

N-Sulfonyl-C-chlorformamide

Richard Neidlein und Walter Haussmann

Pharmazeutisch - Chemisches Institut der Universität

Marburg/Lahn

(Received 16 March 1966)

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von N-Sulfonyl-
 isonitrildichloriden (I) ¹⁾. Sie sind sehr reaktionsfähige
 Verbindungen und zeigen in einzelnen Fällen ein sehr
 merkwürdiges Reaktionsverhalten. So setzen sich die
 N-Sulfonylisonitrildichloride mit primären und sekundären
 aliphatischen Aminen in hohen Ausbeuten zu substituierten
 N-Sulfonylguanidinen um. Werden 2 Mole eines sekundären
 aromatischen Amins als Reaktanten eingesetzt, so bleibt
 die Reaktion unter gleichen Bedingungen auf der Stufe der
 bisher unseres Wissens unbekanntes N-Sulfonyl-C-chlor-
 formamide (II) stehen.



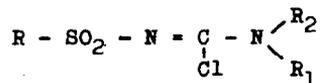
	I		II		
	R	R ₁	R ₂	Fp (°C)	Ausbeute %
II a)	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	C ₆ H ₅ -	111 - 112	94
b)	C ₆ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	88 - 89	88
c)	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	193 - 195	80

	R	R ₁	R ₂	F _p	Ausbeute
II d)	CH ₃ -	CH ₃ -	C ₆ H ₅ -	121 - 122	82
e)	CH ₃ -C ₆ H ₄ -	CH ₃ -	C ₆ H ₅ -	137 - 138	65
f)	CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	132 - 133	93
g)	CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	210 - 211	75

Zu einer 0,01 molaren benzolischen Lösung des N-Sulfonyl-isonitrildichlorids werden bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit 0,02 Mol des in wasserfreiem Benzol gelösten Amins gegeben. Nach mehrstündigem Rühren bei Zimmertemperatur, nach Entfernung des gleichzeitig entstandenen Aminhydrochlorids und nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben die N-Sulfonyl-C-chlor-formamidine kristallin oder als zähflüssige Oele zurück. Im Falle der Oele kristallisieren diese nach kürzerem Stehen im Kühlschrankschrank durch.

Die N-Sulfonyl-C-chlor-formamidine sind überraschenderweise sehr beständige Substanzen, die sich sogar aus Aethanol ohne Zersetzung umkristallisieren lassen und auch nach längerem Stehen an der Luft keine Veränderungen zeigen. Die Ursache für ein solch stabiles Verhalten dürfte auf die Anwesenheit der Sulfonylgruppe zurückzuführen sein. Normale Amidchloride bzw. Chlorformamidiniumchloride sind gegen Feuchtigkeit ausserordentlich empfindlich und zersetzen sich an feuchter Luft sehr rasch. Die neuen Verbindungen haben charakteristische Absorptionsbanden, sodass ihre Struktur gesichert ist.

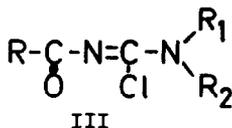
IR-Banden (KBr, cm^{-1}) von N-Sulfonyl-C-chlor-formamidinen



	$\nu_{\text{N=C}}$	ν_{SO_2}
II a	1575	1312, 1152
II b	1546	1319, 1152
II c	1550	1304, 1145
II d	1590	1304, 1160, 1140
II e	1558	1321, 1155
II f	1558	1321, 1153

Für alle Verbindungen sind gute C, H, N, S, Cl - Analysenwerte erhalten worden.

Die Untersuchungen über die Eigenschaften und das Reaktionsverhalten von N-Acyl-C-chlor-formamidinen (III)



sind noch nicht abgeschlossen und wir werden zu gegebener Zeit darüber an anderer Stelle berichten. Diese unseres Wissens ebenfalls bisher unbekanntem Verbindungen scheinen als Ausgangssubstanzen geeigneter Heterocyclen von Interesse zu sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf - danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

References:

- 1) R. Neidlein und W. Hausmann, Tetrahedron Letters 22, 1753 (1965); s. weitere Literatur dort.
- 2) H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. 96, 2899 (1963)
- 3) H. Eilingsfeld, G. Weubauer, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber., 97, 1232 (1964)
- 4) F. Lengfel und J. Stieglitz, J. Amer. Chem. Soc. 17, 108 (1895)
- 5) M. Kuhn und R. Mecke, Angew. Chem. 72, 462 (1960)
- 6) A. Steindorff, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 963 (1904)