

Chlorsulfonierung von Aromaten mittels Malonsäurediamid- N,N'-disulfochloriden

Von

Helga Wittmann, P. Sroka, H. Sterk und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 12. Februar 1969)

Die Malonsäurediamid-N,N'-disulfochloride **1—4** übertragen beim Erhitzen in Benzol oder Toluol die SO₂Cl-Gruppe auf den Aromaten, wobei das Diamiddisulfochlorid in gasförmige Bruchstücke zerfällt. Das Massenspektrum von Isopropylmalonsäurediamid-N,N'-disulfochlorid (**1**) wird diskutiert.

Chlorosulfonation of Aromatic Hydrocarbons by Means of Malonamide Disulfochlorides

Malonamide-N,N'-disulfochlorides (**1—4**) transfer their SO₂Cl-group to aromatic solvents if heated to reflux. Under these conditions the malonamide-N,N'-disulfochlorides are cleaved into gaseous fragments. The mass spectrum of isopropylmalonamide-N,N'-disulfochloride (**1**) is discussed.

In einer vorangegangenen Mitteilung¹ ist über die Umsetzung von monosubstituierten Malonsäuren mit Chlorsulfonylisocyanat zu den entsprechenden Malonsäurediamid-N,N'-disulfochloriden **1—4** berichtet worden. Diese Verbindungen zeigen in Abhängigkeit vom Substituenten am Malonylrest verschiedenes chemisches Verhalten und stellen eine sehr labile Substanzklasse dar.

So ist z. B. Isopropylmalonsäurediamid-N,N'-disulfochlorid (**1**) der einzige Vertreter, welcher ohne Zersetzung umkristallisiert werden kann. Die Diamiddisulfochloride der *n*-Butyl-(**2**)- bzw. Phenyl-malonsäure (**3**) sind zwar isolierbar, aber nur in Form von Derivaten beständig, während Benzylmalonsäurediamid-N,N'-disulfochlorid (**4**) so zersetzlich ist, daß man es in Substanz nicht fassen kann.

¹ H. Wittmann, P. Sroka und E. Ziegler, Mh. Chem. **99**, 1962 (1968).

Führt man die Reaktion der genannten Malonsäuren mit Chlorsulfonylisocyanat in absol. Benzol oder Toluol durch, so lassen sich keine entsprechenden Diamid-*N,N'*-disulfochloride isolieren. Bei der Aufarbeitung des dunklen, öligen Reaktionsgemisches fällt vielmehr Benzol- bzw. *p*-Toluolsulfochlorid neben geringen Mengen der entsprechenden Sulfone an (siehe Tab. 1).

Tabelle 1. Ausbeuten an *p*-Toluolsulfochlorid bei der Umsetzung von monosubstituierten Malonsäuren mit Chlorsulfonylisocyanat in absol. Toluol

Dicarbonsäure	Ausb., % d. Th.	Reakt.-Dauer, Stdn.
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	22	3
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$	2	7,5
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$	12	7
$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$	10	8
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$	39	6
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$	79	8

Diese überraschenden Versuchsergebnisse haben zunächst zur Vermutung Anlaß gegeben, daß Chlorsulfonylisocyanat auf aromatische Kohlenwasserstoffe sulfochlorierend wirken könnte. Entsprechende Versuche haben aber gezeigt, daß auch bei längerem Erhitzen von Chlorsulfonylisocyanat in absol. Benzol oder Toluol keine Sulfochlorierung der Aromaten einsetzt. Auch mit UV-Licht läßt sich keine Reaktion zwischen Chlorsulfonylisocyanat und Toluol initiieren. Es blieb daher die Frage zu klären, ob es sich hier um eine Umsetzung von Chlorsulfonylisocyanat mit dem Lösungsmittel, ggf. unter katalytischer Wirkung der Dicarbonsäure, handelt oder ob zwischenzeitlich gebildetes Malonsäurediamid-*N,N'*-disulfochlorid sulfochlorierend wirkt. Als Modellsubstanz für solche Untersuchungen ist Isopropylmalonsäure herangezogen worden, weil sich der Zeitpunkt des Bildungsbeginnes des Diamid-disulfochlorids **1** infolge seiner Unlöslichkeit in Toluol bei 70° genau festlegen läßt.

Erhitzt man Isopropylmalonsäure und Chlorsulfonylisocyanat im Molverhältnis 1:2 in der 4fachen Menge Toluol allmählich auf 100° und verfolgt den Ablauf der Reaktion dünnschichtchromatographisch, so läßt sich, wie Tab. 2 zeigt, das Temperaturintervall erkennen, in dem erstmals die Bildung von *p*-Toluolsulfochlorid auftritt.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, kann erst dann *p*-Toluolsulfochlorid nachgewiesen werden, wenn bereits das Diamid-disulfochlorid **1** entstanden ist. Mit steigender Temperatur und längerer Reaktionszeit setzt allmählich auch die Bildung von *p,p'*-Ditolylsulfon ein.

Tabelle 2. *DC*-Nachweis von *p*-Toluolsulfochlorid bei der Reaktion von Chlorsulfonylisocyanat mit Isopropylmalonsäure. Laufmittel: Benzol/Chloroform = 2:1

Reakt.-Zeit, Min.	Temp., °C	1	Bildung von <i>p</i> -Toluolsulfochlorid
45	52	—	—
60	58*	—	—
75	62	—	—
95	68	+	—
120	70	+	+
165	80**	+	+

* Entwicklung von CO₂.

** Entwicklung von HCl.

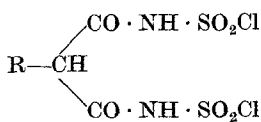
In Übereinstimmung mit diesem Befund entsteht auch beim Erwärmen von **1** in Toluol unterhalb 70° noch kein *p*-Toluolsulfochlorid. Oberhalb dieser Temperatur beginnt sich **1** zu zersetzen, wobei Sulfochlorierung des Aromaten stattfindet. Aus diesem Versuchsergebnis geht eindeutig hervor, daß diese Reaktion ausschließlich durch das als Zwischenprodukt auftretende Malonsäurediamid-disulfochlorid bewirkt wird. Wie ein Vergleich der in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten zeigt, erhält man über das besonders unbeständige Sulfochlorid der Benzylmalonsäure **4** die größte Menge an *p*-Toluolsulfochlorid.

1: R = (CH₃)₂CH

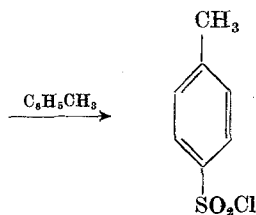
2: R = n-C₄H₉

3: R = C₆H₅

4: R = CH₂C₆H₅



1-4



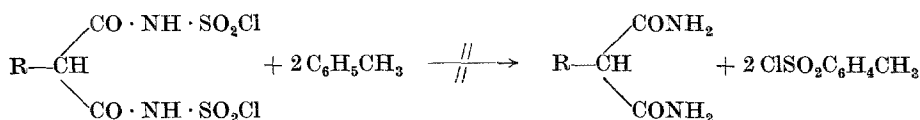
Auch die Amidsulfochloride von Monocarbonsäuren, wie z. B. *N*-Acetyl- oder *N*-Benzoylsulfamid-säurechlorid, die noch aus Benzol umkristallisiert werden können, übertragen die Chlorsulfonylgruppe nach längerem Erhitzen auf Benzol bzw. Toluol, wie dünnschichtchromatographisch nachweisbar ist.

Cycloaliphatische Verbindungen, wie Cyclohexan oder Dekalin, lassen sich mit Diamiddisulfochloriden nicht chlorsulfonieren. Dagegen sind weitere aromatische Kohlenwasserstoffe dieser Reaktion zugänglich, wie aus Tab. 3 hervorgeht.

Die Sulfochlorierung von Aromaten mittels Malonsäurediamid-*N,N'*-disulfochloriden ist aber keine doppelte Umsetzung, weil die gleichzeitig zu erwartende Bildung der entsprechenden Säureamide in keinem Fall im Reaktionsgemisch nachweisbar ist.

Tabelle 3. Ausbeuten an Sulfochloriden bei der Umsetzung mit *n*-Butylmalonsäurediamid-*N,N'*-disulfochlorid (2)

Substrat	Ausb., % d. Th.	Sdp. des Sulfo- chlorids, °C	Reakt.-Dauer, Stdn.
Benzol	26	Sdp. ₁₃ 142	6
Toluol	21	Sdp. ₉ 122	6
Äthylbenzol	14	Sdp. ₁₂ 115	7
o-Xylol	10	Sdp. ₁₀ 120	6
Cumol	—	—	10

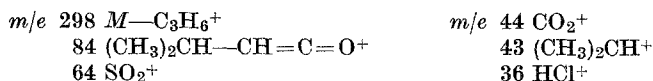


Da überhaupt keine weiteren definierten Reaktionsprodukte gefaßt werden können, muß diese Reaktion unter vollständiger Fragmentierung der Carbonsäurediamiddisulfochloride ablaufen.

Wird die Suspension eines Diamiddisulfochlorids in Toluol langsam erhitzt und der Dampfraum über dem Reaktionsgefäß mit einer IR-Gasküvette verbunden, so lassen sich die entstehenden Gase IR-spektroskopisch identifizieren. In allen Fällen ist dabei CO₂, HCl und SO₂ nachweisbar. Bei den Malonsäurediamid-*N,N'*-disulfochloriden 1—4 treten außerdem die typischen Ketenbanden auf. Adipinsäurediamid-disulfochlorid zerfällt noch unter Bildung von Äthan und beim Maleinsäurediamiddisulfochlorid läßt sich Äthylen nachweisen.

Auch das Massenspektrum des Isopropylmalonsäure-diamid-*N,N'*-disulfochlorids (1) (70°, 70 eV) bestätigt die Labilität dieser Verbindungsklasse durch das Fehlen des „parent peaks“ und das Auftreten zahlreicher Fragmente mit geringer Masse.

Da die Zuordnung der meisten Bruchstücke nicht mit absoluter Sicherheit möglich ist, sind nachstehend nur die Massenzahlen derjenigen Fragmente angeführt, für die eine Struktur angegeben werden kann.



Der „peak“ mit der Masse 298 wird wahrscheinlich durch eine *McLafferty*-Umlagerung hervorgerufen. Die Abspaltung von C_3H_6^+ ist auch schon von *Happ* und *Stewart*² an der Isopropylmalonsäure beobachtet worden. Die Spaltstücke mit *m/e* 84, 64, 44 und 36 zeigen, daß der elektronenstoßindu-

² *G. P. Happ* und *D. W. Stewart*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4404 (1952).

zierte Zerfall von **1** zu analogen Produkten wie die thermische Zersetzung in Toluol führt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy AG, Basel, durchgeführt, für die wir danken.

Experimenteller Teil

1. *p*-Toluolsulfochlorid

a) *Aus Dicarbonsäure und Chlorsulfonylisocyanat*

Die jeweilige Dicarbonsäure und Chlorsulfonylisocyanat werden im Molverhältnis 1 : 2 in absol. Toluol mehrere Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man dekantiert von verharzten Rückständen und verdampft das Toluol im Vak. Der ölige Rückstand wird entweder durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht oder durch Destillation (Sdp.₉ 122°) gereinigt (Tab. 1).

b) *Aus n-Butylmalonsäurediamid-N,N'-disulfochlorid (2)*

3,5 g **2** werden in 25 ml absol. Toluol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt überschüssiges Toluol im Vak. und reinigt den Rückstand durch Vakuumdestillation analog 1a. Ausb. 21% d. Th.

2. Aromatische *p*-Chlorsulfonprodukte

Analog 1b. Reaktionsdauer und Ausb. s. Tab. 3.

Reaktionsansatz: 3,5 g **2** in 25 ml absol. Benzol
 1,7 g **2** in 25 ml Äthylbenzol
 1,7 g **2** in 25 ml *o*-Xylol
 1,7 g **2** in 25 ml Cumol

3. IR-Nachweis von Gasen auf Spektralphotometer 421 von Perkin-Elmer

Dicarbonsäurediamid-N,N'-disulfochlorid und absol. Toluol werden unter Rühren auf 100° erhitzt. Vom Rückflußkühler führt ein möglichst kurzer, gut getrockneter Gasableitungsschlauch direkt zur IR-Gasküvette. Die Austrittsöffnung der Küvette ist mit einer Sicherheitswaschflasche und diese mit einer Gaswaschflasche, welche wenig konz. H₂SO₄ enthält, verbunden.

Diamiddisulfochlorid	Toluol, ml	Reakt.- Dauer, Stdn.	Identifizierte Gase
1—4	100	1	1372/cm, 1359/cm, 1344/cm } SO ₂ 1166/cm, 1132/cm } 2384/cm, 2360/cm } CO ₂ 3080—2800/cm } HCl 2080/cm, 2060/cm } Keten
(CH ₂) ₄ (CONHSO ₂ Cl) ₂	100	2	SO ₂ , CO ₂ , HCl 2900/cm, 1380/cm, 830/cm } Äthan
(CH=CH)(CONHSO ₂ Cl) ₂	60	1	SO ₂ , CO ₂ , HCl 2980/cm, 1460/cm, 950/cm } Äthylen