

Rudolf Lattrell und Gerhard Lohaus

Alkoxysulfonylisocyanate

Aus den Farbwerken Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Höchst

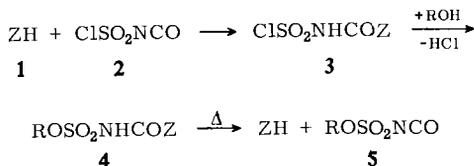
(Eingegangen am 7. April 1972)

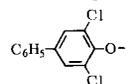
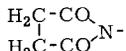
Durch thermische Zersetzung von Verbindungen der allgemeinen Struktur **4** werden Alkoxysulfonylisocyanate **5**, eine neue Klasse hochreaktiver Isocyanate, gewonnen.

Alkoxysulfonyl Isocyanates

Thermal decomposition of compounds of the general structure **4** affords alkoxysulfonyl isocyanates **5**, a new class of highly reactive isocyanates.

In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß sich aus Phenolen und Chlor-sulfonylisocyanat (**2**) auf einfache Weise Aryloxysulfonylisocyanate gewinnen lassen. Zur Herstellung analoger Alkoxyverbindungen ist dieses Verfahren nicht anwendbar, jedoch läßt der in der zitierten Arbeit skizzierte Rückspaltungsmechanismus bereits einen Weg erkennen, der zur Synthese der bisher unbekanntenen Alkoxysulfonylisocyanate **5** geeignet sein sollte. Die Reaktionsfolge wird durch das nachfolgende allgemeine Formelschema wiedergegeben.



1, 3, 4	Z	R
A	2, 4, 6-Cl ₃ C ₆ H ₂ O ⁻	a CH ₃
B		b C ₂ H ₅
C	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ SO ₂ N(C ₂ H ₅)-	c C ₃ H ₇
D		d (CH ₃) ₂ CHCH ₂
		e H ₃ C-[CH ₂] ₆
		f H ₂ C=CHCH ₂
		g CH ₃ OCH ₂ CH ₂

Tatsächlich konnten auf diese Weise einige Vertreter der Verbindungsklasse **5** hergestellt werden, die in der Tabelle zusammengefaßt sind²⁾.

¹⁾ G. Lohaus, Chem. Ber. 105, 2791 (1972), vorstehend.

²⁾ Farbwerke Hoechst AG (Erf. R. Lattrell und G. Lohaus) Dtsch. Bundes-Pat. 1 300 556, C. A. 71, 101292 t (1969).

Die thermische Spaltung **4** → **5** wird zweckmäßig unter vermindertem Druck durchgeführt und das gebildete **5** sofort abdestilliert. Demgemäß sollte die Komponente ZH (**1**) möglichst wenig flüchtig sein, um eine saubere Abtrennung zu ermöglichen. Das Gleiche gilt natürlich auch für eventuell mitzuverwendendes Lösungsmittel. Allerdings brachte in den von uns untersuchten Fällen der Einsatz eines Lösungsmittels (1-Chlor-naphthalin) keine Vorteile. Man wird also im allgemeinen die Verbindungen **4** trocken zersetzen.

Als Verbindungen **1** haben sich Klassen wie hinreichend saure Phenole, insbesondere mit Substituenten in *o*-Position zur OH-Gruppe, Sulfonamide und Dicarbonsäureimide bewährt. Bei den beschriebenen Untersuchungen wurden die besten Ergebnisse mit 2.4.6-Trichlor-phenol (**1 A**), 3.5-Dichlor-4-hydroxy-biphenyl (**1 B**), Toluol-sulfonsäure-(4)-äthylamid (**1 C**) und Succinimid (**1 D**) erhalten. In der Tab. ist in der Spalte „ZH“ vermerkt, mit welcher dieser Komponenten die jeweils angegebenen Ausbeuten, die sich auf die Stufe **4** → **5** beziehen, erhalten wurden. Dazu ist zu bemerken, daß nicht für jeden Rest R alle Verbindungen **1** erprobt wurden, die angegebenen Ausbeuten also nicht notwendig optimal sind.

Tab. Alkoxy-sulfonylisocyanate ROSO₂NCO (**5**)

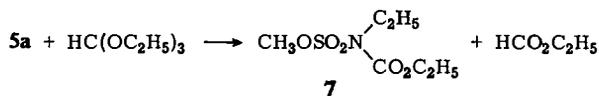
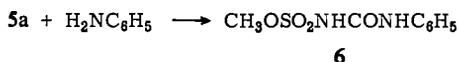
5	R	Sdp./Torr	Ausb. %	Erhalten mit ZH
a	CH ₃	53–54°/10	77	1 A
			65	1 C
b	C ₂ H ₅	32–33°/4	65	1 D
c	C ₃ H ₇	50–51°/2	57	1 B
d	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	48–50°/0.6	39	1 C
e	H ₃ C-[CH ₂] ₆	83–84°/0.6	11	1 C
f	H ₂ C=CHCH ₂	60–70°/7	6	1 C
g	CH ₃ OCH ₂ CH ₂	74–76°/1.8	47	1 B

Am besten zugänglich ist nach der beschriebenen Verfahrensweise das Methoxy-sulfonylisocyanat (**5a**), während mit wachsender Kettenlänge die Ausbeuten abnehmen und auch die Herstellung der Vorstufen **4** aufwendiger wird. Als präparativ günstig erweist sich der Umstand, daß bei der Überführung der Sulfochloride **3** in die Ester **4** auf Zusatz eines säurebindenden Mittels im allgemeinen verzichtet werden kann und man insbesondere die Methylester (**4**, R = CH₃) unmittelbar in hoher Ausbeute und Reinheit kristallin gewinnen kann.

Die Alkoxy-sulfonylisocyanate scheinen hinsichtlich ihrer Reaktivität zwischen den Aryloxysulfonylisocyanaten¹⁾ und den normalen Arylsulfonylisocyanaten zu stehen³⁾. Mit nucleophilen Reagenzien gehen sie die erwarteten Umsetzungen ein (z. B. zu **6**), mit Olefinen entstehen β-Lactame³⁾, mit Orthoameisensäureestern erfolgt glatte Umsetzung in der für andere Sulfonylisocyanate beschriebenen Weise⁴⁾, z. B. zu **7**.

³⁾ K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. **772**, 110 (1969); R. Lattrell, ebenda **772**, 132 (1969).

⁴⁾ H. Biener, Liebigs Ann. Chem. **686**, 102 (1965).



Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt. Bei längerer Erhitzungsdauer fallen die Zersetzungstemperaturen merklich ab. Die IR-Spektren wurden mit dem Infracord 137 von Perkin-Elmer aufgenommen. Alle Sulfonylisocyanate reagieren augenblicklich mit Luftfeuchtigkeit, auf deren Ausschluß ist deshalb zu achten.

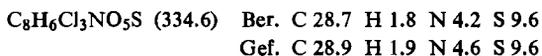
N-Chlorsulfonyl-carbaminsäure-[2.4.6-trichlor-phenylester] (3A)⁵⁾: Zur Lösung von 396 g (2 Mol) 2.4.6-Trichlor-phenol (1A) in 600 ccm Toluol tropft man innerhalb von 50 Min. 282 g (2 Mol) Chlorsulfonylisocyanat (2), rührt anschließend 3 Stdn. bei 40° nach, kühlt auf 0°, saugt ab und wäscht mit Hexan nach. 544 g (80%), Schmp. ca. 130° (Zers.).

N-Chlorsulfonyl-carbaminsäure-[3.5-dichlor-biphenyl-(4)-ester] (3B): Darstellung analog 3A aus 239 g (1 Mol) 3.5-Dichlor-4-hydroxy-biphenyl (1B) und 142 g (1 Mol) 2 in 500 ccm Toluol. Nach Beendigung der Reaktion Zusatz von 300 ccm Petroläther. 342 g (90%), Schmp. ca. 150° (Zers.).

N-Äthyl-*N*-chlorsulfonylcarbamoyl-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (3C): Zur Lösung von 99.6 g (0.5 Mol) Toluol-sulfonsäure-(4)-äthylamid (1C) in 750 ccm Toluol tropft man 78 g (0.55 Mol) 2. Das Sulfochlorid fällt sofort aus. Nach 1stdg. Nachrühren bei 40° kühlt man auf 0°, saugt ab und wäscht mit Petroläther. 160 g (93%), Schmp. ca. 100° (Zers.). Das Produkt ist auch bei Raumtemp. im Exsiccator nur begrenzt haltbar.

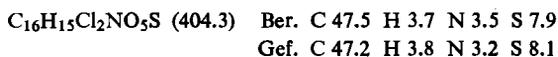
N-Chlorsulfonylcarbamoyl-succinimid (3D): Zur Lösung von 99 g (1 Mol) Succinimid (1D) in 300 ccm Acetonitril von 40° tropft man innerhalb von 30 Min. 142 g (1 Mol) 2, rührt 4 Stdn. bei 40° nach, kühlt auf -10°, saugt ab und wäscht mit vorgekühltem Acetonitril. 176 g (73%), Schmp. ca. 130° (Zers.).

N-Methoxysulfonyl-carbaminsäure-[2.4.6-trichlor-phenylester] (4Aa): Man trägt 34 g 3A innerhalb von 20 Min. bei 0-5° in 150 ccm Methanol ein (positive Wärmetönung), rührt 10 Min. bei dieser Temp. nach, gießt die klare Lösung in Eiswasser ein, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator über NaOH. 29.5 g (88%), Schmp. 143° (CCl₄).



Längere Reaktionszeiten mit dem Methanol sowie höhere Temperaturen erniedrigen die Ausb.

N-Propyloxysulfonyl-carbaminsäure-[3.5-dichlor-biphenyl-(4)-ester] (4Bc): Man trägt innerhalb 1 Min. bei ca. -15° 95 g 3B in 375 ccm *n*-Propanol ein, rührt 30 Min. bei 0° nach, gibt in Eiswasser, nimmt das schmierig ausfallende Produkt in 500 ccm CCl₄ auf und wäscht mehrmals mit Wasser. Dabei fällt der Ester kristallin aus. 36.6 g (36%), Schmp. 108° (CCl₄).



⁵⁾ Umsetzung von Phenolen mit 2: R. Graf, Chem. Ber. 96, 56 (1963).

N-[2-Methoxy-äthoxysulfonyl]-carbamidsäure-[3,5-dichlor-biphenyl-(4)-ester] (**4B g**): Man trägt unter gutem Rühren bei -30° innerhalb von 30 Min. 50 g **3 B** in eine Suspension von 50 g NaHCO_3 in 250 ccm Glykolmonomethyläther ein und rührt 75 Min. bei -20° nach. Danach rührt man in 4 l Eiswasser, dem 30 ccm konz. Salzsäure und 200 ccm CCl_4 zugefügt wurden, ein, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus CCl_4 um. 25 g (46%), Schmp. ca. 110° (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_6\text{S}$ (420.3) Ber. C 45.7 H 3.6 N 3.3 S 7.6
Gef. C 44.5 H 3.6 N 3.5 S 7.9

N-Äthyl-*N*-methoxysulfonylcarbamoyl-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (**4C a**): Man gibt 75 g **3 C** bei -5° in 600 ccm Methanol und rührt insgesamt 25 Min. Nach anfänglicher Auflösung bildet sich bald ein Niederschlag, der abgesaugt wird. 52.7 g. Weitere 9.5 g durch Zugabe von Eis zur Mutterlauge. Insgesamt 62.2 g (80%). Schmp. 93° (CCl_4).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (336.4) Ber. C 39.3 H 4.8 N 8.3 S 19.1
Gef. C 39.5 H 5.1 N 8.1 S 19.1

N-Äthyl-*N*-isobutyloxysulfonylcarbamoyl-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (**4C d**): Aus 80 g **3 C** und 700 ccm Isobutylalkohol durch 1 stdg. Reaktion bei 0° und Eingießen in 12 l Eiswasser. 60 g (69%), Schmp. 91° (CCl_4).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (378.5) Ber. C 44.4 H 5.9 N 7.4 S 17.0
Gef. C 44.2 H 6.1 N 7.3 S 17.1

N-Äthyl-*N*-heptyloxysulfonylcarbamoyl-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (**4C e**): Man läßt 200 g **3 C** mit 1.7 l *n*-Heptanol 30 Min. bei -10° reagieren, fügt 600 ccm Diisopropyläther zu, saugt ab und kristallisiert aus 600 ccm Diisopropyläther um. 150 g (61%), Schmp. 73° .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (420.6) Ber. C 48.6 H 6.7 N 6.7 S 15.3
Gef. C 48.5 H 6.7 N 6.7 S 15.6

N-Äthyl-*N*-allyloxysulfonylcarbamoyl-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (**4C f**): Man läßt 74 g **3 C** mit 500 ccm Allylalkohol bei -15° 50 Min. reagieren, gießt in 6 l Eiswasser, saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet i. Vak. über P_4O_{10} und kristallisiert aus CCl_4 von 50° um. 55 g (69%), Schmp. $76-78^{\circ}$ (Zers.). Das Produkt zersetzt sich bereits bei Raumtemp. langsam.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (362.4) Ber. C 43.1 H 5.0 N 7.7 S 17.7
Gef. C 43.1 H 5.3 N 7.5 S 17.6

N-Äthoxysulfonylcarbamoyl-succinimid (**4D b**): Man läßt 70 g **3 D** mit 800 ccm Äthanol 1 Stde. bei 0° reagieren, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit kaltem Äthanol. 56 g (77%), Schmp. $105-110^{\circ}$ (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (250.2) Ber. C 33.6 H 4.0 N 11.2 S 12.8
Gef. C 33.3 H 4.1 N 11.0 S 12.8

Methoxysulfonylisocyanat (**5a**): Man erhitzt 67 g (0.2 Mol) **4A a** bei 10 Torr trocken auf 120° . Bei $46-65^{\circ}$ gehen 21 g (77%) **5a** über. Bei Redestillation Sdp.₁₀ $53-54^{\circ}$. — IR: ν_{NCO} 2240/cm (CH_2Cl_2).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_4\text{S}$ (137.1) Ber. C 17.5 H 2.2 N 10.2 S 23.4
Gef. C 17.6 H 2.3 N 9.9 S 23.9

Bei der Umsetzung mit Trichlorphenol in CCl_4 bildet sich **4A a** zurück.

In analoger Weise werden die Isocyanate **5b-g** aus den in der Tabelle angegebenen Vorprodukten gewonnen, wobei in einigen Fällen die Zersetzungstemp. zweckmäßig bis 150° gesteigert wird. Es ist unbedingt erforderlich, daß die zur Zersetzung gelangenden Ester **4** völlig trocken sind.

Äthoxysulfonylisocyanat (5b): IR: ν_{NCO} 2240/cm (CH_2Cl_2).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_4\text{S}$ (151.2) Ber. C 23.8 H 3.3 N 9.3 S 21.2
Gef. C 24.2 H 3.6 N 9.2 S 21.5

Propyloxysulfonylisocyanat (5c): IR: ν_{NCO} 2240/cm (CH_2Cl_2).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4\text{S}$ (165.2) Ber. C 29.1 H 4.3 N 8.5 S 19.4
Gef. C 29.0 H 4.4 N 9.0 S 19.5

Isobutyloxysulfonylisocyanat (5d): IR: ν_{NCO} 2240/cm (CH_2Cl_2).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$ (179.2) Ber. C 33.5 H 5.1 N 7.8 S 17.9
Gef. C 33.9 H 5.2 N 7.8 S 18.2

Heptyloxysulfonylisocyanat (5e): IR: ν_{NCO} 2235/cm (CH_2Cl_2).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$ (221.3) Ber. C 43.4 H 6.8 N 6.3 S 14.5
Gef. C 43.6 H 7.1 N 6.3 S 14.4

Allyloxysulfonylisocyanat (5f): IR: ν_{NCO} 2240/cm (CH_2Cl_2). Im Gegensatz zu den anderen Isocyanaten ist diese Verbindung sehr unbeständig und zersetzt sich schon bei Raumtemp. ziemlich rasch. Zum Konstitutionsbeweis wurde sie durch Umsetzung mit **1C** in CCl_4 in **4Cf** zurückverwandelt.

2-Methoxy-äthoxysulfonylisocyanat (5g): IR: ν_{NCO} 2235/cm (CH_2Cl_2).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_5\text{S}$ (181.2) Ber. C 26.5 H 3.9 N 7.7 S 17.7
Gef. C 26.2 H 4.1 N 7.6 S 17.5

N-Methoxysulfonyl-N'-phenyl-harnstoff (6): Zu einer Lösung von 1.86 g Anilin in 30 ccm Toluol gibt man unter Eiskühlung 2.74 g **5a** in 20 ccm Toluol und saugt den Niederschlag ab. 3.8 g (83%), Schmp. ca. 120° (Zers.). Zur Reinigung wurde in 2*n* NaOH gelöst, filtriert, mit verd. Phosphorsäure ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (230.3) Ber. C 41.7 H 4.4 N 12.2 S 13.9
Gef. C 41.9 H 4.5 N 12.2 S 13.9

N-Methoxysulfonyl-N-äthyl-carbaminsäure-äthylester (7): Zu 14.8 g Orthoameisensäure-triäthylester in 10 ccm CH_2Cl_2 tropft man unter Rühren und Eiskühlung 13.7 g **5a**, gemischt mit 10 ccm CH_2Cl_2 , rührt 1 Sde. bei Raumtemp. und destilliert. Bei der Redestillation erhält man als Hauptfraktion 12 g (57%) vom Sdp.₁ $87-89^\circ$.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$ (211.2) Ber. C 34.1 H 6.2 N 6.6 S 15.2
Gef. C 33.4 H 6.2 N 6.6 S 15.6

[121/72]