

ÜBER DIE REAKTION VON SULFONYLISOCYANATEN
MIT DIAZOMETHAN UND DIAZOFLUOREN

G. Lohaus

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning
6230 Frankfurt/Main-Höchst

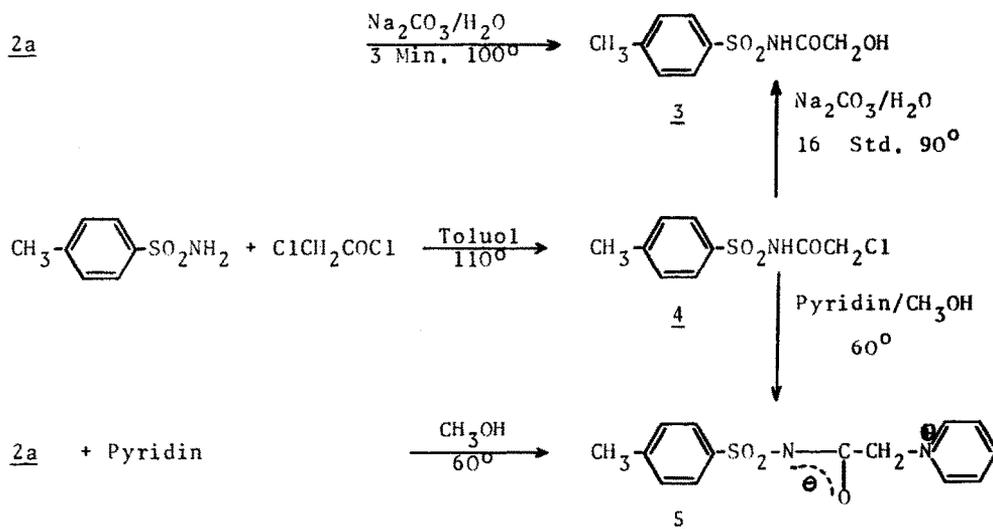
(Received in Germany 26 November 1969; received in UK for publication 10 December 1969)

Phenylisocyanat reagiert mit Diazomethan unter Abspaltung von Stickstoff im Molverhältnis 1 : 2 zu 1-Phenyl-2-azetidion (1), Benzoylisocyanat im Molverhältnis 1 : 1 unter 1,4-Addition an das konjugierte System des Acylisocyanates zu 2-Phenyl-4-oxazol (2). Auch andere 1,4-Additionen an Acylisocyanate und Thioacylisocyanate sind bekanntgeworden (3). Dagegen scheinen 1,4-Additionen an Sulfonylisocyanate unter Beteiligung des Sulfonyl-Sauerstoffs bisher noch nicht beobachtet worden zu sein und werden offenbar auch für ausgeschlossen gehalten (4).

Wir erhielten bei der Umsetzung verschiedener Sulfonylisocyanate 1 mit Diazomethan in Diäthyläther/Hexan bei -25°C unter Abspaltung von Stickstoff kristallisierte 1 : 1 Addukte, denen nach physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktionen die Struktur 2 von 1,2,3-Oxathiazol-4-on-2-oxiden zuzuschreiben ist.* Die Löslichkeit der Produkte in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff sowie die IR-Absorption der Carbonylbande sprechen gegen eine starke Beteiligung möglicher polarer Grenzformeln an der Struktur des Moleküls. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol weist die Verbindungen als monomer aus.

Massen 181, 139 und 91, entsprechend den Bruchstücken $[M - CH_2O]^+$, $[M - CH_2O - NCO]^+$ und $[C_7H_7]^+$.

Bei der Hydrolyse von 2a mit wässriger Sodalösung wurde die Verbindung 3 vom Schmp. $158^\circ C$ (Lit. $153^\circ C$ (6)) erhalten, die sich auch auf dem im Formelschema angegebenen Weg darstellen ließ.



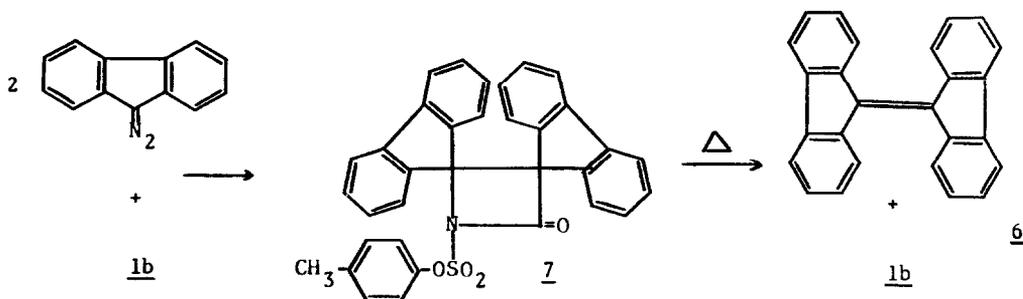
Mit Pyridin in Methanol reagieren 2a und 4 zum gleichen Produkt (IR-Spektren identisch), das bei ca. $290^\circ C$ unter Zersetzung schmilzt und dem die Struktur 5 zuzuschreiben ist.

Aus 2c wurde bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure der Sulfamidsäure-2,6-dimethylphenylester vom Schmp. $110^\circ C$ erhalten.

Bei der Umsetzung des Isocyanates 1b mit Diazofluoren in Toluol oder Acetonitril bei $-20^\circ C$ wird auch bei Einsatz äquimolarer Mengen der Komponenten nicht der 2 entsprechende Fünfring, sondern in einer Ausbeute von 73 % der Theorie ein 1 : 2-Addukt vom Schmp. $206^\circ C$ erhalten, für das nach dem IR-Spektrum (λ_{CO} $5,55 \mu$ in KBr) und der thermischen Spaltung zu Bifluorenyliden 6 und 1b die Struktur des β -Lactams 7 anzunehmen ist (7).

In gleicher Weise reagieren auch andere Sulfonylisocyanate.

Herrn Dr. H.-J. Friedrich danke ich für Aufnahme und Interpretation der Kernresonanz- und Massenspektren.



LITERATURVERZEICHNIS UND ANMERKUNGEN

- * Für alle beschriebenen Substanzen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten
- (1) J. C. Sheehan und P. T. Izzo, J. Am. Chem. Soc. 70, 1985 (1948)
P. Baudet und M. Calin, Helv. chim. acta 51, 398 (1968)
- (2) J. C. Sheehan und P. T. Izzo, J. Am. Chem. Soc. 71, 4059 (1949)
- (3) R. Neidlein, Chem. Ber. 97, 3476 (1964)
J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. 98, 2954, 3831 (1965)
H. Schenk, Chem. Ber. 99, 1258 (1966)
O. Tsuge, M. Tashiro, R. Mizuguchi und S. Kanemasa, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 14, 1055 (1966) (C. A. 66, 2544 y (1967))
R. Weiß, Chem. Ber. 100, 685 (1967)
J. Goerdeler und R. Weiß, Chem. Ber. 100, 1627 (1967)
R. Huisgen, M. Morikawa, D. S. Breslow und R. Grashey, Chem. Ber. 100, 1602 (1967)
R. Lattrell, Liebigs Ann. Chem. 722, 142 (1969)
- (4) R. C. Kerber, J. org. Chem. 33, 4442 (1968)
- (5) P. Yates, N. Yoda, W. Brown und B. Mann, J. Am. Chem. Soc. 80, 202 (1956)
P. Yates und L. L. Williams, J. Am. Chem. Soc. 80, 5896 (1956)
R. N. Jones, C. L. Angell, T. Ito und R. J. D. Smith, Canad. J. Chem. 37, 2007 (1957)
R. N. Jones und B. S. Gallagher, J. Am. Chem. Soc. 81, 5242 (1959)
R. N. Jones, T. Ito und C. L. Angell, Angew. Chem. 69, 645 (1957)
- (6) Th. Curtius und W. Klavehn, J. pr. Chem. (2) 112, 65 (1926)
- (7) A. M. van Leusen und J. F. Arens, Rec. trav. Chim. 78, 551 (1959)