

Reaktion von primären Alkylhydroperoxiden mit Amidoschwefelsäurechlorid: Alkyl(amidosulfonyl)peroxide

Über Peroxoverbindungen, 18. Mitt.¹

Armand Blaschette* und Hassan Safari

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,
D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 11. Januar 1984. Angenommen 26. Januar 1984)

*Reaction of Primary Alkyl Hydroperoxides with Sulphamoyl Chloride:
Alkyl(sulphamoyl)peroxides. Peroxo Compounds, XVIII*

The novel peroxides $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OOCH}_2R$ (**1a**: $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$; **1b**: $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) are obtained by reaction of sulphamoyl chloride with the appropriate hydroperoxides in the presence of pyridine (temperature below -30°C , solvent diethyl ether). The solvent-free liquids **1** deflagrate at ca. 0°C . Hydrolysis or ammonolysis of **1** generates the hydroperoxide and sulphamic acid or sulphamide, respectively. Controlled thermolysis of **1** affords sulphamic acid and carbonyl compounds, i.e. propanal and *n*-propyl propanoate from **1a**, butanal, 2-methylpropanal and *n*-butyl *n*-butyrate from **1b**. These products suggest a nonradical cyclic decomposition path-way.

[*Keywords: Sulphamoyl chloride, reaction with *n*-alkyl hydroperoxides; *n*-Alkyl hydroperoxides, reaction with sulphamoyl chloride; Alkyl(sulphamoyl)peroxides, preparation and thermolysis*]

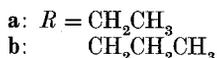
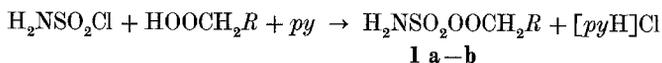
Einleitung

Amidoschwefelsäurechlorid $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ ist im Gegensatz zu seinen *N*-alkylsubstituierten Abkömmlingen außerordentlich reaktionsfreudig hinsichtlich eines nukleophilen Angriffs am Schwefelatom unter Abspaltung von anionischem Chlor²⁻³. Beispielsweise werden durch Einwirkung von Natriumalkoxiden in homogener flüssiger Phase⁴ oder von Alkoholen unter Flüssig-Fest-Phasentransferbedingungen⁵ die Amidoschwefelsäurealkylester $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OR}$, mit primären und sekundären aromatischen Aminen die Sulfamide $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NRR}'$ ($R = \text{Aryl}$, $R' = \text{H}$ oder Aryl) erhalten².

Wir berichten im folgenden über die analoge Umsetzung von Amidoschwefelsäurechlorid mit zwei *n*-Alkylhydroperoxiden.

Ergebnisse und Diskussion

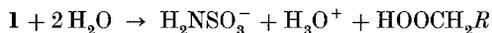
Die Kondensation von Amidoschwefelsäurechlorid mit *n*-Propyl- bzw. *n*-Butylhydroperoxid in etherischer Lösung bei -40 bis -30°C und in Gegenwart von Pyridin liefert die Alkyl(amidosulfonyl)peroxide **1**, die als Alkylester der im freien Zustand nicht bekannten Amidoperoxoschwefelsäure aufgefaßt werden können:



Hinsichtlich der Reaktionsführung erwies es sich als optimal, zuerst das in Diethylether vorgelegte $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ mit der äquimolaren Menge Alkylhydroperoxid, ebenfalls mit Ether verdünnt, zu vereinigen und erst dann das Pyridin sehr langsam und unter kräftigem Rühren zuzutropfen. Auf diese Weise wird eine höhere Konzentration an freiem Pyridin im Reaktionsgemisch vermieden, die eine mit der angestrebten Kondensation konkurrierende Dehydrohalogenierung des $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ bewirken könnte⁶.

Nach Abfiltrieren des Pyridiniumchlorids und Abziehen des Lösungsmittels bleiben die Alkyl(amidosulfonyl)peroxide bei -35°C als farblose Flüssigkeiten zurück. Sie sind bei dieser Temperatur tagelang unzersetzt haltbar, zerfallen bei -10°C mit mäßiger Geschwindigkeit zu definierten Produkten (siehe unten) und verpuffen bei raschem Aufwärmen auf etwa 0°C . Die Konstitution der thermolabilen Substanzen ergibt sich aus dem Gehalt an peroxidischem Sauerstoff, dem Verlauf von Hydrolyse und Ammonolyse sowie den Produkten der kontrollierten Thermolyse.

Bei vorsichtiger Hydrolyse mit einem großen Überschuß an Eiswasser erfolgt rasche und quantitative Spaltung der S—O-Einfachbindung unter Bildung von Amidoschwefelsäure und Rückbildung des Alkylhydroperoxids:



Die bei Hydrolyse der C—O-Bindung zu erwartenden Produkte, nämlich Alkanol und eine peroxidische Schwefel(VI)-Spezies, werden nicht beobachtet. In dieser Hinsicht ähneln die Verbindungen **1** den Peroxocarbonsäureestern, deren Hydrolyse bevorzugt zu Carbonsäure und Hydroperoxid statt zu Peroxocarbonsäure und Alkohol führt⁷, sofern keine weitergehende Zersetzung oder Umlagerung erfolgt.

Einleiten von trockenem Ammoniak in die etherische Lösung von **1** bei -30°C führt zur Bildung von Sulfamid und Hydroperoxid:



Im Gegensatz zum Verhalten der Amidoschwefelsäureester, die sich mit Ammoniak zu Ammonium-amidosulfat und Alkylamin umsetzen⁴, tritt hier keine Alkylierung des Ammoniaks ein.

Die spontane thermische Zersetzung der Peroxide **1** in Abwesenheit eines Solvens ist bei langsamer Temperatursteigerung von -35 auf 0°C nach 2 bis 3 Tagen beendet. Im Verlauf der Reaktion scheidet sich pro Mol Peroxid ein Mol reine Amidoschwefelsäure als weißer kristalliner Festkörper aus der flüssigen Phase aus. Nach vollständiger Zersetzung liegt daneben eine peroxidfreie, farblose oder schwach gelbliche flüssige Mischung vor, in welcher sich die Alkylgruppe des Ausgangsperoxids quantitativ in Form von Aldehyden gleicher C-Zahl und von Carbonsäurealkylestern der doppelten C-Zahl finden. Stärkeres Erwärmen ist auch nach Beendigung der Thermolyse zu vermeiden, da sonst die Amidoschwefelsäure, ähnlich wie der SO_3 /Dioxan-Komplex⁸⁻⁹, als Sulfonierungsreagenz gegenüber den Aldehyden wirkt¹⁰.

Im einzelnen wurden reproduzierbar erhalten:

- a) aus **1a** (1 mol): Amidoschwefelsäure (1 mol); Propanal (ca. 0,2 mol); Propionsäure-*n*-propylester (ca. 0,4 mol);
- b) aus **1b** (1 mol): Amidoschwefelsäure (1 mol); *n*-Butanal (ca. 0,2 mol); 2-Methylpropanal (ca. 0,3 mol); *n*-Buttersäure-*n*-butylester (ca. 0,25 mol).

Die Art der Zerfallsprodukte (nichtperoxidische Stammsäure und Carbonylverbindungen) macht wahrscheinlich, daß die Thermolyse der *n*-Alkyl(amidosulfonyl)peroxide ähnlich wie die von *n*- und *sek.*-Alkylperoxocarbonsäureestern¹¹ nichtradikalisch über einen cyclischen Zustand **2** verläuft (Schema 1). Die Heterolyse der O—O-Bindung¹² in **2** wird durch den großen Unterschied in den I-Effekten der Amidosulfonyl- und der Alkylgruppen begünstigt. Außerdem trägt die Abscheidung kristalliner Amidoschwefelsäure (**4**) zu einer günstigen Energiebilanz der Heterolyse bei, da die Gitterenergie wegen der zwitterionischen Struktur der Säuremoleküle im Kristall¹³ als verhältnismäßig groß anzunehmen ist. Die postulierten Zwitterionen **3** stabilisieren sich teilweise zu Propanal (**5a**) bzw. Butanal (**5b**), vermögen aber auch die Bildung der Carbonsäureester **7** durch Dimerisierung und prototrope Stabilisierung der Zwischenstufe **6** zu erklären.

Die bemerkenswerte partielle Isomerisierung des bei Thermolyse von **1b** zu erwartenden *n*-Butanals zu 2-Methylpropanal (**8**) ist möglicherweise auf den katalytischen Einfluß der Amidoschwefelsäure zurückzu-

Experimenteller Teil

Die *n*-Alkylhydroperoxide wurden nach ¹⁴ erhalten. Experimentelle Einzelheiten über die Vorbereitung von thermolabilen Substanzen für die iodometrische Titration finden sich in Lit. ¹⁵. Der Massenanteil an peroxidischem Sauerstoff wird im folgenden mit O_p bezeichnet. Basenäquivalente sind in ml 0,1 *N* NaOH/100 mg Substanz angegeben (potentiometrische Titration; Einwaagen 100–200 mg). Die bei den Thermolysen anfallenden Carbonylverbindungen wurden durch Vergleich ihrer ¹H-NMR- und IR-Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert.

n-Propyl(amidosulfonyl)peroxid **1a**

Eine gut gekühlte Lösung von 4,62 g (40 mmol) H_2NSO_2Cl in 40 ml absol. Ether wird bei $-35^\circ C$ unter Feuchtigkeitsausschluß mit 3,04 g (40 mmol) *n*-Propylhydroperoxid in 20 ml Ether versetzt. Bei der gleichen Temperatur wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 3,16 g (40 mmol) wasserfreiem Pyridin in 10 ml Ether im Verlauf von 1 h zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird noch 1 h weitergerührt, das ausgefallene Pyridiniumchlorid mit Hilfe einer kühlbaren Umkehrfritte abfiltriert und dreimal mit je 10 ml vorgekühltem Ether ausgewaschen. Aus dem mit der Waschflüssigkeit vereinigten Filtrat wird der Ether vollständig im Ölpumpenvakuum abgezogen (alle Operationen bei $-35^\circ C$). Das Produkt bleibt als wasserklare, viskose, unter den angewandten Bedingungen nicht flüchtige Flüssigkeit zurück. Ausb. 6,3 g (40 mmol). $C_3H_9NO_4S$ (155,17); O_p gef. 20,4, ber. 20,62%.

Hydrolyse: Die Substanz wurde wie beschrieben aus 5,78 g H_2NSO_2Cl , 3,80 g $n-C_3H_7OOH$ und 3,96 g Pyridin (je 50 mmol) hergestellt. Nach Entfernung des Ethers bei $-35^\circ C$ wurde mit 10 ml (ca. 550 mmol) Eiswasser versetzt, die erstarrte Masse im Verlauf von 1 h aufgetaut und auf Zimmertemperatur erwärmt, die trübe Flüssigkeit 15 min gerührt und zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert, die etherische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet, der Ether abgedampft und der flüssige Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Als einzige Fraktion wurden 3,4 g (45 mmol) *n*-Propylhydroperoxid erhalten (Sdp. $35-36^\circ C/27$ mbar; n_D^{20} 1,3952; Lit. ¹: n_D^{20} 1,3950; O_p : gef. 42,2, ber. 42,06%). Die wäßrige Phase war peroxidfrei (keine Reaktion mit KI bzw. $TiOSO_4$), reagierte stark sauer und lieferte mit Ba^{2+} erst auf Zusatz von KNO_2 eine $BaSO_4$ -Fällung. Nach raschem Eindampfen im Vakuum bei $45^\circ C$ blieben 4,9 g (50 mmol) kristalline Amidoschwefelsäure zurück (Schmp. $195^\circ C/Zers.$; Lit. ¹⁶: Schmp. $209^\circ C/Zers.$; Identifizierung durch IR-Spektrum ¹³).

Ammonolyse: In eine Lösung von 50 mmol **1a** in 100 ml Ether wurde bei $-30^\circ C$ ein langsamer Strom von trockenem NH_3 eingeleitet. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 4,3 g (45 mmol) Sulfamid (Schmp. $92^\circ C$; Lit. ¹⁷: Schmp. $92^\circ C$; Identifizierung durch chemische Eigenschaften und IR-Spektrum ¹⁸). Destillation des Filtrats ergab 2,9 g (38 mmol) *n*-Propylhydroperoxid (Sdp. $35^\circ C/27$ mbar; n_D^{20} 1,3952).

n-Butyl(amidosulfonyl)peroxid **1b**

Analog aus 4,39 g H_2NSO_2Cl , 3,42 g *n*-Butylhydroperoxid und 3,00 g Pyridin (je 38 mmol). Produkt: 6,4 g (38 mmol); wasserklare, viskose Flüssigkeit; $C_4H_{11}NO_4S$ (169,20); O_p gef. 18,8, ber. 18,91%. *Hydrolyse*: Aus 8,5 g (50 mmol) **1b** wurden wie oben erhalten: 4,1 g (45 mmol) *n*-Butylhydroperoxid (Sdp. $40-42^\circ C/10$ mbar; n_D^{20} 1,4030; Lit. ¹⁴: n_D^{20} 1,4057; O_p : gef. 35,7, ber. 35,51%) sowie

4,8 g (49 mmol) Amidoschwefelsäure (Schmp. 198 °C). *Ammonolyse*: Aus 8,5 g (50 mmol) **1 b** wurden wie oben erhalten: 3,9 g (43 mmol) *n*-Butylhydroperoxid (n_D^{20} 1,4033) sowie 4,7 g (49 mmol) Sulfamid (Schmp. 92 °C).

Thermolyse von 1 a

Die bei – 35 °C isolierte Verbindung (31 g; 0,20 mol) wurde vorsichtig auf – 15 °C erwärmt. Nach etwa 1 h begann sie sich zu trüben. Nach je 24 h bei – 15 °C und bei 0 °C wurden die flüchtigen Zerfallsprodukte bei der letzteren Temperatur im Vakuum in Kühlfallen umkondensiert. Rückstand: Amidoschwefelsäure (18,9 g; 0,195 mol; Schmp. 197 °C/Zers.; Basenäquivalent: gef. 10,25, ber. 10,30). Mikrofraktionierung der flüssigen Produkte: Propanal (2,23 g; 0,038 mol; Sdp. 48–49 °C; n_D^{20} 1,3636; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 155 °C); Propionsäure-*n*-propylester (8,93 g; 0,077 mol; Sdp. 120 °C; n_D^{20} 1,3930).

Thermolyse von 1 b

Auf analoge Weise wurden aus 34 g (0,20 mol) **1 b** erhalten: Amidoschwefelsäure (19,2 g; 0,198 mol; Schmp. 199 °C/Zers.; Basenäquivalent: gef. 10,40); 2-Methylpropanal (4,06 g; 0,056 mol; Sdp. 64–65,5 °C; n_D^{20} 1,3820; Semicarbazon: Schmp. 124–126 °C); *n*-Butanal (2,60 g; 0,036 mol; Sdp. 75–77 °C; n_D^{20} 1,3832; Semicarbazon: Schmp. 104–105 °C); *n*-Buttersäure-*n*-butylester (7,30 g; 0,050 mol; Sdp. 163–164 °C; n_D^{20} 1,4060).

Literatur

- ¹ 17. Mitt.: *Blaschette A., Safari H.*, Phosphorus and Sulfur **17**, 57 (1983).
- ² *Graf R.*, Chem. Ber. **92**, 509 (1959); Angew. Chem. **80**, 179 (1968).
- ³ *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 32: Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, Teil 1, S. 122ff.* Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1977.
- ⁴ *Appel R., Senkpiel W.*, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 94 (1961).
- ⁵ *Spillane W. J., Taheny A. P., Kearns M. M.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1982**, 677.
- ⁶ *Appel R., Berger G.*, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 114 (1964).
- ⁷ *Milas N. A., Surgenor D. M.*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 642 (1946).
- ⁸ *Terent'ev A. P., Yanovakaya L. A.*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **75**, 235 (1950); C.A. **45**, 8445 (1951).
- ⁹ *Truce W. E., Alfieri C. C.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2740 (1950).
- ¹⁰ *Blaschette A.*, unveröffentlicht.
- ¹¹ *Durham L. J., Glover L., Mosher H. S.*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1508 (1960).
- ¹² Übersicht: *Blaschette A., Brandes D.*, Chemiker-Ztg. **90**, 125 (1975) und dort zitierte Literatur.
- ¹³ Lit. ³, S. 93 f.
- ¹⁴ *Williams H. R., Mosher H. S.*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2984 (1954).
- ¹⁵ *Bressel B., Blaschette A.*, Z. anorg. allg. Chem. **377**, 182 (1970).
- ¹⁶ *Waněk W.*, Z. Chem. **6**, 423 (1966).
- ¹⁷ *Monteil Y.*, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 2479.
- ¹⁸ Lit. ³, S. 165.