

Dieter Günther und Fritz Soldan

## Radikalinduzierte Reaktionen von Olefinen mit Chlorsulfonylisocyanat<sup>1)</sup>

Aus der Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius u. Brüning, Frankfurt a. M.-Höchst  
(Eingegangen am 25. September 1969)



Chlorsulfonylisocyanat (1) setzt sich mit Olefinen in Gegenwart von Radikalbildnern, je nach Reaktionsführung, zu 2-Chlor-alkansulfonylisocyanaten (4 und 5) oder 3-Oxo-2-[2-chloralkyl]-isothiazolidin-1,1-dioxiden (8) um.

### Reactions of Olefines with Chlorosulfonylisocyanate in the Presence of Radicals

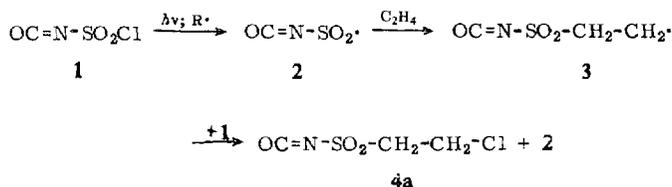
Chlorosulfonylisocyanate (1) reacts with olefines in the presence of radical producing compounds to yield 2-chloroalkansulfonylisocyanates (4 and 5) or 3-oxo-2-(2-chloroalkyl) isothiazolidine 1,1-dioxides (8), depending on reaction control.



Ausgedehnte Untersuchungen von *Graf* haben gezeigt, daß sich Chlorsulfonylisocyanat als stark elektrophiler Partner an viele Olefine unter Bildung von *N*-Chlorsulfonyl- $\beta$ -lactamen oder *N*-Chlorsulfonyl-alkenylcarbonsäureamiden anlagert<sup>2)</sup>. Wir haben nun beobachtet, daß die Umsetzung mit Olefinen in Anwesenheit von Radikalen in eine andere Richtung gelenkt werden kann.

### A. 2-Chlor-alkansulfonylisocyanate

Es soll zunächst der Reaktionstyp betrachtet werden, der mechanistisch leicht überschaubar ist. Dabei wird das Olefin zwischen Chlor- und Schwefelatom des Chlorsulfonylisocyanats (1) eingeschoben. Den Ablauf am Beispiel des Äthylens zeigt das Formelschema:



<sup>1)</sup> *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. *D. Günther* und *F. Soldan*), Dtsch. Bundes-Pat. 1211 165 (1964).

<sup>2)</sup> *R. Graf*, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 111 (1963); *Angew. Chem.* **80**, 179 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 172 (1968); *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. *R. Graf*), Dtsch. Bundes-Pat. 941 847 (1953), *C. A.* **51**, 14789c (1957); 1119277 (1958), *C. A.* **57**, 11031 (1962).

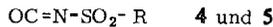
In Gegenwart eines Radikalstartmittels oder durch UV-Bestrahlung entsteht ein Isocyanatosulfonyl-Radikal **2**, das unter Addition von Äthylen in das Radikal **3** übergeht. Dieses reagiert mit Chlorsulfonylisocyanat (**1**) unter Rückbildung von **2**, das erneut eine Reaktionskette startet.

Die Anlagerung der Sulfochloridgruppe von **1** an die olefinische Doppelbindung verläuft also nach dem bekannten Radikalketten-Mechanismus. Der Reaktionsablauf erfolgt mit so hoher Geschwindigkeit, daß die Umsetzung drucklos durchgeführt werden kann. Im Gegensatz zum Sulfurylchlorid, bei dem das primär entstehende Chlorsulfonyl-Radikal überwiegend zu Schwefeldioxid und einem Chlor-Atom zerfällt<sup>3)</sup>, ist hier das Radikal **2** offensichtlich durch die Isocyanatgruppe stabilisiert.

Die einfachste und beste Ausführung des Verfahrens besteht darin, daß man in das unverdünnte **1** Äthylen einleitet und laufend eine kleine Menge eines Peroxids (0.5 – 1 Mol-%) eindosiert. Die Geschwindigkeit wird durch den Zulauf des Peroxids gesteuert. Schon bei dieser drucklosen Reaktionsführung ist der Raum-Zeit-Umsatz durch die Abführung der Reaktionswärme begrenzt.

Die Umsetzung ist nicht auf das Äthylen beschränkt. Besonders die übrigen gasförmigen Olefine wie Propylen und die Butene-(2) lassen sich glatt und in hoher Ausbeute in die entsprechenden Chloralkansulfonylisocyanate überführen.

Die Umsetzung verläuft ferner mit Chlorolefinen. Einfache Beispiele sind Allyl- und Vinylchlorid. Das letztere zeigt die Besonderheit, daß die Radikalkette nach Anlagerung eines Moleküls des Monomeren nur zum Teil abgebrochen wird; man erhält also ein Telomergemisch, aus dem die Sulfonylisocyanate mit 1–3 Vinylchlorid-Einheiten durch Destillation getrennt werden konnten<sup>4)</sup>. Bisher haben wir die Sulfonylisocyanate **4a–f** und **5a–d** hergestellt.



	R		R
<b>4a</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	<b>5a</b>	CH <sub>2</sub> CHCl-CH <sub>2</sub> Cl
<b>b</b>	CH <sub>2</sub> CHCl-CH <sub>3</sub>	<b>b</b>	CH <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>
<b>c</b>	CH <sub>2</sub> CHCl-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>c</b>	CH <sub>2</sub> CHCl-CH <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>
<b>d</b>	CH(CH <sub>3</sub> )-CHCl-CH <sub>3</sub>	<b>d</b>	CH <sub>2</sub> CHCl-CH <sub>2</sub> CHCl-CH <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>
<b>e</b>	CH <sub>2</sub> CHCl-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		
<b>f</b>			

Die neuen Chloralkansulfonylisocyanate sind aus Gründen der einfachen Herstellung und leichten Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe und nicht zuletzt wegen ihrer chemischen Eigenschaften interessante Verbindungen. Unsere Aufmerksamkeit gilt vorwiegend dem 2-Chlor-äthansulfonylisocyanat (**4a**) und dem daraus durch HCl-

<sup>3)</sup> M. S. Kharasch und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2142, 3432 (1939).

<sup>4)</sup> Farbwerke Hoechst AG (Erf. D. Günther, K. Matterstock und F. Soldan), Dtsch. Bundespat. 1226565 (1965), C. A. **66**, 10585t (1967).

<sup>5)</sup> D. Grimm, Farbwerke Hoechst, unveröffentlichte Arbeiten.

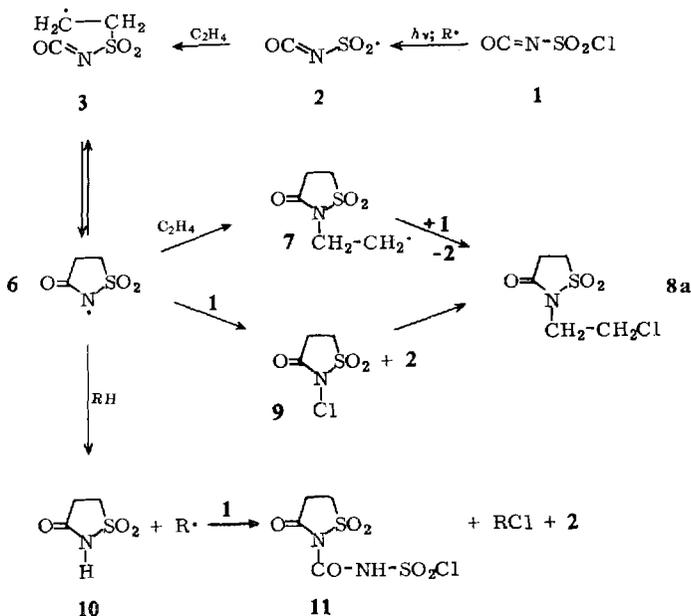
Eliminierung leicht zugänglichen Vinylsulfonylisocyanat, einer neuen Verbindung mit einer weit gefächerten Chemie, über die in einer späteren Publikation berichtet werden soll.

### B. 3-Oxo-2-[2-chlor-alkyl]-isothiazolidin-1.1-dioxide

Ein weiterer Reaktionstyp, der bei der radikalinduzierten Umsetzung von **1** mit Kohlenstoffdoppelbindungen beobachtet wurde, ist ein Phänomen unter den Olefinreaktionen des Chlorsulfonylisocyanats, bereits erkennbar aus der Struktur der gebildeten Verbindungen, hier veranschaulicht am Beispiel des Äthylens, das zu **8a** führt.

Die Struktur dieser Verbindungen ist durch Abbaureaktionen (die Hydrolyse von **8a** ergibt Äthylenimin und  $\beta$ -Sulfo-propionsäure) und durch die Spektren gesichert. Es handelt sich um die *N*-[ $\beta$ -Chlor-alkyl]-Derivate (**8**) des 3-Oxo-isothiazolidin-1.1-dioxids. Das Besondere der Bildungsreaktion ist die Addition des Olefins an die drei Zentren C=N-S des Chlorsulfonylisocyanats (**1**). Ein Olefinmolekül überbrückt die beiden elektrophilen Zentren C und S der Sulfonylisocyanatgruppe, ein zweites Olefinmolekül tritt an das Stickstoffatom und nimmt dabei formal das vom Schwefel abgelöste Chloratom auf.

Unter welchen Bedingungen kommt es zu dem überraschenden Reaktionsablauf zwischen Olefin und Chlorsulfonylisocyanat (**1**)? Die Umsetzung wird unter Bestrahlung mit UV-Licht oder in Gegenwart von Peroxiden durchgeführt, verläuft also ebenfalls nach dem Radikal-Mechanismus. Im Gegensatz zu der unter A. beschriebenen Methode verfährt man hier so, daß das Olefin stets im Überschuß vorhanden ist, benutzt also die inverse Reaktionsführung und arbeitet i. allg. in einem gegen die Radikale inerten Lösungsmittel.

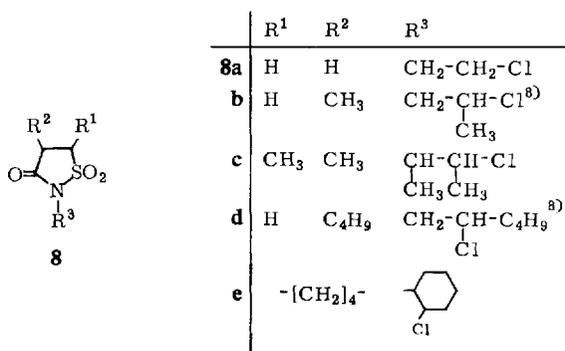


Der Bildungsmechanismus dieser Verbindungen des 1,3-Cycloadditionstyps ist auf den ersten Blick nicht erkennbar. Die Isolierung und Aufklärung eines Abfangproduktes nach der Anlagerung eines Äthylenmoleküls macht folgenden Reaktionsverlauf wahrscheinlich:

Der überraschende Schritt im Ablauf der Radikalkette ist die Cyclisierung des Kohlenstoff-Radikals **3** zum Stickstoff-Radikal **6**, die vermutlich im Gleichgewicht mit der Homolyse  $6 \rightarrow 3$  steht. — Beobachtungen amerikanischer Autoren<sup>6)</sup>, daß *N*-Brom-succinimid in Gegenwart von Radikalen in Propionylisocyanat übergeht, kann als Hinweis gewertet werden. — Unter den spezifischen Reaktionsbedingungen kann die Reaktionskette von **6** über **7** und **9** zum Endprodukt **8a** laufen, wobei immer ein Sulfonylisocyanat-Radikal **2** zurückgebildet wird. Es ist uns nicht gelungen, die *N*-Chlorverbindung **9**, die in Gegenwart von **1** immer auftreten muß, zu isolieren. In Analogie zu den Arbeiten von Ziegler und Mitarbb.<sup>7)</sup>, wonach *N*-Chlor-sulfonimide sich schon bei Raumtemperatur lebhaft an Olefine anlagern, kann dies auch nicht erwartet werden.

Die Existenz des Stickstoff-Radikals **6** konnte durch eine Abfangreaktion nachgewiesen werden. Bei der Ausführung der Umsetzung in Cyclohexan (= RH) entsteht das Imid **10**, das in Form des Chlorsulfonyl-Additionsproduktes **11** isoliert und durch Hydrolyse wieder in **10** übergeführt werden konnte. Das bei der Reaktion  $6 \rightarrow 10$  gebildete Cyclohexyl-Radikal führt die Radikalkette weiter, indem es bei der Umsetzung mit Chlorsulfonylisocyanat das Sulfonyl-Radikal **2** zurückbildet und dabei selbst in Cyclohexylchlorid übergeht.

Auch die zu **8a** führende Umsetzung ist nicht auf das Äthylen beschränkt, sondern auf andere Olefine übertragbar (**8b–e**).



Wir danken Herrn Dr. H. Bestian, der durch viele anregende Diskussionen die Arbeiten gefördert hat.

<sup>6)</sup> J. C. Martin und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2533 (1957); D. D. Tanner, ebenda **86**, 4674 (1964).

<sup>7)</sup> K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann und E. Winkelmann, Liebigs Ann. Chem. **551**, 86, 106 (1942).

<sup>8)</sup> Die Stellung der Methyl- bzw. n-Butylgruppe im *N*-[2-Chlor-alkyl]-Rest ist nicht bewiesen, sondern wurde in Analogie zu den 2-Chlor-alkansulfonylisocyanaten postuliert.

## Beschreibung der Versuche<sup>9)</sup>

### A. 2-Chlor-alkansulfonylisocyanate (4)

Allgemein anwendbare Vorschrift am Beispiel des 2-Chlor-äthansulfonylisocyanats (4a): In einem Rührkolben mit Gaseinleitung werden 1415.0 g (10 Mol) Chlorsulfonylisocyanat (1) unter Rühren und Durchleiten von Äthylen — bei flüssigen Olefinen wird eine Mischung mit dem Katalysator langsam eingetropft — auf 65° erhitzt und tropfenweise mit 35 g Hydroperoxid-dicarbonssäure-diisopropylester-Lösung (41.6proz. in Tetrachlorkohlenstoff) versetzt. Durch Kühlen wird die Temperatur zwischen 65 und 75° gehalten. Nach 5 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Im Sambay-Dünnschicht-Verdampfer erhält man bei 70°/10 Torr als Destillat 640 g (4.52 Mol) unumgesetztes 1, das wieder der Reaktion zugeführt werden kann. Der Ablauf des Dünnschichtverdampfers ergibt, bei 20°/0.01 Torr destilliert, 780 g (4.60 Mol) 4a (84% bez. auf umgesetztes 1).

Weitere dargestellte 2-Chlor-alkansulfonylisocyanate sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Ausbeuten, Siedepunkte und Analysen der dargestellten Sulfonylisocyanate 4 und 5

-sulfonylisocyanat	Ausb. <sup>a)</sup> (%)	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
				C	H	Cl	N	S
4a 2-Chlor-äthan-	84	54°/10 <sup>-2</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>3</sub> S (169.6)	Ber. 21.25 Gef. 21.6	2.38 2.6	20.91 20.9	8.26 8.5	18.91 19.2
4b 2-Chlor-propan-	90	65°/10 <sup>-2</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>3</sub> S (183.6)	Ber. 26.6 Gef. 26.0	3.29 3.4	19.31 19.3	7.63 7.8	17.46 17.5
4c 2-Chlor-butan-	70	68°/10 <sup>-2</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>3</sub> S (197.6)	Ber. 30.38 Gef. 30.6	4.08 4.0	17.94 17.7	7.09 7.3	16.22 16.4
4d 2-Chlor-1-methyl-propan-	92	68°/10 <sup>-2</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>3</sub> S (197.6)	Ber. 30.38 Gef. 30.6	4.08 4.4	17.94 17.9	7.09 7.2	16.22 16.4
4e 2-Chlor-hexan-	63	97°/10 <sup>-1</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>3</sub> S (225.7)	Ber. 37.25 Gef. 37.3	5.36 5.5	15.71 15.6	6.21 6.6	14.21 14.6
4f 2-Chlor-cyclohexan-	50	88°/10 <sup>-2</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>3</sub> S (223.7)	Ber. 37.59 Gef. 37.5	4.51 4.6	15.85 16.1	6.26 6.7	14.34 14.3
5a 2,3-Dichlor-propan-	73	100°/10 <sup>-2</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> S (218.1)	Ber. 22.03 Gef. 22.3	2.31 2.3	32.52 32.2	6.49 6.7	14.70 14.6
5b 2,2-Dichlor-äthan-	11	58°/3·10 <sup>-2</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> S (204.0)	Ber. 17.65 Gef. 18.0	1.48 1.6	34.75 34.7	6.87 7.4	15.72 16.0
5c 2,4,4-Trichlor-butan-	60	100°/4·10 <sup>-2</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S (266.5)	Ber. 22.53 Gef. 22.4	2.27 2.4	39.91 39.9	5.26 5.5	12.03 12.3
5d 2,4,6,6-Tetrachlor-hexan-	3	120°/4·10 <sup>-2</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> S (329.1)	Ber. 25.55 Gef. 25.1	2.76 2.9	43.10 42.9	4.26 4.3	9.74 9.4

a) Bezogen auf umgesetztes 1.

### B. 3-Oxo-2-[2-chlor-alkyl]-isothiazolidin-1,1-dioxide (8)

Allgemein anwendbare Arbeitsvorschrift, ausgeführt am Beispiel 8a: Man bestrahlt 839 g (5.93 Mol) Chlorsulfonylisocyanat (1) in 3 l Methylenchlorid bei 20° 5 Tage mit UV-Licht (Hochdrucktauchlampe der Quarzlampengesellschaft Hanau) und leitet gleichzeitig Äthylen durch die Lösung. Aus dem Reaktionsgemisch werden Methylenchlorid und 138 g (0.98 Mol) 1 abdestilliert (Umsatz 4.95 Mol = 84%). Der Rückstand wird i. Vak. destilliert, wobei man folgende Verbindungen isoliert:

100 g (0.59 Mol, 12%) 4a, Sdp.<sub>0.01</sub> 54°; 730 g (3.71 Mol, 75%) 8a, Sdp.<sub>0.01</sub> 140°, Schmp. 60–61°, IR: CO 1730/cm.

Flüssige Olefine können im Überschuß und ohne Lösungsmittel mit 1 umgesetzt werden.

<sup>9)</sup> Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren in KBr sind mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Infracord 137 gemessen.

3-Oxo-2-[2-chlor-cyclohexyl]-perhydro-1.2-benzisothiazol-1.1-dioxid<sup>10)</sup> (**8e**): 141.5 g (1 Mol) Chlorsulfonylisocyanat (**1**), die 1.03 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  Mol) Hydroperoxid-dicarbon säure-diisopropylester enthalten, werden im Verlauf von 2 Stdn. bei 70° zu 168.3 g (2 Mol) Cyclohexen getropft. Man erhält 153 g (0.5 Mol) **8e** (50%) als Gemisch, das sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol in zwei Isomere im Verhältnis ~1:1 auftrennen läßt: a) Schmp. 146–148°, b) 181–183°. Beide besitzen gleiche Elementaranalysen und Massenspektren.

In Tab. 2 sind die nach den beschriebenen Methoden gewonnenen Verbindungen zusammengefaßt.

Tab. 2. Ausbeuten, Siedepunkte und Analysen der dargestellten 3-Oxo-2-[2-chlor-alkyl]-isothiazolidin-1.1-dioxide **8**

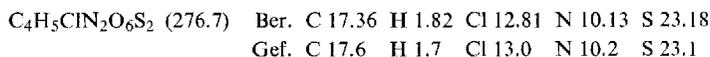
	-3-oxo-isothi- azolidin-1.1-dioxid	Ausb. <sup>a)</sup> (%)	Sdp./ Torr	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
						C	H	Cl	N	S
<b>8a</b>	2-[2-Chlor-äthyl]-	75	140°/10 <sup>-2</sup>	60–61°	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>3</sub> S (197.6)	Ber. 30.38 Gef. 30.6	4.08 4.1	17.94 17.9	7.09 7.3	16.22* 16.1
<b>8b</b>	4-Methyl-2-[2-chlor-propyl]-	80	135°/5 · 10 <sup>-3</sup>		C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>3</sub> S (225.7)	Ber. 37.25 Gef. 36.9	5.36 5.7	15.71 15.8	6.21 6.6	14.21** 14.5
<b>8c</b>	4.5-Dimethyl-2-[2-chlor-1-methyl-propyl]-	60	110°/15 · 10 <sup>-3</sup>		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>3</sub> S (253.8)	Ber. 42.60 Gef. 42.2	6.36 6.7	13.97 13.7	5.52 5.7	12.64 12.7
<b>8d</b>	4-Butyl-2-[2-chlor-hexyl]-	62	158°/5 · 10 <sup>-3</sup>	42–43°	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>3</sub> S (309.9)	Ber. 50.39 Gef. 50.6	7.81 7.8	11.44 11.5	4.52 4.7	10.34 10.5
<b>8e</b>	3-Oxo-2-[2-chlor-cyclohexyl]-perhydro-1.2-benzisothiazol-1.1-dioxid	Isomere		146–148° 181–183°	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>3</sub> S (305.8)	Ber. 51.05 Gef. 51.1	6.59 6.7	11.59 11.8	4.58 4.6	10.48 10.7

\*<sup>a)</sup> vgl. Tab. 1, 4c.

\*\*<sup>b)</sup> vgl. Tab. 1, 4e.

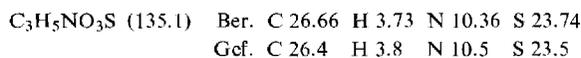
a) Bezogen auf umgesetztes **1**.

3-Oxo-2-chlorsulfonylcarbamoyl-isothiazolidin-1.1-dioxid (**11**): 567 g (4 Mol) Chlorsulfonylisocyanat (**1**) werden in 1.2 l Cyclohexan unter Durchleiten von Äthylen 10 Tage bei 20° mit UV-Licht bestrahlt. Dabei scheidet sich **11** in kristalliner Form aus. Man saugt unter Ausschluß von Feuchtigkeit ab, wäscht mit Methylenchlorid, trocknet und erhält 265 g (0.96 Mol, 63%, bez. auf umgesetztes **1**) **11** vom Schmp. 109–112°. IR: NH 3370, CO 1710; 1750/cm.



Durch Destillation der Mutterlauge über eine 60-cm-Silbermantelkolonne gewinnt man neben Cyclohexan 353 g (2.5 Mol) **1** zurück (Umsatz 37.5%). Der Sumpf, der 19 Gew.-% **4a** enthält, wird mit Wasser versetzt, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und destilliert. Man erhält 79 g (0.67 Mol) Cyclohexylchlorid, Sdp. 142°,  $n_D^{20}$  1.4615.

3-Oxo-isothiazolidin-1.1-dioxid<sup>11)</sup> (**10**): 55.2 g (0.2 Mol) **11** in 100 ccm Äthylacetat werden bei –20° durch langsame Zugabe von 50 ccm Wasser versetzt. Innerhalb von 3 Stdn. läßt man auf 0° auftauen. Die wäßr. Phase wird abgetrennt und nochmals mit 100 ccm Äthylacetat extrahiert. Die vereinigten Äthylacetatphasen liefern beim Einengen 25.5 g (84.5%) **10**, Schmp. 117–118° (Lit.<sup>11)</sup>: 119°).



<sup>10)</sup> H. Müller, Farbwerke Hoechst, unveröffentl. Arbeiten.

<sup>11)</sup> C. M. Hendry, J. Amer. chem. Soc. **80**, 973 (1958).

*Abbau des 3-Oxo-2-[2-chlor-äthyl]-isothiazolidin-1.1-dioxids (8a):* 19.8 g (0.1 Mol) **8a** werden 5 Stdn. mit 50 ccm konz. *Salzsäure* auf 100° erhitzt. Die Reaktionsmischung wird dann in überschüssige konzentrierte *Natronlauge* getropft und auf 110° erhitzt. Dabei wird die bis 70° übergehende Fraktion aufgefangen, über festem Natriumhydroxid getrocknet und destilliert. Man erhält 3.0 g (70%) *Äthylenimin* mit Sdp. 56°. Aus der zurückbleibenden wäßrigen Phase wird mit *Bariumhydroxid* die *β-Sulfo-propionsäure* als Ba-Salz gefällt (16 g = 52%).

IR (KBr): CO<sub>2</sub><sup>⊖</sup> 1550, 1420; SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> 1205, 1048/cm.

BaC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S · H<sub>2</sub>O (307.5) Ber. C 11.72 H 1.94 Ba 44.65 S 10.45  
Gef. C 11.4 H 2.0 Ba 45.3 S 10.0

[366/69]