

Über Reaktionen mit Betain, 5. Mitt.:

Über die Umsetzung von Betainen mit Chlorsulfonyl-
isocyanat

Von

Helga Wittmann, P. Beutel und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 29. Mai 1969)

Dimethylaminoessigsäure-methylbetain („Betain“), Pyridin- und N-Methylmorpholinbetain setzen sich mit Chlorsulfonylisocyanat unter Abgabe von CO₂ zu den entsprechenden Amidin-N-sulfochloridbetainen um, welche als Äthylester isoliert worden sind.

Reactions with Betaine, V: The Reaction of Betaine with Chlorosulfonylisocyanate

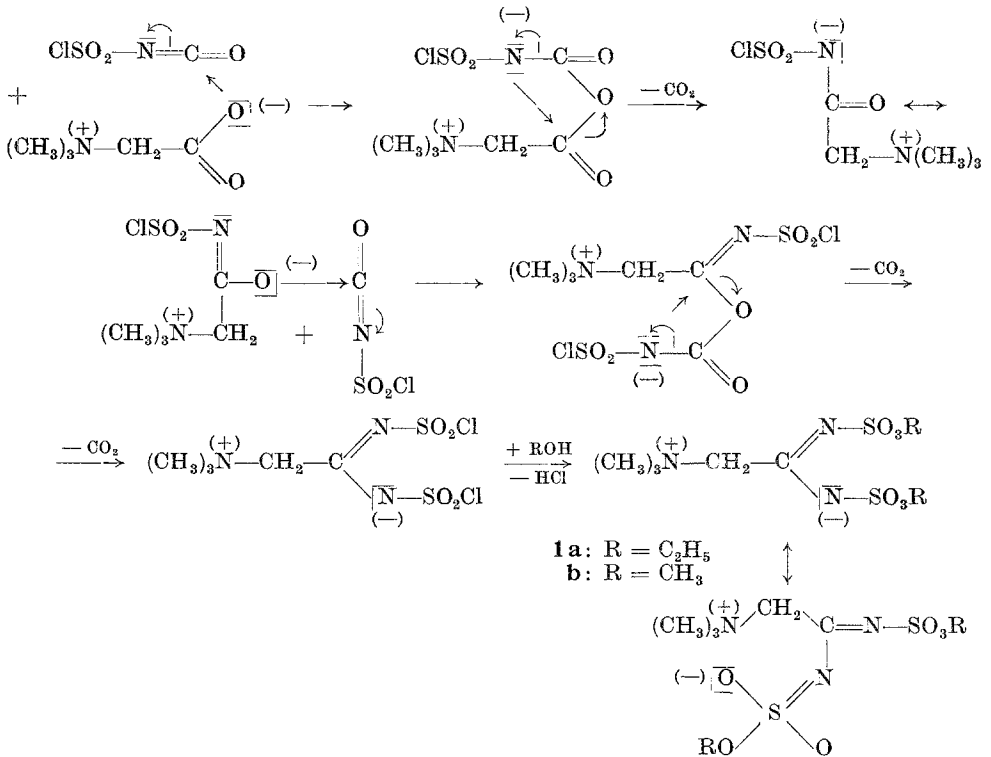
Betaine (methylbetaine of dimethylaminoacetic acid), pyridine-, and N-methylmorpholinobetaine react with chlorosulfonyl isocyanate under the loss of CO₂ yielding amidine-N-sulfochloridebetaines, isolated as ethyl esters.

Graf und Mitarb.¹ haben Säureamide mit Chlorsulfonylisocyanat umgesetzt, wobei unter CO₂-Abspaltung die entsprechenden Amidin-N-sulfochloride erhältlich sind. Es lag nun nahe anzunehmen, daß Betaine mit Chlorsulfonylisocyanat in ähnlicher Weise reagieren würden.

Läßt man Chlorsulfonylisocyanat auf Betain in siedendem Benzol einwirken, so ist alsbald CO₂-Entwicklung zu beobachten. Es bildet sich ein zähes Öl, welches nicht kristallisierbar ist. Wird das Reaktionsprodukt aber mit Äthanol bzw. Methanol in Gegenwart von Pyridin behandelt, so fallen farblose Kristalle (**1a** bzw. **1b**) an. Auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums handelt es sich hier um den

¹ R. Graf, D. Günther und H. Jensen, D. A. S. 1 144 718, Chem. Zbl. 1936, 20 182.

Äthyl- (**1a**) bzw. Methyl- (**1b**) des Amidin-N-sulfochlorid-betains, welcher nach folgendem Reaktionsablauf entstanden sein könnte:



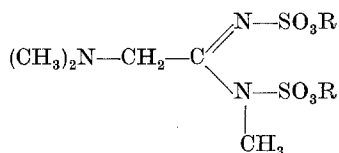
Der erste Reaktionsschritt dürfte demnach analog der Umsetzung von Betain mit Phenylisocyanat² ein nucleophiler Angriff des Betains auf den Carbonylkohlenstoff des Chlorsulfonylisocyanates sein. Hierauf entsteht nach Verlust von CO₂ ein neues Betain, welches am Enolatsauerstoff ein weiteres Molekül Isocyanat addiert und unter nochmaliger CO₂-Abspaltung zum Amidin-N-sulfochlorid-betain reagiert, das dann mit Alkohol den entsprechenden Ester **1a** bzw. **1b** gibt.

Zur weiteren Charakterisierung von **1** ist nach den Angaben von Graf und Mitarb.¹ N-Methyl-N-phenyl-N'-chlorsulfonyl-acetamidin hergestellt und zum Äthylester umgesetzt worden. Die IR-Spektren zeigen Übereinstimmung in allen für diese Substanzklasse charakteristischen Banden (1540/cm C=N, 1320/cm, 1150/cm und 920/cm SO₃).

Bezüglich der Struktur von **1a** bzw. **1b** könnte man noch in Erwägung ziehen, daß diese Verbindungen nicht zwitterionisch vorliegen, sondern

² H. Wittmann, P. Beutel und E. Ziegler, Mh. Chem. **100**, 1362 (1969).

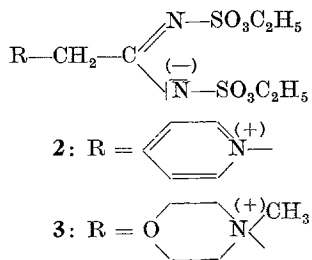
sich durch kationotrope Wanderung einer CH_3 -Gruppe zu einem neutralen Molekül stabilisieren könnten.



Es sprechen jedoch zwei Tatsachen gegen eine solche Formulierung:

1. Verbindung **1a** und **1b** schmelzen bei 203° bzw. 195° , während der nach *Graf* und Mitarb.¹ hergestellte Vergleichsester Schmp. 64° zeigt.

2. Man erhält aus Pyridin- bzw. N-Methylmorpholinobetain und Chlorsulfonylisocyanat die analog gebauten Amidine **2** und **3**, welche ebenfalls um 200° schmelzen.



Vor allem beim Amidin **2** aus Pyridinbetain ist die Möglichkeit des Ladungsausgleiches durch Wanderung eines Restes an den Iminstickstoff nicht gegeben. **2** kann nur als Betain vorliegen. Auch das IR-Spektrum von **2** zeigt Übereinstimmung in den Banden der gemeinsamen Strukturelemente mit jenen von **1** und **3**, so daß aus diesem Grund und wegen der ähnlichen Lage aller Schmelzpunkte alle diese Amidine als Zwitterionen vorliegen sollten.

Mit den experimentellen Befunden steht auch ein Vergleich der für beide Strukturen nach der HMO-Methode berechneten Energieinhalte im Einklang. Es ergibt sich nämlich eine Energiedifferenz von ca. 15 kcal/Mol zugunsten der zwitterionischen Struktur.

Wir danken Herrn Dr. *H. Sterk*, am hiesigen Institut, für Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren sowie für die Berechnung der Energieinhalte.

Der Firma J. R. Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *N,N'*-Bis-äthoxysulfonyl-trimethylammonio-acetamidinat (1a)

Man suspendiert 4,7 g „Betain“ in 30 ml absol. Benzol, versetzt mit 7 ml Chlorsulfonylisocyanat und erhitzt zum Sieden. Nach 15—20 Min. läßt man erkalten, dekantiert vom zähen Öl und wäscht mit Benzol mehrmals aus. Das Öl wird hierauf mit Äthanol im Überschuß versetzt und etwas Pyridin zugefügt, wobei Reaktion unter Erwärmen einsetzt. Bald fallen farblose Kristalle aus, die abgesaugt und mit kaltem Wasser kurz digeriert werden. Prismen aus Äthanol vom Schmp. 203° (u. Zers.), Ausb. 1,2 g (10% d. Th.).

$C_9H_{21}N_3O_6S_2$. Ber. C 32,64, H 6,39. Gef. C 32,04, H 6,26.

IR-Spektrum in KBr. 1540/cm C=N; 1300/cm, 1160/cm, 880/cm SO_3 .

Mit Methanol erhält man **1b** vom Schmp. 195° (u. Zers.), Ausb. 1 g (9% d. Th.).

$C_7H_{17}N_3O_6S_2$. Ber. C 27,71, H 5,65, N 13,85, S 21,14.
Gef. C 28,03, H 5,68, N 13,24, S 21,45.

2. *N,N'*-Bis-äthoxysulfonyl-(1-pyridinio)-acetamidinat (2)

Analog Versuch 1. aus 2,7 g Pyridin-betain und 4,8 ml Chlorsulfonylisocyanat in 20 ml absol. Benzol. Farblose Prismen aus Butanol vom Schmp. 197° (u. Zers.). Ausb. 0,4 g (7% d. Th.).

$C_{11}H_{17}N_3O_6S_2$. Ber. C 37,60, H 4,88, N 11,95, S 18,25.
Gef. C 37,69, H 4,91, N 11,71, S 18,64.

IR-Spektrum in KBr. 1530/cm C=N; 1320/cm, 1140/cm, 880/cm SO_3 .

3. *N,N'*-Bis-äthoxysulfonyl-(4-methyl-4-morpholinio)-acetamidinat (3)

Analog Versuch 1. Aus 2,3 g N-Methylmorpholin-betain und 2,64 ml Chlorsulfonylisocyanat in 20 ml absol. Benzol. Farblose Prismen aus Äthanol vom Schmp. 190° (u. Zers.). Ausb. 0,37 g (10% d. Th.).

$C_{11}H_{23}N_3O_7S_2$. Ber. S 17,17. Gef. S 16,85.

IR-Spektrum in KBr. 1520/cm C=N; 1300/cm, 1140/cm, 920/cm SO_3 .