

Hans Feichtinger

Notiz über die Willgerodt-Reaktion von 1¹-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)- und -(2)-chlorid

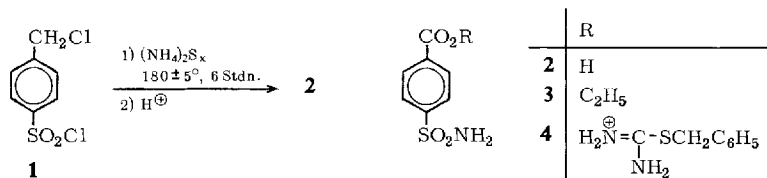
Aus der Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holtten

(Eingegangen am 10. Dezember 1970)

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Willgerodt-Reaktion (W.-R.) an Verbindungen mit zwei funktionellen Gruppen¹⁾ wurde gefunden, daß bei Anwesenheit einer SO₃Na-Gruppe am Benzolkern sich die Umsetzung auch ohne Lösungsmittel vollziehen kann²⁾.

Während bisher nur eine der beiden am aromatischen Kern stehenden Funktionen umgewandelt wurde, sollten nunmehr im ammoniakalischen Reaktionsmedium zwei am Phenylkern befindliche reaktive Gruppen zur Umsetzung gebracht werden.

1¹-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (1)³⁾ wird nach *Willgerodt* in Benzoessäure-sulfonamid-(4) (2) umgewandelt⁴⁾. Dabei wird die Chlormethylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert und gleichzeitig durch das im Reaktionsgemisch vorhandene Ammoniak die *p*-Sulfochloridgruppe angegriffen.



2 war mit Benzoessäure-sulfonamid-(4) nach *Remsen* und *Muckenfuß*⁵⁾ identisch und wurde durch den Äthylester **3**⁶⁾ charakterisiert. Außerdem wurde aus dem Natriumsalz von **2** mit *S*-Benzyl-isothiuroniumchlorid das *S*-Benzyl-isothiuronium-Salz **4** erhalten.

Bei der W.-R. mit 1¹-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (**5**)⁷⁾ bildet sich offenbar zunächst das Ammoniumsalz des Benzoessäure-sulfonamids-(2), das während des Eindampfens der Reaktionslösung und besonders nach Ansäuern zu 1.2-Benzisothiazolon-1.1-dioxid (**6**) cyclisiert.

1) *H. Feichtinger*, Chem. Ber. **95**, 2238 (1962); *H. Feichtinger* und *W. Konkol*, Angew. Chem. **79**, 943 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 944 (1967); *Ruhrchemie AG* (Erf. *H. Feichtinger*), Dtsch. Bundes-Pat. 877 605, C. **1953**, 8991; Dtsch. Bundes-Pat. 894 242, C. **1955**, 217; Dtsch. Bundes-Pat. 894 243, C. **1955**, 217; Dtsch. Bundes-Pat. 1003 212, C. **1957**, 10882; *Ruhrchemie AG* (Erf. *H. Feichtinger* und *H. Tummes*), Dtsch. Bundes-Pat. 929 191, C. **1956**, 4567; Dtsch. Bundes-Pat. 929 192, C. **1956**, 5409.

2) *Ruhrchemie AG* (Erf. *H. Feichtinger*, *H. Kolling* und *S. Puschhof*), Dtsch. Bundes-Pat. 899 799, C. **1954**, 5175.

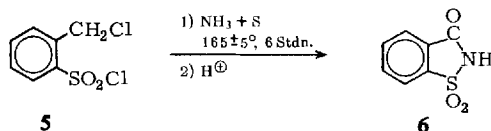
3) *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Dtsch. Reichs-Pat. 234 913, C. **1911** II, 64.

4) *Ruhrchemie AG* (Erf. *H. Feichtinger* und *S. Puschhof*), Dtsch. Bundes-Pat. 873 840, C. **1954**, 9585.

5) *I. Remsen* und *L. Muckenfuß*, J. Amer. chem. Soc. **18**, 359 (1896).

6) *I. Remsen*, Liebigs Ann. Chem. **178**, 300 (1875).

7) *W. Davies* und *J. H. Dick*, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2042.



Beschreibung der Versuche

Willgerodt-Reaktion von 1 zu Benzoessäure-sulfonamid-(4) (2): 4.44 g (19.7 mMol) **1** wurden mit 25 ccm *Ammoniumpolysulfid*-Lösung, die in 1000 ccm 4.26 Mol H_2S , 12.02 Mol NH_3 und 252 g *Schwefel* gelöst enthielt, 6 Stdn. bei $180 \pm 5^\circ$ im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die rotgelbe, völlig homogene Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heißem Wasser und etwas A-Kohle wieder aufgenommen. Das klare Filtrat säuerte man nach dem Erkalten mit konz. *Salzsäure* an, worauf das in Wasser fast unlösliche **2** zu einem voluminösen Kristallbrei ausfiel. Nach Filtrieren und Waschen mit eiskaltem Wasser Ausb. 1.89 g (48%), die sofort den Lit.-Schmp.⁵⁾ $282-283^\circ$ (Zers.) zeigten.

Äthylester (3): Aus Wasser (71%) Schmp. $110-111^\circ$ (Mischprobe).

S-Benzyl-isothiuronium-Salz 4: Eine wäßrige Suspension von 1.00 g (5 mMol) **2** wurde mit einer wäßrigen *Natriumcarbonat*-Lösung bis pH 8 neutralisiert und 1.02 g (5 mMol) *S-Benzyl-isothiuroniumchlorid* in Wasser zugefügt. Den Niederschlag filtrierte man ab und kristallisierte aus Wasser um, 1.5 g (82%) rechteckige Plättchen vom Schmp. $179.5-180.5^\circ$.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}]$ (367.3) Ber. C 49.05 H 4.67 N 11.44 O 17.42 S 17.42
Gef. C 49.09 H 4.56 N 11.24 O 16.94 S 17.61

In gleicher Weise wurde **4** aus **2** nach l. c.⁵⁾ hergestellt, Schmp. $179.5-180^\circ$. Die Mischprobe ergab keine Depression.

Willgerodt-Reaktion von 5 zu 1,2-Benzisothiazolon-1,1-dioxid (o-Benzoessäuresulfimid) (6): 4.49 g **5** (19.7 mMol) wurden mit 30 ccm wäßrigem *Ammoniak* ($d_{20} 0.895$) und 6.40 g *Schwefel* (2.0 g-Atom) 6 Stdn. auf $165 \pm 5^\circ$ im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zur Trockne eingedampft, dann mit heißem Wasser und etwas A-Kohle aufgeköcht, filtriert und mit konz. *Salzsäure* versetzt. Es fielen nach 12 Stdn. 1.1 g (30%) **6** vom Schmp. $216-218^\circ$ aus. Durch Sublimation erhielt man analysenreines **6** vom Schmp. $223-224^\circ$.

[448/70]