

CYCLOADDITIONEN VON FLUOR- UND CHLORSULFONYL-ISOCYANAT
AN PHENYL-ÄTHINYL-VERBINDUNGEN

Klaus-Dieter Kampe

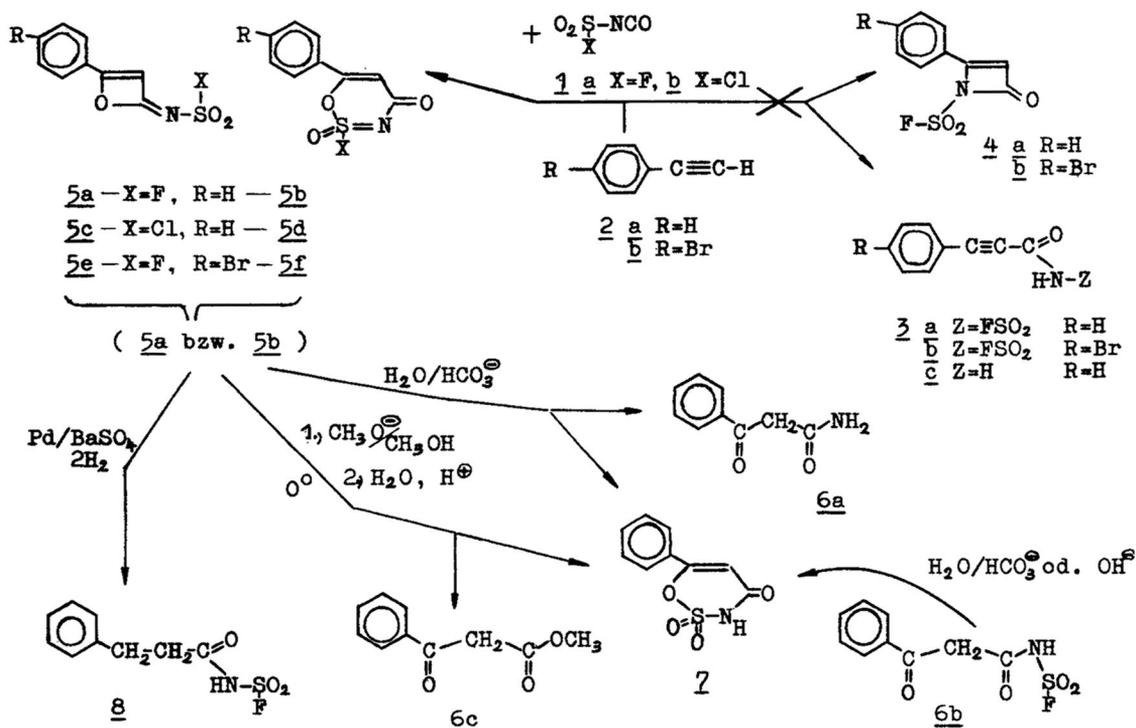
Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt-Main, Deutschland

(Received in Germany 26 November 1969; received in UK for publication 10 December 1969)

Nachdem Graf¹⁾ gefunden hatte, daß bei der Einwirkung von Fluor- und Chlorsulfonyl-isocyanat (1a und 1b) auf Olefine teilweise eine Cycloaddition unter Bildung von 2-Azetidinon-Derivaten eintritt, wurde die Reaktionsweise dieser Halogensulfonyl-isocyanate gegenüber der C-C-Doppelbindung von verschiedenen Arbeitskreisen untersucht^{2,3,6)}. Demgegenüber wurde über Umsetzungen der Isocyanate 1a und 1b mit der C-C-Dreifachbindung noch nicht berichtet.

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonyl-isocyanat (1b) auf Phenylacetylen (2a) bei Temperaturen unterhalb von 20°C wurden von uns bisher keine definierten Primär-Additionsprodukte isoliert. Nach der Hydrolyse der rohen Reaktionsprodukte in wässriger Bikarbonat-Lösung bei 0°C erhielten wir in einer Ausbeute von 22-25% Benzoylacetamid (6a). Phenylpropionilsäureamid (3c) wurde bisher nicht isoliert. Läßt man Fluorsulfonyl-isocyanat (1a) in Methylenchlorid, Äther oder Acetonitril unterhalb von 35°C auf Phenylacetylen (2a) einwirken, dann entsteht in 36%iger Ausbeute eine Verbindung $C_9H_6FNO_3S$ ⁸⁾; Fp. 100°C; ¹H-NMR⁹⁾(CCl₄) 6.5 (1H, s, =CH), 7.4-7.9 (5H, m, arom.); Mol.-Gew. gefunden 227 (massenspektroskopisch und osmometrisch); IR (CHCl₃) in μ 6.12 C=C, 5.90 C=O oder C=N, 7.17 u. 8.70 SO₂; UV $\lambda_{max}^{CH_2OH}$ 277 nm (ϵ 19600). Unter Berücksichtigung der anschließend beschriebenen, im Schema wiedergegebenen Abwandlungen sowie der spektroskopischen Daten und des Befundes, daß im Massenspektrum von $C_9H_6FNO_3S$ ein C_6H_5CO -Fragment mit der Masse 105.034 auftritt, nehmen wir an, daß es sich bei dieser Verbindung entweder um 2-(Fluorsulfonyl-imino)-4-phenyl-oxeten (5a) oder um das

1.2.3-Oxathiazin-on-(4)-Derivat 5b ⁴⁾ handelt. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen 5a und 5b läßt sich anhand der chemischen Untersuchungen und der spektroskopischen Daten nicht treffen. Jedoch erscheint uns die Struktur 5a wahrscheinlicher, da die IR-Bande bei 5.9μ mit der C=N-Schwingung in 5a besser zu vereinbaren ist, als mit einer CO-Bande von 5b, wenn man 7 als Vergleich heranzieht.



Durch Hydrolyse in wässriger Bikarbonat-Lösung bei $35^\circ C$ wird 5a bzw. 5b langsam in eine einbasisch-saure Verbindung $C_9H_7NO_4S$ ⁸⁾, Fp. 178° , ^1H-NMR ($(CD_3)_2SO$) 6.8 (1H, s, =CH), 7.4-8.1 (5H, m, arom.), 11.2 (1H, s breit, NH); IR (KBr) int. Banden (μ): 3.24 (Schulter), 3.65, 6.02 C=O, 6.21 C=C, 7.21, 7.39, 8.28 SO_2 , 13.00 u. 1460, der wir die Struktur 7 zuordnen, und daneben im geringen Ausmaß (<15%) in Benzoylacetamid (6a) umgewandelt. 7 erhielten wir auch auf unabhängigem Weg unter den gleichen Bedingungen oder mit der äquival. Menge NaOH aus Benzoylacetamid-N-sulfofluorid (6b) ⁵⁾. Behandelt man 5a bzw. 5b mit 1.5 Äquivalenten Natriummethylat in Methanol bei 0° , dann erhält man — nach Verdampfen des Methanols i. Vak. und Verteilung des Reaktionsproduktes zwischen Wasser und Methylenechlorid — aus der wässrigen Phase nach Ansäuern mit einem Äquival. Mineralsäure

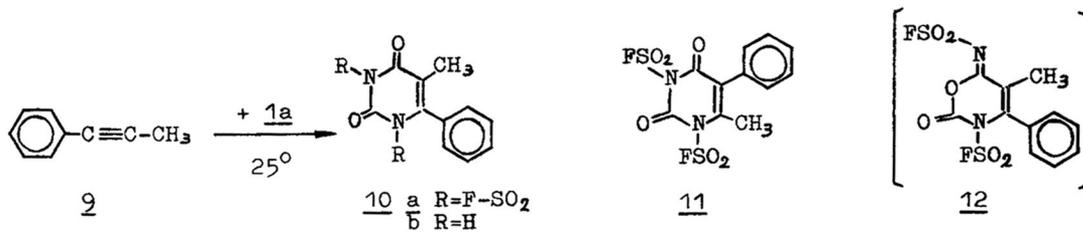
mit ~57% Ausbeute ebenfalls die saure Verbindung 7. Der Methylenechlorid-Extrakt enthielt — entsprechend einer Ausbeute von ~38% — Benzoylessigsäure-methylester (6c). Bei der Hydrierung über Palladium auf Bariumsulfat nimmt 5a bzw. 5b sehr schnell 2 Mol Wasserstoff auf und geht dabei in Dihydrozimtsäureamid-N-sulfofluorid ^{*,8)}(8), Fp. 97° über.

p-Bromphenyl-acetylen (2b) reagiert mit 1a in analoger Weise unter Bildung einer Verbindung $C_9H_5BrFNO_3S$ ⁸⁾(Ausbeute 35%); Fp. 131°; IR (CH_2Cl_2)(μ) 6.10 C=C, 5.87 C=N bzw. CO, 7.13 u. 8.65 SO_2 ; UV $\lambda_{max}^{CH_3OH}$ 287 nm (ϵ 23800); ¹H-NMR ($CDCl_3$) 6.5 (1H, s, =CH), 7.6 (4H, s, arom.), die wir als 5e bzw. 5f ansehen.

Die Bildung von β -Lactonimin-Derivaten bei Cycloadditionen von 1a oder 1b an C-C-Mehrfachbindungen wurde bisher nicht erwähnt. ^{†)} 5a bzw. 5b und 5e bzw. 5f erwiesen sich als unerwartet stabile Verbindungen, selbst nach jahrelanger Lagerung ohne Schutzgas veränderten sie sich nicht.

Die Phenylpropionsäureamid-Derivate 3a und 3b wurden bei den Umsetzungen von 2a und 2b mit 1a nicht gefunden, ¹⁰⁾ ebenso konnten keine 2-Azetinone, wie 4a und 4b, isoliert werden. Die Bildung von 6a bei der Hydrolyse des Rohproduktes aus der Umsetzung von 2a mit 1b deutet darauf hin, daß auch bei der Reaktion zwischen diesen Verbindungen 5c bzw. 5d in vergleichbaren Mengen wie bei der Reaktion von 2a mit 1a entsteht.

Methyl-phenyl-acetylen (9) reagiert mit 1a unter Cycloaddition im Molverhältnis 1:2. Dabei entsteht mit 80% Ausbeute ein Uracil-Derivat $C_{11}H_8F_2N_2O_6S_2$ ⁸⁾, dem wir aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur eines 1,3-Bis-fluorsulfonyl-6-phenyl-thymins (10a) zuordnen; Zersetzungspunkt 145–149°, IR (KBr) 6.11 C=C, 5.67 u. 5.80 CO, 6.90 u. 8.15 SO_2 , UV $\lambda_{max}^{CH_3OH}$ 242.5 nm (ϵ 11600); ¹H-NMR



*Schmelzpunkt u. IR-Spektrum stimmen mit dem aus einer authentischen Probe erhaltenen Fp. bzw. IR-Spektr. überein, der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

† Die beschriebene Bildung von 5- u. 6-gliedrigen Lactonimin-N-sulfochloriden ³⁶⁾ bei Reaktionen von 1b mit Olefinen ist jeweils mit einer Isomerisierung verbunden.

((CD₃)₂CO) 1.9 (3H,s,CH₃), 7.54 (5H,s,aromat.). Die isomere Struktur 11 kann für diese Verbindung allerdings noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. 12 schließen wir dagegen aus, da eine >C=N-SO₂F-Gruppe im IR-Spektrum durch eine C=N-Bande zwischen 6.1 und 6.5 μ angezeigt werden sollte (vgl. 3,6)). Bei der Einwirkung von 1b auf 9 erhielten wir kein kristallines 1.3-Bis-chlorsulfonyl-6-phenyl-thymin. Das IR-Spektrum des öligen Reaktionsproduktes zeigt an, daß als Hauptprodukt eine andere, noch nicht rein isolierte Verbindung gebildet wird. Durch Hydrolyse bei p_H7 erhält man aus diesem öligen Reaktionsprodukt mit ~15% Ausbeute eine Verbindung C₁₁H₁₀N₂O₂⁸⁾, Fp. 239°; ¹H-NMR ((CD₃)₂SO) 1.73 (3H,s,), 7.5 (5H,s), 10.9 (2H,s breit,NH), IR (KBr)(μ) 3.18(Schulter) NH, 5.91 u. 6.05 CO 6.12 C=C, 13.06 u. 14.28 Phenyl-CH; UV λ_{max}^{CH₃OH} 276 nm (ε 10000)⁷⁾, die wir als 6-Phenyl-thymin (10b) ansehen.

Der Autor dankt Herrn Dr. H. Bestian für wertvolle Anregungen und Diskussionen und den Herren Dr. H. Rehling und Dr. H.-J. Friedrich für die Aufnahme und Interpretation von NMR- und Massenspektren.

LITERATURVERZEICHNIS und ANMERKUNGEN

- 1) R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963).
- 2) R. Graf, Angew. Chem. 80, 179 (1968); H. Bestian, H. Biener, K. Clauß u. H. Heyn, Liebigs Ann. Chem. 718, 94 (1968); R. Lattrell, ebenda 722, 132 (1969); K. Clauß, ebenda 722, 110 (1969); E.J. Moriconi u. J.F. Kelly, Tetrahedron Letters, 1968, 1435; J.Org.Chem. 33, 3036 (1968); E.J. Moriconi u. W.C. Crawford, ebenda 33, 370 (1968); E.J. Moriconi u. W.C. Meyer, Tetrahed. Letters 1968, 3823.
- 3) P. Goebel u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 722, 122 (1969).
- 4) Ein analoges 5-gliedriges Ringsystem beschreibt G. Lohaus, Tetrahedron Lett. im gleichen Heft.
- 5) 6b, Fp. 119°, wurde analog der Arbeitsweise von Clauß u. Jensen, Tetrahedron Lett. im gleichen Heft, aus Acetophenon mit 1a hergestellt.
- 6) T.W. Doyle u. T.T. Conway, Tetrahedron Letters 1969, 1889.
- 7) Zum Vergleich, 6-Phenyl-uracil λ_{max}^{CH₃OH} 286 nm (ε 10800) u. 1-Methyl-6-phenyl-uracil λ_{max}^{CH₃OH} 276 nm (ε 9200), J. Evans, J.Amer.Chem.Soc. 54, 641 (1932).
- 8) Die elementare Zusammensetzung wurde durch korrekte Elementaranalysen und Molgewichtsbestimmungen, diese erfolgten massenspektroskopisch, bestätigt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.
- 9) Alle NMR-Messungen erfolgten bei 60 Mc., die angegebenen Zahlen sind δ-Werte gegen TMS als internen Standard.
- 10) Beim Versuch, 3a aus Phenylpropiolsäure mit 1a herzustellen, erhielten wir das bekannte 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonensäure-anhydrid (Ausb. 85%), Fp. 261°; vgl. Beilsteins Handbuch d.Organ.Chem. IV.Aufl. 17, 541.