

Das Hydrolyseverhalten zwei- und dreifach mesylierter Hydroxylamine und ihrer Derivate

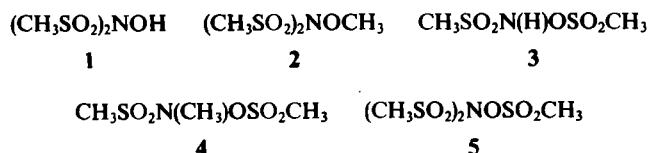
Klaus Brink und Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Str. 8, D-4400 Münster

Eingegangen am 2. Oktober 1986

Die Mesitylhydroxylamine $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOH}$, $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{OSO}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{OSO}_2\text{CH}_3$ (1–4) und $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOSO}_2\text{CH}_3$ (5) wurden in alkalischer, neutraler und saurer Lösung hydrolysiert. Die Zersetzungsprodukte wurden identifiziert und mögliche Reaktionswege ihrer Entstehung diskutiert.

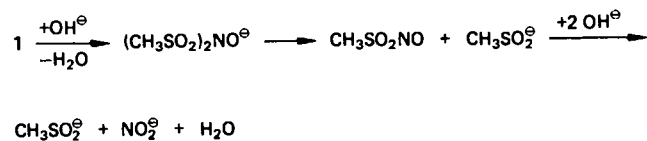
Bei der Raschigschen Hydroxylaminsynthese spielen die Hydroxylaminsulfonsäuren eine entscheidende Rolle. Deshalb ist ihr Hydrolyseverhalten von besonderem Interesse und eingehend untersucht worden (vgl. z. B. Lit.^{1–4} und dort angegebene Literatur). Weitere Arbeiten befassen sich mit der Hydrolyse der phenyl-sulfonyl-substituierten Hydroxylamine *N,N*-Bis(phenylsulfonyl)hydroxylamin und Tris(phenylsulfonyl)hydroxylamin^{5–7}. Wir haben bereits früher das Hydrolyseverhalten einfach mesylierter Mesitylhydroxylamine untersucht^{8–11}. In Fortführung dieser Arbeiten berichten wir hier über das Hydrolyseverhalten der mehrfach mesylierten Hydroxylamine und ihrer *N*- oder *O*-Methyl-derivate (1–5).



1. Alkalische Hydrolysen

Titriert man 1 mit Natronlauge, so werden pro Mol eingesetzter Säure drei Äquivalente NaOH verbraucht und Natrium-methansulfinat und Natriumnitrit gebildet. Dieser Befund ist am besten mit dem Reaktionsablauf in Schema 1 in Einklang zu bringen.

Schema 1



Die analogen Reaktionsprodukte werden auch bei der alkalischen Hydrolyse von $(\text{RSO}_2)_2\text{NOH}$ mit $\text{R} = \text{OH}$ ¹² bzw. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ^{5–7} gebildet. Die Entstehung von Nitrit und Methansulfinat zeigt, daß die alkalische Hydrolyse von 1 formal wie die Hydrolyse von *N*-Mesitylhydroxylamin und *N*-Mesityl-

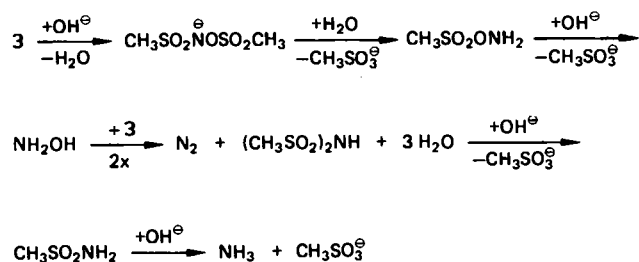
Hydrolysis of Di- and Trimesylhydroxylamines and their Methylated Derivatives

The mesylhydroxylamines $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOH}$, $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{OSO}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{OSO}_2\text{CH}_3$ (1–4) and $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOSO}_2\text{CH}_3$ (5) were treated with basic, neutral, and acidic aqueous solutions. The reaction products were identified. Possible decomposition mechanisms were discussed.

N-methylhydroxylamin verläuft. Das intermediär entstehende Nitrososulfonylmethan läßt sich durch seine Zersetzungsprodukte nachweisen: Setzt man dem Reaktionsgemisch Natriumazid zu, so entwickeln sich stürmisch N_2 und N_2O . 2 spaltet in alkalischer Lösung unter Bildung von *N*-Mesityl-*O*-methylhydroxylamin oder dessen Natriumsalz eine Mesitylgruppe ab und unterscheidet sich damit von *O*-Methylhydroxylamin-*N,N*-disulfonsäure, die in schwach alkalischer Lösung beständig ist¹³.

Bei der Hydrolyse von 3 läßt sich im Gegensatz zu Hydroxylamin-*N,O*-disulfonsäure, die in alkalischer Lösung HNO und SO_3^\ominus über Folgereaktionen bildet¹², mit $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ kein HNO bzw. NO^\ominus nachweisen. Darüber hinaus wird kein Methansulfinat gebildet. Demzufolge wird die NO -Bindung nicht gespalten. Dagegen ist starke NH_3 -Entwicklung zu beobachten, was in Schema 2 erklärt wird.

Schema 2

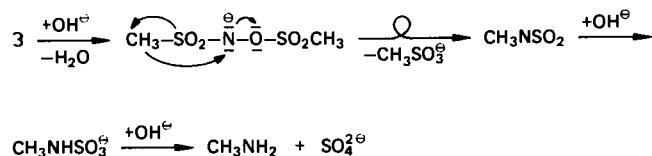


Dabei reduziert entstehendes Hydroxylamin (vgl. auch¹²) noch nicht umgesetztes 3 zu Dimesylamin, das unter diesen Reaktionsbedingungen nicht beständig ist. Setzt man weniger als die stöchiometrische Menge an NaOH zu, können die Zwischenprodukte Mesityl- und Dimesylamin gefaßt werden. Im Hydrolysat lassen sich auch geringe Mengen Sulfat nachweisen. Es entsteht in einer Nebenreaktion nach Schema 3.

Die dabei eingetretene Umlagerung vom Lossen-Typ wird auch bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{NO}_2$ beobachtet und führt dort zu *N*-Phenylsulfamidsäureestern¹⁴. 4 zeigt in

alkalischer Lösung ein von *N*-Methylhydroxylamin-*N,O*-disulfonsäure, die in alkalischer Lösung beständig ist¹⁵⁾, abweichendes Hydrolyseverhalten. **4** zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur langsam zu Formaldehyd, Ammoniak und Mesylat. Sicherlich entsteht bei der alkalischen und bei der wäßrigen Hydrolyse von **4** (vgl. Abschnitt 2) auch Mesylamin als Zwischenprodukt, das in alkalischer Lösung mit Formaldehyd Kondensationsprodukte bildet. Im Gegensatz zu früheren Angaben¹¹⁾ konnten wir bei der Hydrolyse nur geringe Mengen *N*-Methylhydroxylamin nachweisen. Es ist also nicht Primärprodukt, obwohl es unter den Bedingungen, unter denen **4** hydrolysiert, beständig ist. Da weder Methansulfonat, noch größere Mengen an *N*-Methylhydroxylamin gefunden wurden, sind *N*-Mesyl-*N*-methylhydroxylamin und *O*-Mesyl-*N*-methylhydroxylamin als intermediäre Produkte ausgeschlossen.

Schema 3



5 und auch Tris(ethylsulfonyl)hydroxylamin¹⁶⁾ zerfallen in überschüssiger, siedender Natronlauge zu Sulfonat und Ammoniak. **5** verhält sich somit völlig anders als Hydroxylamintrisulfonsäure, die in Laugen beständig ist¹²⁾, in Säuren dagegen zu Sulfonat und Ammoniak hydrolysiert¹⁷⁾, oder als Tris(phenylsulfonyl)hydroxylamin, das in basischer Lösung zu Benzolsulfonat und Nitrat, in saurer Lösung dagegen in Benzolsulfonat und Ammoniak zerfällt^{5,6)}. Auch in diesem Fall ist von Interesse, welche Mesylgruppe zuerst abgespalten wird. Die alkalische Hydrolyse von **3** hatte ergeben, daß die *O*-Mesylgruppe fester gebunden ist. Daher ist anzunehmen, daß **3** und nicht **1** als Zwischenprodukt entsteht. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß sich kein Methansulfinat wie bei der Hydrolyse von **1** beobachtet nachweisen läßt. **3** läßt sich auch durch gezielte Hydrolyse in hohen Ausbeuten aus **5** erhalten. Das unterschiedliche Verhalten von **5** und Tris(phenylsulfonyl)hydroxylamin bei der alkalischen Hydrolyse ist sicherlich sterisch bedingt. Da das Stickstoffatom durch die Phenylgruppen abgeschirmt ist, erfolgt der Angriff der Base am Hydroxylaminsauerstoff.

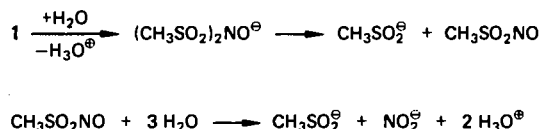
2. Verhalten in wäßriger Lösung

1 zersetzt sich im Gegensatz zu allen anderen Mesylhydroxylaminen in wäßriger Lösung am schnellsten. Dabei werden über Nitrososulfonylmethan primär Methansulfinsäure und salpetrige Säure sowie deren Zersetzungsprodukte gebildet. Letztere reagieren sowohl mit Methansulfinsäure unter Oxidation zur Methansulfonsäure als auch mit Methansulfinsäure unter Bildung von **5** (vgl. hierzu Lit.¹⁸⁾).

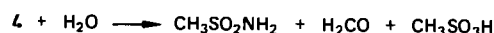
Ähnliche Reaktionsprodukte werden auch bei der Einwirkung von Feuchtigkeit auf *N,N*-Bis(phenylsulfonyl)hydroxylamin gefunden¹⁹⁾. Hydroxylamin-*N,N*-disulfonsäure hydrolysiert dagegen zu Hydroxylamin-*N*-monosulfon-

säure¹⁾. Die in kaltem Wasser schlecht löslichen Mesylhydroxylamine **2** und **3** sind in siedender wäßriger Lösung beständig. Sie unterscheiden sich dadurch von den entsprechenden Hydroxylaminsulfonsäuren, die in wäßriger Lösung hydrolysiert werden^{1,13)}. **4** verhält sich in siedender wäßriger Lösung anders als *N*-Methylhydroxylamin-*N,O*-disulfonsäure¹⁵⁾ und hydrolysiert nach Schema 5 zu Methansulfonsäure, Mesylamin und Formaldehyd. Unter sauren Reaktionsbedingungen entsteht 1,3,5-Trimesylhexahydro-1,3,5-triazin.

Schema 4



Schema 5



Die wäßrige Hydrolyse von **4** verläuft offenbar nicht über das hydrolytisch sehr beständige *N*-Mesyl-*N*-methylhydroxylamin, da sich **4** schnell zersetzt. **5** wird in siedender wäßriger Lösung wie Hydroxylamintrisulfonsäure gespalten. Da **3** jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen beständig ist, bleibt die Hydrolyse im Gegensatz zu Hydroxylamin-*N,O*-disulfonsäure hier stehen.

3. Hydrolyseverhalten in saurer Lösung

Vergleicht man das Hydrolyseverhalten der Mesylhydroxylamine in alkalischer und wäßriger Lösung miteinander, so ist zu schließen, daß die Neigung zur Hydrolyse in saurer Lösung weiter abnimmt. Durch den Einfluß von Säure werden die Protolysegleichgewichte (vgl. Schema 4) noch weiter auf die Seite der Edukte verschoben, wodurch die Zersetzung in saurer Lösung behindert wird. Die Sulfonate des Hydroxylamins zeigen den gleichen aber umgekehrten Trend im Hydrolyseverhalten. Sie sind in schwach alkalischer Lösung beständig und werden in saurer Lösung mehr oder weniger schnell gespalten¹⁾.

1 hydrolysiert in stark saurer Lösung deutlich langsamer als in wäßriger Lösung. **2**, **3** und **4** kristallisieren selbst aus siedender rauchender Salzsäure nahezu unverändert wieder aus. Die längere Einwirkung von siedender konzentrierter Salzsäure wurde, exemplarisch für alle anderen mehrfach mesylierten Hydroxylamine, am Beispiel **5** untersucht. Während **5** nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß in wäßriger Lösung vollständig hydrolysierte, ließen sich in konzentrierter Salzsäure unter sonst gleichen Bedingungen mehr als ein Drittel zurückgewinnen. Als Hydrolyseprodukte werden auch hier **3** und Methansulfonsäure gebildet.

Experimenteller Teil

1) *Allgemeine Methoden*: Die Hydrolyseprodukte konnten zum Teil in Substanz isoliert und durch Vergleich ihrer IR- und/oder

¹H-NMR-Spektren mit den Spektren authentischer Proben identifiziert werden. Nicht isolierte Reaktionsprodukte wurden NMR-spektroskopisch identifiziert, wobei auch ihre Ausbeute abgeschätzt wurde. Dicht beieinander liegende Signale verschiedener CH₃SO₂-Gruppen ließen sich durch Zumischen authentischer Proben zweifelsfrei zuordnen.

2) *Synthese der Ausgangsverbindungen*: Die Mesylhydroxylamine 1²⁰⁾, 2¹¹⁾, 3²⁰⁾, 4¹¹⁾ und 5¹¹⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

3) *Alkalische Hydrolysen*: *N,N*-Dimesylhydroxylamin (1): Engt man eine Lösung von 0.473 g (2.5 mmol) 1 und 7.5 ml 1 M NaOH zur Trockne ein, besteht der Rückstand aus Natrium-methansulfinat und Natriumnitrit. Versetzt man 0.473 g (2.5 mmol) 1 mit einer wäßrigen Natriumazid-Lösung, so erwärmt sich die Lösung unter starker Gasentwicklung. Insgesamt wird so viel NaN₃ zugesetzt, bis die Lösung am Ende der Umsetzung neutrale Reaktion zeigt. In den gasförmigen Reaktionsprodukten läßt sich IR-spektroskopisch nur Distickstoffmonoxid nachweisen. Von dem in geringen Mengen mitentstandenen 5 wird abfiltriert. Der Rückstand, den man nach Einengen des Filtrats erhält, besteht aus Natrium-methansulfinat und nicht umgesetztem Natriumazid.

N,N-Dimesyl-*O*-methylhydroxylamin (2): 1.02 g (5 mmol) 2 werden in überschüssiger Natronlauge durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht. Nach Neutralisation mit Salzsäure, Einengen und Trocknen über P₂O₅ lassen sich aus dem Rückstand 0.61 g (98%) *N*-Mesyl-*O*-methylhydroxylamin mit absolutem Ether extrahieren. Zurück bleiben Natrium-mesylat und Natriumchlorid.

N,O-Dimesylhydroxylamin (3): Versetzt man 3 mit einem Überschuß an Natronlauge, so entsteht bereits in der Kälte nach einiger Zeit NH₃. In Gegenwart von K₂[Ni(CN)₄] erfolgt keine Violettfärbung, nach Ansäuern mit HCl und nach Zugabe von Lunge-Reagenz keine Rotfärbung, auch nicht nach Reduktion mit Zinkstaub. — Zum Sulfatnachweis wird wie folgt verfahren: 475.6 mg (2.51 mmol) 3 werden mit 20 ml 1 M NaOH versetzt und durch Erhitzen unter Rückfluß (ca. 3 min) vollständig hydrolysiert. Dann wird mit 5 ml konz. HCl angesäuert und erneut 5 min erhitzt, um die Sulfamidssäure zu spalten. Nach Zugabe von Bariumchloridlösung wird das ausgefallene BaSO₄ abgesaugt; Ausb. 31.2 mg (5.6%). — Mesylgruppen enthaltende Hydrolyseprodukte lassen sich in einem Hydrolysat nachweisen, das man wie folgt erhält: Hierzu werden 0.95 g (5 mmol) 3 und 7.5 ml 1 M NaOH nur kurz zum Sieden erhitzt. Nach Neutralisation mit HCl und Eiskühlung fallen 0.17 g (18%) 3 wieder aus. ¹H-NMR-spektroskopisch konnten in dem in D₂O gelösten Hydrolysat neben nicht hydrolysiert Ausgangsverbindung folgende Substanzen nachgewiesen werden: δ = 2.81 (s, Mesylat, 70%), 3.09 (s, Dimesylamin, 20%), 3.19 (s, Mesylamin, 10%).

Dimesylamin läßt sich nach Extraktion mit Aceton auch IR-spektroskopisch nachweisen.

N,O-Dimesyl-*N*-methylhydroxylamin (4): Ca. 2 mmol 4 lösen sich in einem Überschuß an verdünnter Natronlauge bereits in der Kälte unter NH₃-Entwicklung vollständig auf. Nach Neutralisation mit Salzsäure wird ein Teil des Hydrolysats eingengt. Der Rückstand enthält Mesylat, jedoch kaum *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid. Im anderen Teil wird Formaldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nachgewiesen. Das ¹H-NMR-Spektrum von in NaOD/D₂O gelöstem 4 zeigt folgendes Bild: δ = 2.76 (s, Mesylat, 33%), 2.16 (s, 43%), 2.82 (s, 5%), 5.17 (s, Trioxan, 5%; Lit.²¹⁾ δ = 5.13), 2.28 (s, 3%), 3.03 [s, *N*-Methylhydroxylamin, 1%; (CH₃NH₂OH)[⊕]Cl[⊖], δ = 3.05²¹⁾].

Trimesylhydroxylamin (5): 0.54 g (2 mmol) 5 werden in 6 ml 1 M NaOH kurz zum Sieden erhitzt, neutralisiert und zur Trockne ein-

geengt. Das in D₂O gelöste Hydrolysat zeigt folgendes ¹H-NMR-Spektrum: δ = 2.81 (s, Mesylat, 70%), 3.09 (s, Dimesylamin, 20%), 3.20 (s, Mesylamin, 6%), 2.33 (s, *N*-Methylsulfamat, 4%).

Setzt man 5 mit Natronlauge im Molverhältnis 1:2 um, so läßt sich 3 isolieren. Hierzu werden 1.34 g (5 mmol) 5 in 10 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit 0.4 g (10 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Man rührt noch ca. 1 h, bis die Lösung homogen ist, säuert mit Salzsäure an und kühlt ab, worauf 3 ausfällt; Ausb. 0.65 g (69%). Der durch Einengen des Filtrats erhaltene Rückstand besteht aus Natrium-mesylat und Natriumchlorid sowie geringen Mengen von 3.

4) *Wäßrige Hydrolysen*: *N,N*-Dimesylhydroxylamin (1): In einer Lösung von 0.473 g (2.5 mmol) 1 in 2.5 ml Wasser läßt sich nach kurzer Zeit mit Lunge-Reagenz Nitrit nachweisen. Später setzt die Entwicklung nitroser Gase ein. Das sich im Verlauf von 1–2 d abscheidende 5 [Ausb. 0.06 g (14%)] wird abgesaugt. Das Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert, eingengt und getrocknet. Es enthält Mesylat und Nitrat.

N,O-Dimesyl-*N*-Methylhydroxylamin (4): 0.51 g (2.5 mmol) 4 werden mit 25 ml Wasser versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Danach engt man ein, nimmt den verbleibenden Kristallbrei mit wenig Eis/Wasser auf und saugt das 1,3,5-Trimesylhexahydro-1,3,5-triazin^{22,23)} ab; Ausb. 0.12 g (45%). Das Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert, eingengt und getrocknet. Der so erhaltene Rückstand besteht aus Natrium-mesylat; Ausb. 0.24 g (80%).

Trimesylhydroxylamin (5): 1.43 g (5 mmol) 5 werden in 25 ml Wasser suspendiert und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eiskühlung wird das ausgefallene 3 [Ausb. 0.63 g (67%)] abgesaugt, das Filtrat mit NaOH neutralisiert, eingengt und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Man erhält so weitere 0.16 g (17%) 3. Zurück bleibt Natrium-mesylat; Ausb. 0.56 g (95%).

CAS-Registry-Nummern

1: 96088-55-0 / 2: 80653-56-1 / 3: 96088-56-1 / 4: 80653-57-2 / 5: 75142-05-1 / MeSO₂H · Na: 20277-69-4 / HNO₂ · Na: 7632-00-0 / N₂O: 10024-97-2 / MeSO₂H: 17696-73-0 / HNO₂: 7782-77-6 / MeONHSO₂Me: 80653-53-8 / MeSO₃H · Na: 2386-57-4 / NH₃: 7664-41-7 / (MeSO₂)₂NH: 5347-82-0 / MeSO₂NH₂: 3144-09-0 / MeNH₂: 74-89-5 / H₂SO₄ · 2Na: 7757-82-6 / CH₂O: 50-00-0 / MeNHSO₃H · Na: 41921-91-9 / MeSO₃H: 75-75-2 / 1,3,5-Trimesylhexahydro-1,3,5-triazin: 34552-98-2

¹⁾ F. Seel, *Fortschr. Chem. Forsch.* 4 (1963) 301.

²⁾ K. W. C. Burton, G. Nickless, *Inorganic Sulphur Chemistry* (G. Nickless, Ed.), Kap. 18, Elsevier, Amsterdam—Londen—New York 1968.

³⁾ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, Teil B*, 8. Aufl., S. 1615ff, Verlag Chemie, Weinheim 1963.

⁴⁾ E. Fluck, W. Haubold, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 32, Teil 1, S. 225 und 256, Springer, Berlin—Heidelberg—New York 1977.

⁵⁾ A. Angeli, *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge* (F. B. Ahrens, W. Herz, Ed.), Bd. XIII, S. 31, Enke, Stuttgart 1908.

⁶⁾ H. L. Yale, *Chem. Rev.* 33 (1943) 209.

⁷⁾ J. D. Birchall, C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta* 25 (1977) L67.

⁸⁾ K. Brink, W. Gombler, C. Bliefert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429 (1977) 255.

⁹⁾ K. Brink, C. Bliefert, *Z. Naturforsch., Teil B*, 35 (1980) 1059.

¹⁰⁾ M. Backhaus, C. Bliefert, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 125.

¹¹⁾ M. Boldhaus, C. Bliefert, K. Brink, R. Mattes, *Z. Naturforsch., Teil B*, 36 (1981) 1673.

¹²⁾ R. Nast, K. Nyul, E. Grziwok, *Z. Allg. Anorg. Chem.* 267 (1952) 304.

- ¹³ W. Traube, H. Ohlendorf, H. Zander, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53** (1920) 1477.
- ¹⁴ W. Lwowski, E. Scheiffle, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4359.
- ¹⁵ W. Traube, A. P. Schulz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56** (1923) 1856.
- ¹⁶ S. Zuckschwerdt, *Liebigs Ann. Chem.* **174** (1874) 308.
- ¹⁷ J. P. Candlin, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3625.
- ¹⁸ O. Buddenberg in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. IV/1a, S. 862, Thieme, Stuttgart 1981.
- ¹⁹ J. D. Birchall, C. Glidewell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 10.
- ²⁰ K. Brink, R. Mattes, *Chem. Ber.* **118** (1985) 564.
- ²¹ F. Tupitsyn, N. N. Zatsepina, N. S. Kolodina, *Zh. Obshch. Khim.* **51** (1981) 918; *J. Gen. Chem. USSR* **51** (1981) 764.
- ²² E. E. Gilbert, *Synthesis* **30**, 1972.
- ²³ O. O. Orazi, R. A. Corral, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 773.

[237/86]