

Reaktionen mit Dimethylformamid, 3. Mitt.:

Die Umsetzung von Arylsulfochloriden und Arylsulfonsäuren mit Dimethylformamid

Von

Hellmuth Schindlbauer

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 19. Mai 1969)

Die Umsetzung von Dimethylformamid (*DMF*) mit Benzol-, p-Toluol- und Naphthalinsulfochlorid im Molverhältnis 2:1 ergibt in einer Zweistufenreaktion isolierbare Tetramethylformamidinium-arylsulfonate. Auch bei der Reaktion im Molverhältnis 1:1 entstehen diese Produkte, nur bei p-Toluolsulfochlorid wurde p-Toluolsulfonsäure-N,N-dimethylamid isoliert. p-Toluolsulfonsäure gibt mit *DMF* und P₂O₅ ebenfalls das Formamidinium-sulfonat, während Naphthalin-1-sulfonsäure das *DMF* protoniert und so zur entsprechenden Oniumverbindung führt.

Reactions with Dimethyl Formamide, III: Reaction of Arylsulfonyl Chlorides and Arylsulfonic Acids with Dimethyl Formamide

The reaction of *DMF* with benzene-, p-toluene-, and 1-naphthalenesulfonyl chloride in the molar ratio 2:1 forms isolable tetramethyl-formamidinium arylsulfonates in two steps. These products are also formed with a molar ratio 1:1, only p-toluenesulfonyl chloride results in p-toluenesulfonic N,N-dimethylamide. p-Toluenesulfonic acid too, reacts with *DMF* and P₂O₅ to the formamidinium sulfonate, whereas 1-naphthalenesulfonic acid protonates the *DMF* thus forming the corresponding onium compound.

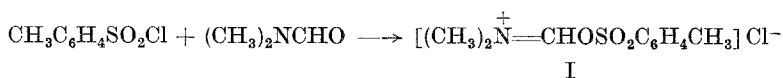
Während Carbonsäurechloride mit Dimethylformamid (*DMF*) je nach der Art des Säureradikals nichtisolierbare Komplexe der wahrscheinlichen Struktur $[(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}=\text{CHOCOR}]\text{Cl}^-$ bzw. $[\text{RCO}_2\text{CH}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}^-$ bilden und in der Folge bei längerem Erhitzen Säuredimethylamide oder Alde-

hyde ergeben^{1, 2}, führt die Umsetzung von p-Toluolsulfochlorid mit *DMF* zu einem Komplex, aus dem ebenfalls verschiedene Produkte entstehen können: Mit stark basischen Aminen bilden sich Sulfoanilide, mit schwach basischen Aminen Amidine. Dieser nichtisolierte Komplex, dem man die Struktur



zuschreibt, stellt aber auch ein Formylierungsmittel für bestimmte Alkohole dar. Andere Verbindungen wieder, wie p-Nitrobenzylalkohol oder Pikrinsäure, werden damit in die Chloride übergeführt, und auch der Austausch der Methylgruppe im 4-Methyl-6-phenyl-s-triazin-2-on gegen den 2-Dimethylaminovinylrest ist beschrieben³. In konz. Schwefelsäure kann *DMF* am Sauerstoff protoniert werden und kürzlich wurden zwei solcher Onium-Salze durch Reaktion substituierter Chinoxalin-6-sulfochloride mit Wasser in *DMF* auch in Substanz isoliert⁴.

Eigene Versuche haben gezeigt, daß auch das Reaktionsprodukt aus *DMF* und Arylsulfochloriden isolierbar ist. Nach Abschluß dieses Teiles der präparativen Arbeiten war noch eine kurze russische Mitteilung bekanntgeworden, in der über die Isolierung und Struktur des entstehenden Feststoffes berichtet wird⁵. Dabei setzen sich zwei Mole *DMF* mit einem Mol p-Toluolsulfochlorid zu einem Tetramethyl-formamidinium-p-toluolsulfonat in 42% Ausbeute nach folgender Gleichung um:



Es soll daher im folgenden nur über weitere Untersuchungen berichtet werden.

In gleicher Weise wie p-Toluolsulfochlorid setzten sich auch Benzol- und Naphthalin-1-sulfochlorid um. Die Kennzahlen der erhaltenen Substanzen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ihre IR-Spektren zeigen die charakteristische $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}\text{<}$ -Bande bei rund 1720 cm^{-1} , und bei 1200 cm^{-1} die für die SO_3^- -Gruppe typische ν_{as} SO_2 -Bande,

¹ G. M. Coppinger, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1372 (1954).

² J. L. Knunyants, Yu. A. Cheburkov und Yu. E. Aronov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1966**, 1038; Chem. Abstr. **65**, 10 491g (1966).

³ J. D. Albright, E. Benz, A. E. Lanzilotti und L. Goldmann, Chem. Commun. **1965**, 413.

⁴ H. Machatzke und E. Siegel, Angew. Chem. **76**, 435 (1964).

⁵ A. E. Kulikova und F. A. Ekstrin, J. org. Khim. [russ.] **4**, 1495 (1968); Chem. Zbl. **140**, 53—350 (1969).

Tabelle 1. Tetramethyl-formamidinium-sulfonate $[\text{CH}_3)_3\text{N}^+=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2] [\text{RSO}_3^-]$

R	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Summenformel	C	H	N	S
C_6H_5	40	135—136	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	Ber. 51,2 Gef. 51,1	6,97 6,68	10,8 10,6	12,4 12,7
$p\text{-C}_6\text{H}_4$	59,6	129—130 (Lit. 5 116—117)	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	Ber. 52,9 Gef. 52,3	7,35 7,17	10,3 10,2	11,7 11,4
$1\text{-C}_{10}\text{H}_7$	58,5	125—126	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	Ber. 58,4 Gef. 57,9	6,50 6,69	9,09 9,12	10,0 10,4

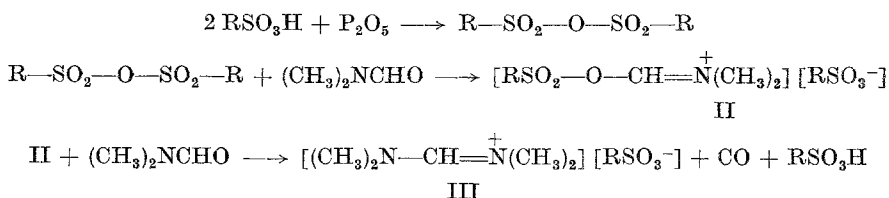
die $\nu_s \text{SO}_2$ bei 1040 und die $\nu \text{S—O}$ bei 580—620 cm^{-1} . Die Kernresonanzspektren zeigen für die vier Methylgruppen nur ein Singulett bei $\delta = 3,20$ für Toluolsulfonat, bei $\delta = 3,24$ für Benzolsulfonat und $\delta = 2,93$ für 1-Naphthalinsulfonat. Das Auftreten eines Singuletts dürfte auf die Gleichheit der beiden Stickstoffatome im Kation hindeuten. Interessant ist die doch starke Verschiebung dieses Singuletts im Falle des 1-Naphthalinsulfonats. Dies könnte auf eine große Abhängigkeit der gebildeten Produkte von der Struktur des Ausgangssulfonsäurechlorids hindeuten und wird vor allem dadurch bestätigt, daß p-Chlorbenzol- und 2-Naphthalinsulfonchlorid unter gleichen Reaktionsbedingungen zu anderen Produkten führen, in deren IR-Spektren z. B. die Bande für die $\text{>C=N}^+\text{<}$ -Gruppierung fehlt. Dies soll jedoch Gegenstand einer späteren Untersuchung sein.

Die Arylsulfochloride können in der *Vilsmeier—Haack*-Reaktion nicht an Stelle von POCl_3 eingesetzt werden. Während die Reaktion von POCl_3 , *DMF* und Dimethylanilin bekanntlich zum p-Dimethylaminobenzaldehyd führt, entsteht bei Zugabe von Benzolsulfochlorid zum *DMF* ein weißer Niederschlag; die ersten Tropfen Dimethylanilin geben dann unter exothermer Reaktion Blaufärbung. Auch bei Zugabe von *DMF* zu einer Mischung von Benzolsulfochlorid und Dimethylanilin scheidet sich innerhalb einiger Min. bei Raumtemp. zuerst ein weißer Feststoff ab, doch dann wird der Kolbeninhalt immer dunkler, bis er nach 5—10 Min. tief violettblau gefärbt ist. Eine Isolierung des gebildeten Farbstoffes ist bisher aber nicht gelungen.

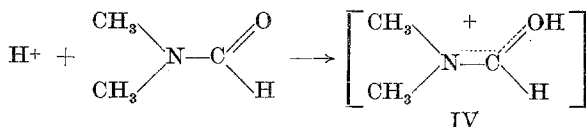
Eine Umsetzung von Arylsulfochloriden mit *DMF* im Molverhältnis 1 : 1 führt nicht zu den erwarteten Produkten I, d. h., die Umsetzung bleibt nicht bei der ersten Stufe stehen, sondern es konnte beim Benzol- und 1-Naphthalinsulfochlorid ebenfalls nur das Tetramethyl-formamidiniumsulfonat, wenn

auch in viel geringerer Ausbeute isoliert werden. Lediglich mit p-Toluolsulfchlorid ist in rund 20% Ausbeute dabei das p-Toluolsulfonsäure-N,N-dimethylamid entstanden.

Da bei der Darstellung der Carbonsäuredimethylamide die Säurechloridbildung umgangen werden kann, wenn die Säure mit P_2O_5 in *DMF* zur Umsetzung gelangt, wurde auch hier die Reaktion der Arylsulfonsäuren mit P_2O_5 im *DMF* untersucht. Mit p-Toluolsulfonsäure wurde dabei ebenfalls Tetramethylformamidinium-p-toluolsulfonat (III) erhalten. Es ist anzunehmen, daß dabei zuerst das Anhydrid der Sulfonsäure entsteht, das ähnlich wie das Säurechlorid mit dem *DMF* zu reagieren



vermag. Anders verläuft jedoch die Umsetzung von 1-Naphthalinsulfonsäure mit *DMF*, obwohl sie ebenfalls in Gegenwart von P_2O_5 ausgeführt wurde. Hier konnte im IR keine der $\text{>C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{<}$ -Bindung entsprechende Bande festgestellt werden, während auch das Kernresonanzspektrum auf die Bildung eines einfachen Oniumsalzes (IV) hinweist:



Damit konnte festgestellt werden, daß auch einfachere Oniumsalze isolierbar sind, nicht nur Derivate der Chinoxalin-6-sulfonsäure, und ferner, daß dabei auch von der freien Sulfonsäure ausgegangen werden kann. Die Naphthalin-1-sulfonsäure ist eine genügend starke Säure, um hier die Oniumsalzbildung zu bewirken. Damit konnte gezeigt werden, daß Sulfonsäurederivate bei der Umsetzung mit *DMF* ein recht unterschiedliches Reaktionsverhalten aufweisen.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren auf einem Varian A 60 sei Herrn Dr. *W. Silhan* vom Institut für Organische Chemie der Universität Wien freundlichst gedankt. Herr Dr. *J. Zak* vom Mikroanalytischen Labor des Institutes für Physikal. Chemie der Universität Wien hat die Elementaranalysen durchgeführt.

Experimenteller Teil

Darstellung der Tetramethyl-formamidinium-arylsulfonate

0,1 Mol Arylsulfochlorid und 0,2 Mol *DMF* wurden 4 Stdn. unter Rühren auf 160° erhitzt. Der nach dem Erkalten erstarrte Rückstand wurde mehrmals aus Aceton oder $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ umkristallisiert. Das Produkt ist in H_2O und Isobutanol leicht löslich.

Tetramethyl-formamidinium-benzolsulfonat

IR (KBr): 3040 m, 2960 m, 1718 sst, 1510 st, 1480 st, 1453 st, 1430 st, 1417 st, 1287 m, 1222 sst, 1130 sst, 1073 st, 1036 sst, 1027 st, 999 st, 872 m, 781 st, 727 st, 710 st, 622 sst, 571 st, 560 Sch.

^1H -NMR: 2 Singulets bei $\delta = 3,24$ und $8,12$ und ein Multipllett bei $\delta = 7,62$ im Intensitätsverhältnis 12 : 1 : 5 (CDCl_3 , *TMS*).

Tetramethyl-formamidinium-p-toluolsulfonat

IR (KBr): 3025 m, 2985 m, 2935 m, 2825 s, 1710 sst, 1600 s, 1502 st, 1458 m, 1428 m, 1410 st, 1244 s, 1227 sst, 1198 sst, 1121 sst, 1089 m, 1034 st, 1012 st, 871 m, 832 st, 800 s, 707 s, 690 sst, 570 sst und 555 Sch.

^1H -NMR: 3 Singulets bei $\delta = 2,33$; $3,20$ und $8,16$ und ein Quartett bei $\delta = 7,44$ im Intensitätsverhältnis 3 : 12 : 1 : 4 (CDCl_3 , *TMS*).

Tetramethyl-formamidinium-1-naphthalinsulfonat

IR (KBr): 3025 m, 2985 m, 2940 m, 2820 s, 1710 sst, 1508 m, 1472 m, 1458 m, 1412 m, 1348 s, 1220 sst, 1047 st, 971 s, 868 s, 816 m, 787 m, 770 Sch., 688 m, 620 st.

^1H -NMR: 2 Singulets bei $\delta = 2,93$ und $8,21$; ein Multipllett bei ca. $\delta = 7,67$ im Intensitätsverhältnis 12 : 1 : 7.

p-Toluolsulfonsäure-N,N-dimethylamid

37 g (0,2 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid und 14,6 g (0,2 Mol) *DMF* wurden unter Rühren erhitzt; bei ca. 150° trat eine exotherme Reaktion ein und die Temp. stieg auf 205° C. Es entwickelte sich HCl und nach ca. 30 Min. wurde das Reaktionsgemisch dunkel. Nach dem Auskühlen erstarrte der Kolbeninhalt bald, der Feststoff wurde zuerst aus wenig Isobutylalkohol, dann aus *PÄ* umkrist. Schmp. 84—86° (Lit.: 86—87°). IR- und NMR-Spektrum waren mit den Spektren eines aus *p*-Toluolsulfochlorid und Dimethylamin hergestellten Präparates identisch; Ausb.: 6,5 g = 12% d. Th. Aus den analogen Ansätzen mit Benzolsulfochlorid und Naphthalin-1-sulfochlorid wurden 43% bzw. 35% d. Th. an Tetramethyl-formamidinium-sulfonat erhalten.

Umsetzung von p-Toluolsulfonsäure

p-Toluolsulfonsäure wurde durch Überleiten von (mit P_2O_5) getrockneter Luft bei 120° und 10 Torr wasserfrei gemacht und dann 57,2 g (~ 0,33 Mol) davon mit 20 g P_2O_5 (0,14 Mol) in 300 ml *DMF* 10 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Aus der organischen Phase wurde der Überschuß an *DMF* abdestilliert und der nach dem Erkalten erstarrte Rückstand zweimal aus wenig Aceton

umkrist. Ausb. 10,6 g = 24,4% d. Th., Schmp.: 129—130°. IR-Spektrum identisch mit dem von Tetramethyl-formamidinium-p-toluolsulfonat.

Umsetzung von Naphthalin-1-sulfonsäure

62,4 g (0,3 Mol) Naphthalin-1-sulfonsäure, 33 g (0,23 Mol) P_2O_5 und 200 ml *DMF* wurden 10 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die *DMF*-Phase abgetrennt, woraus bald ein weißer Feststoff kristallisierte, der sich aus wenig Alkohol, wenig Alkohol/Aceton oder Alkohol/Benzol umkrist. läßt. Schmp. 224—226°. Das Produkt ist gut löslich in H_2O und Alkohol, es ist unlöslich in Chloroform. Ausb. an Oniumsalz: 49 g = 58,2% d. Th.

$C_{13}H_{15}NO_4S$. Ber. C 55,6, H 5,34, N 4,98, S 11,4.
Gef. C 55,2, H 5,10, N 5,10, S 11,8.