

## EINWIRKUNG VON N-CARBONYL-SULFAMIDSÄURECHLORID

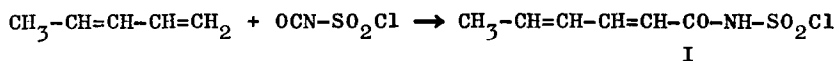
### AUF DIENE

H. Hoffmann und H.J. Diehr<sup>1</sup>

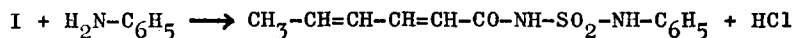
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received 6 September 1963)

NACH R. Graf<sup>2</sup> reagieren Olefine mit N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (NCSA) unter Bildung von  $\beta$ -Lactamsulfochloriden und Carbonamidsulfochloriden. Wir haben das Verhalten von 1,3-Dienen gegenüber NCSA untersucht<sup>3</sup> und eine im Vergleich zu Olefinen gesteigerte Reaktionsfähigkeit gefunden. Während z.B. Penten-1 mit NCSA erst bei mehrtägigem Stehen ohne Lösungsmittel reagiert, setzt sich 1-Methylbutadien auch bei tiefen Temperaturen und bei hoher Verdünnung rasch um. Das Reaktionsergebnis ist dabei sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Bei Zimmertemperatur wird als einziges identifizierbares Reaktionsprodukt ein Carbonamidsulfochlorid gebildet, das als Anilid isoliert wurde. Dieses Anilid ist identisch mit der aus Sorbinsäure und NCSA nach Umsetzung mit Anilin erhaltenen Verbindung.



I



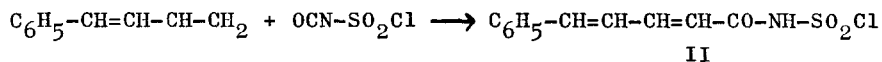
---

<sup>1</sup> Unter Mitarbeit von G. Ter Poghosian

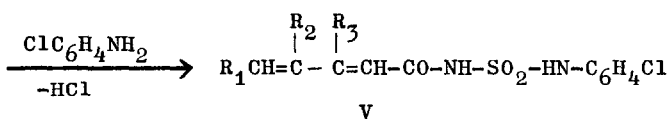
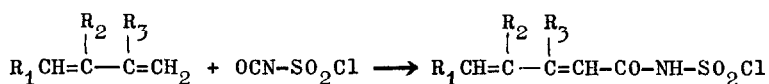
<sup>2</sup> Liebigs Ann.Chem. 661, 111 (1963)

<sup>3</sup> Untersuchungen über die Einwirkung von NCSA auf Acetylenverbindungen sind im Gange.

Analog verhält sich 1-Phenylbutadien, aus dem ein kristallines Carbonamidsulfochlorid II entsteht, das durch vorsichtige Hydrolyse in das Amid der Cinnamalessigsäure überführt werden kann.

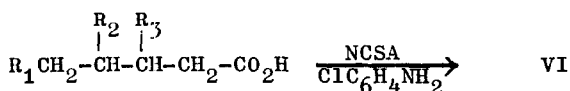
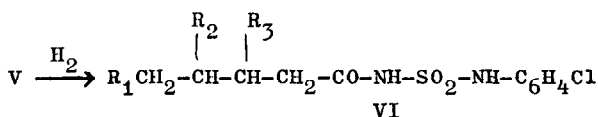


Als p-Chloranilide isolierte Carbonamidsulfochloride wurden ferner aus Isopren, 1,3- und 2,3-Dimethylbutadien erhalten:



a:  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}; \text{R}_3 = \text{CH}_3$     b:  $\text{R}_1, \text{R}_3 = \text{CH}_3; \text{R}_2 = \text{H}$     c:  $\text{R}_1 = \text{H}; \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{CH}_3$

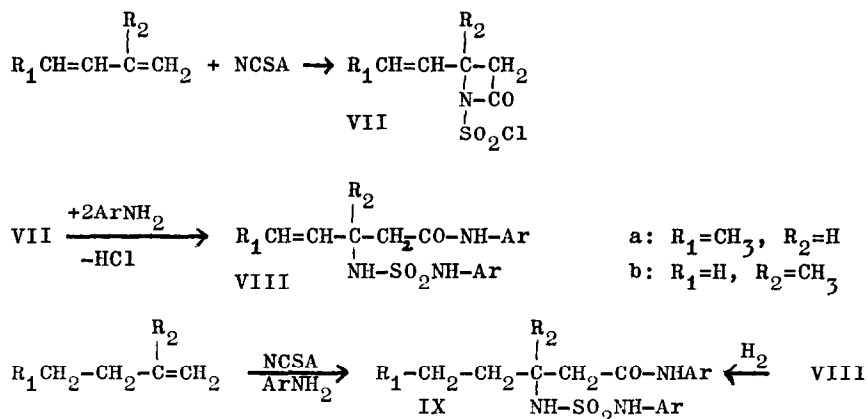
Durch Hydrierung gewinnt man aus V gesättigte Verbindungen, welche auch aus Carbonsäuren bekannter Konstitution durch Umsetzung mit NCSA und Amin dargestellt werden können:



Bei Temperaturen um  $0^\circ$  werden hingegen überwiegend  $\beta$ -Lactamsulfochloride gebildet. Die Ausbeuten sind stark von den Reaktionsbedingungen, insbesondere der Einwirkungsdauer und der Konzentration abhängig.

Aus 1-Methylbutadien und NCSA erhält man in einmolarer ätherischer Lösung nach 7-stündiger Einwirkung bei  $0^\circ$  und Aufarbeitung

mit Anisidin die Verbindung VIIIa. Aus VIIIa entsteht durch katalytische Hydrierung IXa, das mit dem aus Penten-1, NCSA und Anisidin erhaltenen Stoff identisch ist. (Die angenommene Anlagerungsrichtung von NCSA an Penten-1 kann nach den Untersuchungen von R.Graf<sup>2</sup> als gesichert gelten).



Unter ähnlichen Bedingungen entsteht aus Isopren die Verbindung VIIIb, die durch Hydrierung in das auch aus 2-Methylbuten-1 erhaltliche IXb überführt wird.

Nicht ganz gesichert ist die Konstitution des aus 1,4-Dimethylbutadien und NCSA gebildeten Stoffes. Dessen Anisidid ist nach Hydrierung identisch mit einem aus Hexen-2, NCSA und Anisidin erhaltenen Produkt, bei welchem jedoch die Anlagerungsrichtung des Isocyanates nicht sicher feststeht. Es kommen die beiden Formeln X und XI in Betracht.

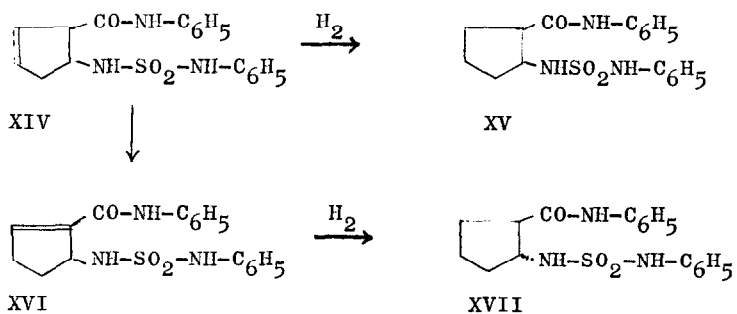


Ungesichert ist ferner die Konstitution einiger aus 1,3- und 2,3-Dimethylbutadien mit NCSA bei 0° erhaltener Verbindungen.

Bei den bisher erwähnten alkylsubstituierten Dienen scheint, soweit die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, ausschließlich 1,2-Addition des Isocyanates stattzufinden. Die Anlagerungsrichtung wird dabei offenbar überwiegend durch die Methylgruppen bestimmt, analog wie dies R.Graf<sup>2</sup> bei alkylsubstituierten Olefinen gefunden hat. Während jedoch Äthylen selbst mit NCSA nicht reagiert, setzt sich Butadien auch bei tiefen Temperaturen glatt um. Das nach Aufarbeitung mit Anilin erhaltene Reaktionsprodukt wurde hydriert. Das Hydrierungsprodukt war mit der aus Buten-1 erhaltenen Verbindung XII nicht identisch, lieferte jedoch bei der Oxydation nach Wiesenberger ein Mol Essigsäure, so daß wir ihm die Konstitution XIII zuschreiben .



Gleichartig wie an Butadien scheint nach den bisherigen Untersuchungen auch die Anlagerung an Cyclopentadien und Cyclohexadien stattzufinden. Das aus Cyclopentadien erhaltene XIV ist nach Hydrierung identisch mit dem aus Cyclopenten erhaltenen XV. XIV wird durch Behandlung mit Natriumalkoholat bei Zimmertemperatur in eine isomere Verbindung XVI umgelagert. Die hieraus durch Hydrierung entstehende Verbindung XVII ist mit XV nicht identisch. Wir deuten den Übergang von XIV in XVI als eine Verschiebung der Doppelbindung in eine zur Carbonamidgruppe konjugierte Position. Durch Hydrierung entsteht aus XVI die Transverbindung XVII, während XV entsprechend seiner Entstehung aus einem  $\beta$ -Lactamsulfochlorid die Cisverbindung sein muß.



Den Farbwerken Hoechst und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.