

Günter Kresze und Wolfgang Wucherpfennig

Reaktionen mit *N*-Sulfinylverbindungen, VIII<sup>1)</sup>

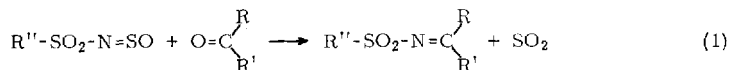
## Bildung und Fragmentierung von *N*-Arylsulfonyl-imidchloriden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 19. September 1967)

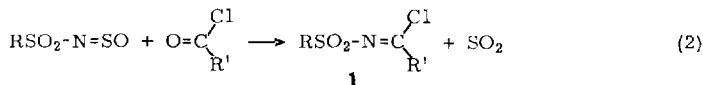
*N*-Sulfinyl-sulfonamide reagieren mit Säurechloriden zu *N*-Arylsulfonyl-imidchloriden, die in Nitrile und Arylsulfochloride fragmentieren. Bildungs- und Zerfallsmechanismus der *N*-Arylsulfonyl-imidchloride werden diskutiert. Bei aliphatischen Säurechloriden findet zusätzlich eine Reaktion des *N*-Sulfinyl-sulfonamids mit der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe statt.

*N*-Sulfinyl-sulfonamide reagieren mit vielen Carbonylverbindungen unter SO<sub>2</sub>-Abspaltung zu den entsprechenden Iminen<sup>2-5)</sup>:



Dabei wird ein Einfluß der Substituenten R und R' beobachtet: bei R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> reagieren am leichtesten die tertiären Amide (R' = NR<sub>2</sub>), etwas schwerer die Aldehyde (R' = H), während die Benzile (R' = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) sich erst in Anwesenheit von AlCl<sub>3</sub> umsetzen. Auch Chloral und Glyoxylsäureester (R' = H, R = CCl<sub>3</sub> bzw. CO<sub>2</sub>R) reagieren erst in Anwesenheit von AlCl<sub>3</sub> befriedigend.

Bei der Umsetzung von Säurechloriden mit *N*-Sulfinyl-sulfonamiden sollten gemäß (2) die *N*-Sulfonyl-imidchloride **1** entstehen:



Wegen des polaren Effektes des Chloratoms an der Carbonylgruppe sollte die Reaktion schwerer ablaufen als bei den entsprechenden Aldehyden.

Im folgenden wird über einige Ergebnisse der Umsetzung von *N*-Sulfinyl-sulfonamiden mit Säurechloriden berichtet.

<sup>1)</sup> VII. Mittel.: G. Kresze und A. Horn, Chem. Ber. **100**, 1655 (1967); VI. Mittel.: G. Kresze und Chr. Seyfried, Angew. Chem. **78**, 1061 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 1042 (1966).

<sup>2)</sup> G. Kresze und R. Albrecht, Angew. Chem. **74**, 781 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 595 (1962).

<sup>3)</sup> R. Albrecht, G. Kresze und B. Mlakar, Chem. Ber. **97**, 483 (1964).

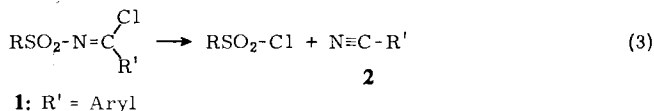
<sup>4)</sup> G. Kresze, D. Sommerfeld und R. Albrecht, Chem. Ber. **98**, 601 (1965).

<sup>5)</sup> R. Albrecht und G. Kresze, Chem. Ber. **98**, 1431 (1965).

### Aromatische Säurechloride

Beim Erhitzen von *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid mit einer äquivalenten Menge eines *p*-substituierten Benzoylchlorids ohne Lösungsmittel bildet sich nach (2) unter SO<sub>2</sub>-Entwicklung das entsprechende *N*-*p*-Toluolsulfonyl-benzimidchlorid (**1**, R = *p*-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = *p*-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Die Imidchloride lassen sich im flüssigen Reaktionsgemisch IR-spektroskopisch nachweisen durch das Auftreten starker Banden bei 1600–1590/cm [ν(C=N)<sup>3)</sup>], 1570–1560, 1235 und 915/cm, ihre IR-Spektren stimmen mit denen der auf anderem Wege<sup>6)</sup> hergestellten Verbindungen **1** überein.

Beim weiteren Erhitzen zerfallen die Imidchloride **1**, R' = Aryl, glatt in Sulfochlorid und substituiertes Benzonitril **2**<sup>6)</sup>:



Die Temperaturen für die Bildung und den Zerfall von **1** hängen vom Substituenten X im Phenylrest ab: sowohl die Bildungsreaktion (2) als auch die Zerfallsreaktion (3) werden durch elektronenabgebende Substituenten beschleunigt.

Wir haben versucht, diesen Substituenteneinfluß durch die näherungsweise Bestimmung eines Satzes von „Äquivalenztemperaturen“ zu erfassen, d. h. der Temperaturen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschieden substituierten Verbindungen angenähert gleich groß sind. Dazu wurde ein äquimolares Gemisch aus *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und *p*-substituiertem Benzoylchlorid bzw. nach i. c.<sup>6)</sup> dargestelltes reines **1** jeweils 30 Minuten in einem Ölbad von konstanter Temperatur erhitzt und anschließend das IR-Spektrum aufgenommen. Die Badtemperaturen wurden um jeweils 10° gesteigert, bis im IR-Spektrum neben den starken Banden der Ausgangsprodukte deutlich die Banden der Reaktionsprodukte auftraten (für die Reaktion (2) die oben angeführten Absorptionen der Verbindungen **1**, für die Reaktion (3) ν(C≡N) von **2** bei 2200/cm und ν<sub>as</sub>(SO<sub>2</sub>) von *p*-Toluolsulfochlorid bei 1375/cm).

In Tab. 1 sind die auf diese Weise bestimmten „Äquivalenztemperaturen“ für die Bildung

- a) der *N*-Sulfonyl-benzimidchloride **1** (R' = *p*-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) aus *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und *p*-substituiertem Benzoylchlorid: Reaktion (2)
- b) der Benzonitrile **2** aus den Imidchloriden **1**: Reaktion (3)
- c) der Benzonitrile **2** aus *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und *p*-substituiertem Benzoylchlorid: Reaktion „(2) + (3)“ zusammengefaßt.

Demnach ist, solange der Arylrest keinen starken Acceptorsubstituenten enthält, die Kondensationsreaktion (2) schneller als die Fragmentierungsreaktion (3), die Reaktion kann dann auf der Stufe von **1** angehalten werden. Da die untersuchten Vertreter von **1** schlecht kristallisieren, wurde auf die Reinigung verzichtet, und die anfallenden Rohprodukte wurden gleich zu den Benzonitrilen **2** weiter umgesetzt.

<sup>6)</sup> O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **214**, 210 (1882).

Tab. 1. IR-Spektroskopisch ermittelte „Äquivalenztemperaturen“ (s. Text) für die Einzelreaktionen (2) und (3) sowie für die Bruttoreaktion „(2) + (3)“

X	(2)	(3)	„(2) + (3)“
CH <sub>3</sub> O	100°	130°	130°
H	130°	140°	140°
Cl	130°	a)	150°
NO <sub>2</sub>	(180°) <sup>b)</sup>	160°	180°

a) Nicht bestimmt.

b) Indirekt aus dem Beginn der **2**-Bildung bestimmt.

Die nach diesem Eintopfverfahren erhaltenen Ausbeuten an substituierten Benzonitrilen (nach 3stdg. Erhitzen auf die angegebene Temperatur) sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Enthält, wie im Falle des *p*-Nitro-benzoylchlorids, der Arylrest einen starken Acceptorsubstituenten, dann ist die Geschwindigkeit der Folgereaktion (3) größer als die von (2). In diesem Fall läßt sich kein **1** mehr nachweisen, sondern es entsteht gleich **2**, dessen scheinbar zu hohe Bildungstemperatur in Wirklichkeit die von **1** ist. Die geringe Ausbeute an *p*-Nitro-benzonitril beruht zumindest zum Teil auf der hohen Reaktionstemperatur, bei der sich das *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid bereits langsam zersetzt.

Tab. 2. Darstellung von Benzonitrilen (**2**) aus Benzoylchloriden mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid, Reaktionsdauer 3 Stunden

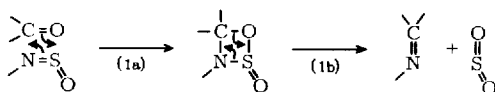
<b>2</b> (R' = <i>p</i> -X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Reaktions- temperatur	Ausb. %	Schmp. bzw. Sdp.	Literatur
X = CH <sub>3</sub> O	120°	91	60.5°	59–62 <sup>a)</sup>
H	140°	99	75–77°/14 Torr	69°/10 Torr <sup>b)</sup>
Cl	150°	82	94°	90–96 <sup>c)</sup>
NO <sub>2</sub>	180°	31	148°	146–149 <sup>d)</sup>

Literatur: Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Hauptwerk; I: Erstes Ergänzungswerk

a) 10, 168; 1, 78. b) 9, 275; 1, 121. c) 9, 341; 1, 140. d) 9, 397.

Der in der Reaktion (2) beobachtete Substituenteneffekt läßt sich so formulieren, daß die Reaktion durch Substituenten beschleunigt wird, die die Elektronendichte der C=O-Bindung erhöhen bzw. im Übergangszustand eine positive Partialladung am Carbonyl-C-Atom stabilisieren können.

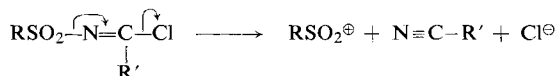
Für die allgemeine Reaktion (1) wird ein Mechanismus diskutiert, der über einen intermediären Vierring führt („Quasi-Wittig-Reaktion“<sup>2, 7)</sup>):

7) 7a) G. Schulz und G. Kresze, Angew. Chem. **75**, 1022 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 736 (1963); 7b) A. Senning, Acta chem. scand. **18**, 1958 (1964).

Analoga zu beiden Teilreaktionen sind bei *N*-Sulfinylverbindungen bekannt. Als Beispiele für die Teilreaktion (1a) können die Reaktionen von *N*-Sulfinylverbindungen mit Enoläthern<sup>8)</sup> sowie Ketenen<sup>9)</sup> angesehen werden. Für die der Teilreaktion (1b) entsprechende Eliminierung von SO<sub>2</sub> sind — bei Fünfring-Cycloaddukten von *N*-Sulfinylverbindungen — ebenfalls Beispiele bekannt<sup>10)</sup>.

Prinzipiell können sowohl (1a) als auch (1b) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion (1) darstellen. Im ersten Fall würde der Substituenteneffekt aussagen, daß im Übergangszustand die O—S-Bindung stärker ausgebildet ist als die N—C-Bindung: nucleophiler Angriff des Carbonyl-Sauerstoffs am elektrophilen S-Atom. Im zweiten Fall muß die dann schnelle Teilreaktion (1a) ein vorgelagertes Gleichgewicht sein, das weitgehend auf der Seite der Ausgangsprodukte liegt, da sich IR-spektroskopisch kein Vierring-Cycloaddukt nachweisen läßt. Im Übergangszustand von (1b) muß dann die C—O-Bindung stärker gebrochen sein als die N—S-Bindung. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich noch nicht treffen.

Die Reaktion (3) stellt eine β-Fragmentierung dar<sup>11)</sup>, bei der sich nucleofuge (Cl<sup>⊖</sup>) und elektrofuge Partikel (RSO<sub>2</sub><sup>⊕</sup>) nachträglich zum stabilen Endprodukt vereinigen:



Der verhältnismäßig schwache Einfluß von X bei R' = *p*-X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> auf die Fragmentierungsgeschwindigkeit zeigt an, daß der Bruch der C—Cl-Bindung nicht allein geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die Fragmentierung annähernd synchron verläuft.

### Aliphatische Säurechloride

Aus der Reihe der Säurechloride *ohne* α-CH<sub>2</sub>-Gruppe reagieren Croton- und Zimtsäurechlorid glatt. Crotonylchlorid ergibt mit 1 Äquivalent *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid bei 50—60° im Laufe einiger Stunden fast völligen Umsatz zum *N-p*-Toluolsulfonyl-crotonimidchlorid, daneben entstehen einige Prozent (NMR) *N*-Crotonoyl-*p*-toluolsulfonamid. Der Zerfall des *N-p*-Toluolsulfonyl-crotonimidchlorids beginnt bei etwa 110°, die Ausbeuten an Crotonitril sind jedoch gering. Eine auf anderem Wege dargestellte Probe des Imidchlorids verhielt sich gleichartig.

Zimtsäurechlorid reagiert unterhalb von 120° glatt und quantitativ zum Imidchlorid, das bei 130° zerfällt; die Ausbeute an Zimtsäurenitril (bezogen auf das Säurechlorid) beträgt 99%.

- 8) F. Effenberger und R. Gleiter, Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung 1963, Heidelberg; Angew. Chem. **75**, 1117 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 142 (1964).  
 9) 9a) G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla und A. Trede, Angew. Chem. **74**, 135 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 89 (1962);  
 9b) H. Beecken und F. Korte, Tetrahedron [London] **18**, 1527 (1962).  
 10) 10a) R. Albrecht und G. Kresze, Chem. Ber. **98**, 1205 (1965); 10b) P. Rajagopalan und B. G. Advani, J. org. Chemistry **30**, 3369 (1965); 10c) F. Eloy und R. Lenaers, Bull. Soc. chim. belges **74**, 129 (1965).  
 11) C. A. Grob und P. W. Schiess, Angew. Chem. **79**, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1 (1967).

Als Säurechloride mit  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe wurden Acetyl-, Propionyl- und Capronylchlorid eingesetzt, die sich gleich verhalten. Die Reaktion läuft bereits bei 50° rasch ab, bei 70° ist die Umsetzung nach etwa 30 Minuten beendet. IR-Spektroskopisch ließ sich in den öligen, braunschwarzen Reaktionsgemischen vom Reaktionsbeginn an das entsprechende Acylsulfonamid [ $\nu(\text{N}-\text{H})$  3200,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1720,  $\nu(\text{C}-\text{N})$  1440/cm], daneben anfänglich das Imidchlorid [ $\nu(\text{C}=\text{N})$  1640/cm], zum Schluß etwas Nitril [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2240/cm] nachweisen. *N*-Acetyl-benzolsulfonamid konnte aus den Reaktionsgemischen abgetrennt und durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe identifiziert werden.

Die Umsetzung eines geringen Überschusses von Acetylchlorid bzw. Propionylchlorid mit *N*-Sulfinyl-benzolsulfonamid bei 70° wurde in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Dazu wurden dem Reaktionsgemisch laufend Proben entnommen, in Eiswasser abgeschreckt, sofort mit CDCl<sub>3</sub> verdünnt und anschließend das NMR-Spektrum aufgenommen.

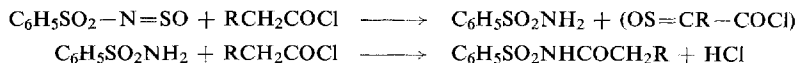
Die CH<sub>3</sub>-Signale des Acetylchlorids ( $\delta = 2.60$  ppm), *N*-Acetyl-benzolsulfonamids (2.03 ppm) und Acetonitrils (1.96 ppm) wurden durch die Intensitätserhöhung nach Zugabe der betreffenden Reinsubstanz identifiziert, das Signal des *N*-Benzolsulfonyl-acetimidchlorids (2.59 ppm) wird von dem des Acetylchlorids überdeckt. Sofort nach dem Mischen der Komponenten tritt das Signal des *N*-Acetyl-benzolsulfonamids auf, daneben 2 CH<sub>3</sub>-Signale bei 2.40 bzw. 2.16 ppm, die beide nach einigen Minuten wieder verschwinden. Das Signal des Acetonitrils tritt erst nach etwa 3 Minuten auf. Nach Beendigung der Reaktion sind außer den CH<sub>3</sub>-Signalen des Acetylchlorids, *N*-Acetyl-benzolsulfonamids und Acetonitrils sowie der Aromatenabsorption noch das NH-Signal des *N*-Acetyl-benzolsulfonamids (9.6 ppm) sowie ein Signal bei 4.3 ppm sichtbar.

Die Spektren des Reaktionsgemisches aus Propionylchlorid und *N*-Sulfinyl-benzolsulfonamid sind durch die Quartett-Triplett-Struktur unübersichtlicher, doch ließ sich im CH<sub>2</sub>-Bereich neben Propionylchlorid (2.90 ppm) eines der kurzzeitig auftretenden Zwischenprodukte (2.47 ppm) identifizieren (die Signale des *N*-Propionyl-benzolsulfonamids und des Propionitrils liegen bei etwa 2.3 ppm).

Aus diesen IR- und NMR-spektroskopischen Ergebnissen schließen wir auf den Ablauf von 2 Konkurrenzreaktionen:

a) Eine Kondensation des *N*-Sulfinyl-sulfonamids mit der CO-Gruppe gemäß (2) liefert über das Imidchlorid schließlich Nitril und Sulfochlorid.

b) Eine Kondensation des *N*-Sulfinyl-sulfonamids mit der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>(bzw. CH<sub>3</sub>)-Gruppe liefert primär das Sulfonamid, das sofort acyliert wird:



Den nach der Reaktion b) auftretenden  $\alpha$ -Sulfinyl-carbonsäurechloriden bzw. deren Folgeprodukten ordnen wir die in den NMR-Spektren der ausreagierten Gemische auftretenden Singulets bei 4.3 ppm (CH<sub>3</sub>COCl  $\rightarrow$  CH(COCl)=) bzw. 2.03 ppm (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COCl  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>C(COCl)=) zu. Im letzteren Fall liegt dieses Signal einer allylartigen CH<sub>3</sub>-Gruppe neben dem CH<sub>2</sub>-Quartett von Propionitril und *N*-Propionyl-benzolsulfonamid. Das gemessene Verhältnis der Integrale der beiden Bereiche 0.7–1.8 ppm (*H*<sub>3</sub>C–CH<sub>2</sub>-Triplett) und 1.8 bis 3.2 ppm (*H*<sub>3</sub>C–CH<sub>2</sub>-Quartett + *H*<sub>3</sub>C–C<sup>α</sup>-Singulett) beträgt 1.2; die Reaktion a) erfordert ein Verhältnis von 3 : 2 = 1.5, die Reaktion b) ein solches von 3 : 5 = 0.6. Der von uns gemessene Wert, der (außerhalb der Fehlergrenze) kleiner als 1.5 ist, stellt unserer Ansicht

nach einen zusätzlichen Beweis des Angriffs der  $-N=SO$ -Gruppe auf die  $\alpha$ - $CH_2$ -Gruppe (Reaktion b)) dar. Diese Reaktionsweise der aliphatischen Säurechloride entspricht damit der der aliphatischen Aldehyde<sup>2,3)</sup> und der Desoxybenzoine<sup>12)</sup>. Auffallend ist der Unterschied im Reaktionsverhalten zwischen Acetylchlorid und seinem Vinylogen, dem Crotonylchlorid.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

### Beschreibung der Versuche

*Zimtsäurenitril*: 13.7 g *Zimtsäurechlorid* (0.082 Mol) werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 18.0 g *N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid* (1.01 Äquivv.) 3 Stdn. auf 130° erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 7 g  $NaHCO_3$  in etwas Wasser versetzt und das *Nitril* mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wird 2mal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther nach Trocknen über  $CaCl_2$  abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert (Sdp.<sup>14</sup> 133 bis 134°; Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 9, 589: 134–136°/12–13 Torr), Ausb. 10.5 g (99%). Analog werden die in Tab. 2 zusammengefaßten Benzonnitrile dargestellt. Feste Nitrile werden nach Abdestillieren des Äthers aus Äthanol umkristallisiert.

*N-Sulfonyl-benzimidchloride*: Die Darstellung erfolgte nach l.c.<sup>6)</sup> aus den Benzoylsulfonamiden mit  $PCl_5$  bei 70–75°.

*Umsetzung von N-Sulfinyl-benzolsulfonamid mit Acetylchlorid*: *N-Acetyl-benzolsulfonamid*: 10.5 g (0.052 Mol) *N-Sulfinyl-benzolsulfonamid* wurden in einem Ölbad von 70° aufgeschmolzen und mit 4.5 g *Acetylchlorid* (1.33 Äquivv.) versetzt; das Acetylchlorid löst sich ohne nennenswerte Verdampfung im flüssigen Sulfinylsulfonamid. Die erste Probe wurde sofort nach dem Mischen entnommen, im NMR-Proberöhrchen im Eisbad abgeschreckt, mit dem 1–2fachen Volumen  $CDCl_3$  verdünnt und das NMR-Spektrum aufgenommen (A 60, TMS als interner Standard). Innerhalb 45 Min. wurden (in steigenden Zeitabständen) weitere 6 Proben entnommen und wie die erste untersucht. Das nach 45 Min. auf Raumtemp. abgekühlte restliche Reaktionsgemisch war nach 2 Tagen durchkristallisiert. Es wurde mit Benzol versetzt, das *N-Acetyl-benzolsulfonamid* abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 125.5° (Lit.<sup>13)</sup>: 126°), identifiziert durch Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren.

<sup>12)</sup> D. Sommerfeld, Dissertat., Techn. Hochschule München 1966.

<sup>13)</sup> H. Böhme und I. Wagner, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 606 (1942).