropyläther) | 166° (CHCl_3 / Diisopropyläther) | $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (461.5) | C 52.05 H 4.15 C 51.5 H 4.1 N 9.11 S 13.89 N 9.1 S 13.7 | 1754 1724 |
| 3,4-Methylendioxy- benzaldehydanil + 2,6- Dimethyl-phenoxy-sulfonyl- isocyanat | 4,6-Dioxo-3,5-bis-[2,6-dimethyl- phenoxy-sulfonyl]-1-phenyl- 2-[3,4-methylenedioxy-phenyl]- (6i) | quantitat. (Diisopropyläther) | 105–106° (nicht umkristalli- sierbar) | $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_2$ (679.7) | C 56.54 H 4.30 C 56.4 H 4.4 N 6.18 S 9.43 N 6.40 S 10.0 | 1786 1764 |

*¹⁾ Ansatz aus 0,2 Mol = 39,2 g Benzaldehyd-benzylimin in 80 cm CHCl_3 und 0,4 Mol + 5% Überschuß = 56 g Vinylsulfonyl-isocyanat in 80 cm CHCl_3 . Nach 72stdg. Stehen-
lassen bei Raumtemp. haben sich 35 g Kristalle vom Schmp. 160° abgeschieden. Beim Einengen und Versetzen mit Diisopropyläther kristallisieren aus der Mutterlauge
45 g vom Schmp. 137°, die bei erneuter Kristallisation aus CHCl_3 /Diisopropyläther 22 g vom Schmp. 160° ergeben. Analysensubstanz siehe oben.

Tab. 3. Dargestellte Monooxoperhydro-s-triazine 11

| Reaktionspartner | -perhydro-s-triazin | % Ausb. (aus) | Schmp. (aus) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Ber. Gef. | Analyse | ν_{CO} (cm^{-1}) |
|--|--|--------------------------|--|---|--|-------------------------------------|---|
| Benzaldehyd-benzylimin + Vinylsulfonylisocyanat | 6-Oxo-5-vinylsulfonyl-1,3-dibenzyl-2,4-diphenyl- (11a) | 83 (Diisopropyläther) | 142–144° (CHCl_3)/ Diisopropyläther | $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (523,6) | C 71,10 H 5,58 N 8,03 S 6,12 | H 5,58 H 5,8 S 6,12 S 6,3 | 1681 |
| 4-Nitro-benzaldehyd-butyylimin + Propenylsulfonylisocyanat | 6-Oxo-5-propenylsulfonyl-1,3-dibutyl-2,4-bis-[4-nitro-phenyl]- (11b) | 87 (Diisopropyläther) | 162–163°*) (CHCl_3)/ Diisopropyläther | $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$ (559,6) | C 55,8 H 6,4 N 12,52 S 5,73 | H 5,94 H 6,4 S 5,73 S 5,9 | 1681 |
| Formaldehyd-butyylimin (trimer) + 4-Chlor-phenoxysulfonylisocyanat | 6-Oxo-5-[4-chlor-phenoxysulfonyl]-1,3-dibutyl- (11c) | 90 (Diisopropyläther) | 112° (CHCl_3)/Benzin | $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}$ (403,9) | C 50,55 H 6,49 N 10,41 S 7,94 | H 6,49 H 6,5 S 7,94 S 8,3 | 1681 |
| Formaldehyd-äthylimin (trimer) + <i>p</i> -Tolylsulfonylisocyanat | 6-Oxo-5- <i>p</i> -tolylsulfonyl-1,3-diäthyl- (11d) | 92 (Diisopropyläther) | 110–111° (Sintern 109°) (CHCl_3)/ Diisopropyläther | $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (327,9) | C 51,35 H 6,47 N 10,41 S 9,79 | H 6,47 H 6,5 S 9,79 S 10,2 | 1695 |

*) Schmilzt bei 124° und erstarrt wieder.

Monooxoperhydro-s-triazine 11

Allgemeine Vorschrift am Beispiel des 6-Oxo-5-vinylsulfonyl-1,3-dibenzyl-2,4-diphenyl-perhydro-s-triazins (11a): 5 mMol = 9,8 g Benzaldehyd-butyylimin in 20 cm trockenem CHCl_3 werden während 3 Min. mit 2,5 mMol + ca. 8% Überschub = 3,5 g Vinylsulfonyl-isocyanat in 10 cm CHCl_3 tropfenweise versetzt, wobei die Temp. von 24 auf 47° steigt. Es wird 1 Stde. bei Raumtemp. nachgerührt und das Chloroform i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Beim Versetzen des Rückstandes mit Diisopropyläther kristallisieren 11 g farblose Kristalle vom Schmp. 134–137°. Zur Analyse wurde dreimal aus Chloroform/Diisopropyläther umkristallisiert (s. Tab. 3).

Betain 14: 0,1 Mol = 12,5 g Caprolactim-methyläther werden in 50 cm trockenem Benzol mit 0,1 Mol + 5% Überschub = 24 g 2,6-Dimethylphenoxysulfonylisocyanat in 50 cm Benzol bei Raumtemp. versetzt. Die Temp. steigt von 21 auf 29°, das Reaktionsprodukt fällt sofort aus. Durch Filtration werden 34 g (97%) 14, Schmp. 168–170°, erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (354,4) Ber. C 54,22 H 6,26 N 7,91 S 9,05
Gef. C 54,2 H 6,4 N 7,9 S 9,2

[52/67]