

Notizen

Darstellung und Umsetzungen von 1,2-Dihalogenalkylsulfonylisocyanaten

Lothar Willms*, Dieter Günther und Thomas Hüttelmaier

Hoechst AG, Postfach 800320, D-6230 Frankfurt (Main) 80

Eingegangen am 23. Dezember 1981

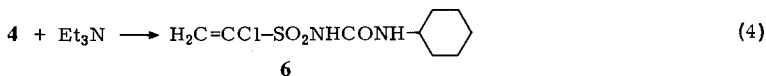
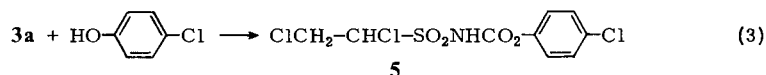
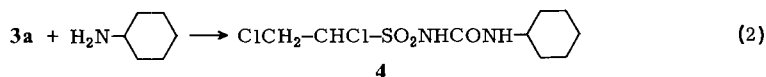
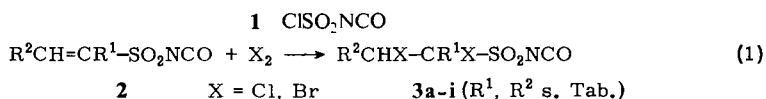
Synthesis and Reactions of 1,2-Dihalogenalkylsulfonyl Isocyanates

1,2-Dihalogenalkylsulfonyl isocyanates **3a–i**, a new class of reactive isocyanates, are obtained by reaction of halogenes with alkenylsulfonyl isocyanates of the general structure **2**. Some reactions of **3a–i** with nucleophiles are reported.

In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde gezeigt, daß man Chlorsulfonylisocyanat (**1**) an ungesättigte Kohlenwasserstoffe anlagern kann, wobei man in Gegenwart von Radikalbildnern je nach Reaktionsführung 2-Chloralkyl- bzw. -cycloalkylsulfonylisocyanate oder 2-(2-Chloralkyl)-3-oxoiso-thiazolidin-1,1-dioxide erhält.

Die Herstellung von 1-Halogen-2-chloralkyl- bzw. -cycloalkylsulfonylisocyanaten ist nach dem beschriebenen Verfahren nicht möglich, da beispielsweise bei der radikalischen Addition von **1** an Vinylchlorid 2,2-Dichlorethylsulfonylisocyanat, 2,4,4-Trichlorbutylsulfonylisocyanat und 2,4,6,6-Tetrachlorhexylsulfonylisocyanat, nicht jedoch 1,2-Dichlorethylsulfonylisocyanat gebildet werden^{1c)}.

Die bisher unbekanntenen 1,2-Dihalogenalkyl- bzw. -cycloalkylsulfonylisocyanate (**3a–i**) werden durch Addition von elementarem Halogen an α,β -ungesättigte Alkenyl- bzw. Cycloalkenylsulfonylisocyanate (**2**) erhalten (Gl. 1).



Die Chlorierung von **2** wird vorteilhaft in Gegenwart eines Radikalstartmittels oder unter UV-Strahlung durchgeführt, da sonst die Bildung von **3** im allgemeinen nur unvollständig bleibt. Um Substitutionen an der Alkyl- bzw. Cycloalkylseitenkette zu vermeiden, sollte die Chloraddition bei möglichst tiefen Temperaturen (0–35 °C) in inerten Lösungsmitteln wie z. B. Methylchlorid durchgeführt werden.

Chem. Ber. **115**, 2943–2946 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009–2940/82/0808–2943 \$ 02.50/0

Zur Darstellung von 1,2-Dibromalkylsulfonylisocyanaten werden die Verbindungen **2** am einfachsten unverdünnt mit elementarem Brom unter Bestrahlung bei Temperaturen von 40–50°C umgesetzt.

Während die niederen Vertreter der Verbindungsklasse **3a–i** in durchweg guten Ausbeuten zugänglich sind, nehmen die Ausbeuten bei wachsender Alkyl-Kettenlänge ab (vgl. Tab.). Bei der Umsetzung von *n*-Pentenyl- und *n*-Hexenylsulfonylisocyanat mit Chlor bzw. Brom konnten bislang keine einheitlichen 1,2-Dihalogenpentyl- bzw. -hexylsulfonylisocyanate erhalten werden.

Die sehr hydrolyseempfindlichen 1,2-Dihalogenalkyl- bzw. -cycloalkylsulfonylisocyanate **3a–i** gleichen in ihrer Reaktivität den β -Chloralkyl- bzw. -cycloalkylsulfonylisocyanaten^{1a–c}. Mit Nucleophilen Nu–H reagieren sie bei geeigneter Reaktionsführung unter Addition an die NCO-Gruppierung (Gln. 2, 3).

Durch Einwirkung von Basen wird aus den primären Additionsprodukten bereits bei Raumtemperatur Halogenwasserstoff unter Bildung der entsprechenden α -Halogenalkylsulfonylderivate eliminiert (Gl. 4).

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 157 (NaCl-Prisma). – NMR-Spektren: Varian Gerät T 60 FT, δ [ppm], Tetramethylsilan als interner Standard.

Da alle 1,2-Dihalogenalkylsulfonylisocyanate sehr leicht mit Wasser reagieren, ist bei allen Manipulationen auf den sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten.

A. 1,2-Dichloralkylsulfonylisocyanate **3**

1,2-Dichlorethylsulfonylisocyanat (3a): 399 g (3.0 mol) Vinylsulfonylisocyanat werden in 1.2 l absol. Methylenchlorid bei 20–30°C bei gleichzeitigem Einleiten von Chlor bestrahlt (UV-Quecksilberhochdrucktauchlampe Philips HPK, 125 W, Pyrex-Tauchschaft). Nach 1 h ist die Chloraufnahme beendet (Chlorverbrauch ca. 215 g). Die Reaktionsmischung wird im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 100°C/0.2 Torr einer Dünnschichtdestillation unterworfen. Nach erneuter Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen Ausb. 368 g (60%), Sdp. 63°C/0.06 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.7–4.4 (m, 2H, 2-H), 5.05–5.30 (dd, 1H, 1-H). – IR (CCl₄): NCO 2245 cm⁻¹.

Nach dem gleichen Verfahren werden **3c**, **f** und **i** (s. Tab.) hergestellt.

1,2-Dichlorpropylsulfonylisocyanat (3d): 200 g (1.36 mol) 1-Propenylsulfonylisocyanat werden in 0.8 l Methylenchlorid gelöst und nach Zusatz von 1 ml Diisopropyl-peroxydicarbonat (40proz. Lösung in Phthalat) chloriert. Die Innentemperatur wird durch Kühlung auf 25–35°C gehalten. Nach 4 h hat das Reaktionsgemisch ca. 120 g Chlor aufgenommen. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand bei 60°C/0.06 Torr einer Dünnschichtdestillation unterworfen. Man erhält 272 g (92%) *erythro*- und *threo*-**3d**² im Verhältnis 67.3:32.7 (gaschromatographisch bestimmt an 1.5-m-Säule mit 4.5% Silicon OV-101 auf Chromosorb G-AW-DMCS, 80–100 mesh; Temperaturprogramm von 100–320°C mit Heizrate 10°C/min.; 60 ccm He/min). – Elementaranalyse des Rohdestillats s. Tab. – IR (CCl₄): NCO 2250 cm⁻¹.

Durch fraktionierte Destillation ist eine Anreicherung der Isomeren möglich:

Substanz I: 164 g (56%) *threo*- bzw. *erythro*-1,2-Dichlorpropylsulfonylisocyanat, Sdp. 42–43°C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.67 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃), 4.85 (m, 1H, 2-H), 5.35 (d, 1H, *J* = 3 Hz, 1-H). – IR (CCl₄): NCO 2250 cm⁻¹.

C ₄ H ₅ Cl ₂ NO ₃ S (218.1)	Ber.	C 22.03	H 2.31	Cl 32.52	N 6.42
I	Gef.	C 22.4	H 2.3	Cl 32.5	N 6.6
II	Gef.	C 22.4	H 2.3	Cl 32.3	N 6.5

$$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ | \quad | \\ \text{R}^2\text{CH} - \text{CR}^1 - \text{SO}_2\text{NCO} \quad (\mathbf{3a} - \mathbf{i}) \end{array}$$

1,2-Dihalogenalkylsulfonylisocyanate

3	R ¹	R ²	X	Ausb. (%)	Sdp./Torr	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Analyse H X
a	H	H	Cl	60	43°/0.06	C ₃ H ₅ Cl ₂ NO ₃ S (204.0)	Ber. 17.66 Gef. 17.8	1.48 1.9	34.75 34.2	6.87 7.0
b	H	H	Br	92	74°/0.05	C ₃ H ₃ Br ₂ NO ₃ S (292.9)	Ber. 12.30 Gef. 12.4	1.03 1.1	54.56 54.4	4.78 4.9
c	H	Cl	Cl	55	60°/0.05	C ₃ H ₅ Cl ₃ NO ₃ S ^{a)} (238.5)	Ber. 11.30 Gef. 11.6	1.90 1.9	50.05 49.7	6.59 6.7
d ^{b)}	H	CH ₃	Cl	84	60°/0.06	C ₄ H ₅ Cl ₂ NO ₃ S (218.1)	Ber. 22.03 Gef. 22.4	2.31 2.3	32.52 32.3	6.42 6.6
e ^{b)}	H	CH ₃	Br	83	92°/0.08	C ₃ H ₅ Br ₂ NO ₃ S (307.0)	Ber. 15.65 Gef. 16.3	1.64 1.7	52.06 51.5	4.56 4.7
f ^{b)}	CH ₃	CH ₃	Cl	63	42°/0.01	C ₅ H ₇ Cl ₂ NO ₃ S (232.1)	Ber. 25.88 Gef. 26.1	3.04 3.4	30.55 30.1	6.04 6.2
g ^{b)}	CH ₃	CH ₃	Br	72	62°/0.03	C ₅ H ₇ Br ₂ NO ₃ S (321.0)	Ber. 18.71 Gef. 19.1	2.20 2.2	49.79 50.6	4.36 4.3
h	H	-CHBrCHBrCl	Br	67	nicht destillierbar	C ₂ H ₄ Br ₄ ClNO ₃ S (513.2)	$n_D^{20} = 1.5698$			
i		-[CH ₂] ₄ -	Cl	40	100°/0.05	C ₇ H ₆ Cl ₂ NO ₃ S (258.1)	Ber. 32.57 Gef. 32.4	3.51 3.6	27.47 26.5	

a) **3c** wurde als 1,2,2-Trichlorethylsulfonamid, Schmp. 84 – 85°C identifiziert. – b) *erythro/threo*-Gemische.

Substanz II: 80 g (27%) *erythro*- bzw. *threo*-1,2-Dichlorpropylsulfonylisocyanat, Sdp. 55 °C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.67 (d, *J* = 7 Hz, 3 H, CH₃), 4.85 (m, 1 H, 2-H), 5.07 (d, 1 H, *J* = 3 Hz, 1-H). – IR (CCl₄): NCO 2250 cm⁻¹.

B. 1,2-Dibromalkylsulfonylisocyanate 3

1,2-Dibrompropylsulfonylisocyanat (3e): 73.5 g (0.50 mol) 1-Propenylsulfonylisocyanat werden mit 80 g (0.50 mol) Brom vermischt und 20 h bei 45 °C gerührt. Das Reaktionsgefäß wird hierbei mit einer Photolampe (Osram Ultra Vitalux, 300 W) von außen bestrahlt. Nach Abdestillieren von überschüssigem Brom wird der Rückstand durch Dünnschichtdestillation bei 100 °C/0.06 Torr gereinigt. Nach erneuter Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen erhält man 127.3 g (83%) eines Rohdestillats vom Sdp. 92 °C/0.08 Torr, welches nach GC- und NMR-Analyse *erythro*- und *threo*-3e² im Verhältnis 84.5:15.5 enthält. Die destillative Trennung dieser Isomeren war bislang nicht möglich. – IR (CCl₄): NCO 2250 cm⁻¹.

Substanz I: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.90 (d, *J* = 7 Hz, 3 H, CH₃), 4.80 (m, 1 H, 2-H), 5.43 (d, *J* = 1 Hz, 1-H).

Substanz II: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.90 (d, *J* = 7 Hz, 3 H, CH₃), 4.80 (m, 1 H, 2-H), 5.17 (d, *J* = 1 Hz, 1 H, 1-H).

Nach dem gleichen Verfahren wurden die 1,2-Dibromalkylsulfonylisocyanate 3g und h hergestellt. 3b wurde analog 3a synthetisiert.

N-Cyclohexyl-*N'*-(1,2-dichlorethylsulfonyl)harnstoff (4): 10.2 g (50 mmol) 3a werden bei 0 °C in 150 ml absol. Methylenchlorid gelöst und in 1 h mit 4.95 g (50 mmol) Cyclohexylamin versetzt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wird bei 0 °C mit *n*-Hexan versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 12.2 g (81%), Schmp. 114–116 °C.

C₆H₁₆Cl₂N₂O₃S (303.2) Ber. C 35.64 H 5.28 Cl 23.43 N 9.24
Gef. C 35.8 H 5.6 Cl 23.2 N 9.4

(1,2-Dichlorethylsulfonyl)carbamidsäure-4-chlorphenylester (5): 12.24 g (60 mmol) 3a in 150 ml absol. Methylenchlorid werden bei 0 °C in 1 h mit 7.75 g (60 mmol) 4-Chlorphenol – gelöst in 50 ml absol. Methylenchlorid – versetzt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wird wie bei 4 aufgearbeitet. Ausb. 14.8 g (74%), Schmp. 152–154 °C.

C₉H₈Cl₃NO₄S (332.6) Ber. C 32.50 H 2.42 Cl 31.98 N 4.21
Gef. C 32.4 H 2.6 Cl 32.1 N 4.2

N-(1-Chlorvinylsulfonyl)-*N'*-cyclohexylharnstoff (6): 7.57 g (25 mmol) 4 werden in 150 ml Acetonitril gelöst und bei 0 °C mit 5.55 g (55 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgezogen, anschließend wird der Rückstand in 200 ml Wasser aufgenommen. Durch Zugabe von wenig Natronlauge wird ein pH-Wert von 9 eingestellt. Nach Filtrieren wird mit 2 N HCl angesäuert und wie unter 5 aufgearbeitet. Ausb. 4.3 g (65%), Schmp. 141–143 °C.

C₉H₁₃ClN₂O₃S (266.7) Ber. C 40.53 H 5.67 Cl 13.29 N 10.50
Gef. C 40.6 H 5.8 Cl 13.5 N 10.6

1) 1a) D. Günther und F. Soldan, Chem. Ber. **103**, 663 (1970). – 1b) Farberwerke Hoechst AG (Erf. D. Günther und F. Soldan), D. B. P. 1 211 165 (24. Febr. 1966); Belg. Pat. 660, 782 (8. Sept. 1965) [Chem. Abstr. **64**, 6527 a (1966)]. – 1c) Farberwerke Hoechst AG (Erf. K. Matternstock, D. Günther und F. Soldan), D. B. P. 1 226 565 (13. Okt. 1966) [Chem. Abstr. **66**, 10585 t (1967)].

2) Bzw. *threo*-/*erythro*-; die Konfigurationen wurden nicht zugeordnet.