

ROLF APPEL und HORAND RITTERSBACHER

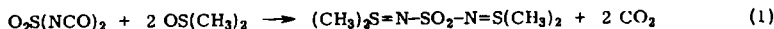
Über Reaktionen von Schwefelsäureisocyanaten mit Dimethylsulfoxid und Aminoxiden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 21. Oktober 1963)

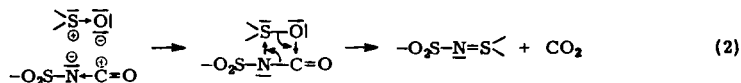
Sulfuryl-di-isocyanat und Chlorsulfonylisocyanat reagieren mit Dimethylsulfoxid unter CO_2 -Abspaltung. Dabei werden Sulfuryl-dimethylsulfimine erhalten. Mit Aminoxiden bildet Sulfuryl-di-isocyanat Addukte, die chemisch in ihre Komponenten zerlegbar sind.

Bei Versuchen, Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für Sulfuryl-di-isocyanat zu verwenden, beobachteten wir die Entwicklung von Kohlendioxid. Das Ausmaß der CO_2 -Abspaltung war besonders bei Verdünnung mit Acetonitril so stark, daß es sich hierbei keineswegs um eine durch Feuchtigkeitsspuren bedingte Nebenreaktion handeln konnte. Wir haben die Reaktion weiter verfolgt, da sie uns für die Synthese sulfurylsubstituierter Sulfimine¹⁾ geeignet schien. Es wurde gefunden, daß beide Isocyanatgruppen mit Dimethylsulfoxid reagieren. Die dabei entstehende Substanz I kann als Sulfuryl-bis-dimethylsulfimin bezeichnet werden.



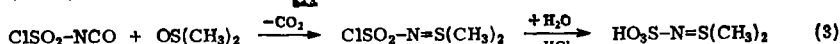
I

Wir nehmen an, daß sich die polaren Grenzformen des Dimethylsulfoxids und der Carbimid-Gruppe zusammenlagern, worauf über die Vier-Zentren-Reaktion der Sauerstoff vom Schwefel auf das Kohlenstoffatom übertragen wird:



Versuche, unter schonenden Bedingungen (Arbeiten unter 0° , Verdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer) das primäre Addukt mit dem Vierring zu fassen, lieferten ein farbloses, dickflüssiges Öl, das sich schon wenig über 0° explosionsartig zersetzte.

Die gleiche Reaktion des durch die SO_2 -Gruppierung aktivierten Isocyanatrestes läuft bei der Wechselwirkung von Chlorsulfonylisocyanat²⁾, ClSO_2NCO , mit Dimethylsulfoxid ab. Es entsteht öliges, an der Luft rauchendes Dimethylsulfimin-sulfochlorid, das bereits durch Luftfeuchtigkeit leicht zu Dimethylsulfimin-schwefelsäure (II) hydrolysiert wird:

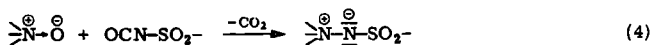


II

¹⁾ R. APPEL und W. BÜCHNER, Chem. Ber. **95**, 855 [1962].

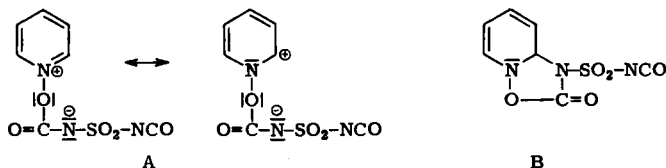
²⁾ R. GRAF, Chem. Ber. **89**, 1071 [1956].

Der überraschende Verlauf der Reaktion von Sulfuryl-diisocyanat mit Dimethylsulfoxid gab Anlaß, auch die tertiären Aminoxide mit Sulfuryl-di-isocyanat umzusetzen. Bei analogem Reaktionsverlauf sollten dabei substituierte Amin-imine entstehen:

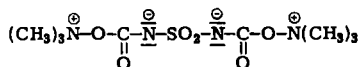


Wir fanden, daß Pyridin-*N*-oxid und Sulfuryl-di-isocyanat ohne CO₂-Abspaltung zu einem kristallinen Produkt der Zusammensetzung C₅H₅NO · O₂S(NCO)₂ reagieren, das bis kurz unterhalb der Siedetemperatur von O₂S(NCO)₂ (139°) stabil ist. Daß es sich bei dieser Verbindung um ein Addukt handelt, folgt aus ihren Umsetzungen mit Wasser und Ammoniak. Mit ersterem erfolgt heftige Reaktion unter CO₂-Entwicklung, und beim Eindampfen der Lösung findet man Sulfamid und Pyridin-*N*-oxid. Ammoniak liefert Pyridin-*N*-oxid und das Ammoniumsalz des cyclischen Sulfurylbiurets. Dieses bildet sich unter gleichen Bedingungen auch aus NH₃ und Sulfuryl-diisocyanat³⁾.

Von den beiden möglichen Strukturen des Adduktes scheint uns Formel A wahrscheinlicher. Für die betainartige Struktur spricht die geringe Löslichkeit der Substanz ebenso wie der leichte Zerfall in die Ausgangsverbindungen bei der Hydrolyse und Ammonolyse.

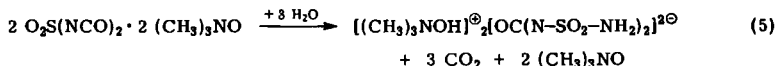


Prinzipiell ähnlich wie mit Pyridin-*N*-oxid reagiert Sulfuryl-di-isocyanat mit Trimethylaminoxid. Es bildet sich das Addukt O₂S(NCO)₂ · 2 (CH₃)₃NO, bei dem an *beide* Isocyanatreste, wohl auf Grund der größeren Donatorstärke des Trimethylaminoxids, je ein Molekül Trimethylaminoxid angelagert ist. Da im IR-Spektrum die charakteristische Isocyanatbande bei 2200/cm fehlt, dürfte die Substanz Struktur III besitzen.



III

Ammoniak wirkt auf III nicht ein, dagegen verläuft die Reaktion mit Wasser äußerst heftig. Verschiedentlich beobachteten wir explosionsartige Zersetzung unter Feuererscheinung. Fügt man das Wasser vorsichtig in Acetonitril zu, so läßt sich das Addukt unzersetzt in die Komponenten zerlegen. Allerdings wird Sulfuryl-di-isocyanat hierbei nicht in Sulfamid, sondern in Carbonyl-disulfamid, OC(HNSO₂NH₂)₂, übergeführt, das nach der Hydrolyse als Trimethylaminoxid-Salz vorliegt:



³⁾ R. APPEL und H. GERBER, Chem. Ber. 91, 1200 [1956].

Dieses Ergebnis stimmt mit Versuchen von R. APPEL und H. GERBER⁴⁾ über die partielle Hydrolyse des Sulfuryl-di-isocyanats überein. Nach kinetischen Messungen entsteht dabei zunächst das in Substanz nicht isolierbare Amidoschwefelsäureisocyanat, $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NCO}$, das in Acetonitril eine Halbwertszeit von über zehn Stunden besitzt und sich mit Sulfamid zu Carbonyl-disulfamid umsetzt:



Die nach Gl. (6) hergestellte Verbindung ergab mit Trimethylaminoxid die gleiche salzartige Substanz, wie sie bei der vorsichtigen Hydrolyse des Adduktes (Gl. (5)) anfiel.

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten von Sulfuryl-di-isocyanat gegenüber Dimethylsulfoxid und den Aminoxiden dürfte darin zu suchen sein, daß wegen des Oktettprinzips am Stickstoff vorübergehend kein Vierring ausgebildet und keine Bindung zwischen den beiden N-Atomen geknüpft werden kann. Von Bedeutung für die CO_2 -Abspaltung bei den Reaktionen des Dimethylsulfoxids ist wohl auch, daß die dabei entstehenden Sulfuryl-dimethylsulfimin-Verbindungen durch Resonanz stabilisiert sind.

Bei Versuchen, Sulfuryl-di-isocyanat mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ und Cl_3PO umzusetzen, wurde weder CO_2 -Abspaltung noch die Bildung stabiler Addukte beobachtet. Das Ausbleiben der Adduktbildung dürfte auf die geringere Donatorstärke des Sauerstoffs in diesen Verbindungen zurückzuführen sein. Dagegen addiert Triphenylphosphin Sulfuryl-di-isocyanat sehr glatt zu der Verbindung $\text{O}_2\text{S(NCO)}_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Sie ist bis zum Siedepunkt von $\text{O}_2\text{S(NCO)}_2$ stabil und läßt sich durch chemische Reaktionen in die Komponenten zerlegen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Förderung dieser Untersuchung durch Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: Sulfuryl-di-isocyanat wurde aus Bromcyan und Schwefeltrioxid hergestellt⁵⁾, Chlorsulfonylisocyanat aus Chlorcyan und Schwefeltrioxid nach R. GRAF²⁾. Käufliches Dimethylsulfoxid wurde mit wenig P_4O_{10} versetzt und 3 mal rektifiziert (n_D^{20} 1.4773). Technisches Acetonitril wurde 7 mal über P_4O_{10} und anschließend 1 mal über Kaliumcarbonat destilliert. Pyridin-N-oxid⁶⁾ und Trimethylaminoxid⁷⁾ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

Sulfuryl-bis-dimethylsulfimin (I): In einem mit Magnetrührer, Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehenen 250-ccm-Zweihalskolben wurden zu 0.2 Mol Dimethylsulfoxid in 50 ccm Acetonitril tropfenweise 0.1 Mol in 50 ccm Acetonitril gelöstes Sulfuryl-di-isocyanat gegeben, wobei sofort Erwärmung und CO_2 -Abspaltung eintrat. Der Kolben wurde mit Wasser von 20° gekühlt. Nach Zugabe der halben Menge Isocyanats trübte sich die Lösung und schied langsam einen kristallinen Niederschlag ab. Nachdem das gesamte Sulfuryl-di-isocyanat zugesetzt war, wurde die Lösung kurz aufgekocht, stehengelassen und der gebildete

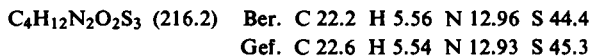
4) In Vorbereitung.

5) FARBERWERKE HOECHST A. G. (Erf. R. GRAF), Dtsch. Bundes-Pat. 940351; C. 1956, 13555.

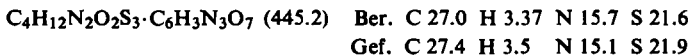
6) J. MEISENHEIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1848 [1926].

7) J. MEISENHEIMER und K. BRATRING, Liebigs Ann. Chem. 397, 284 [1913].

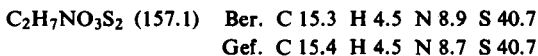
Niederschlag am nächsten Tag unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. 2 maliges Waschen mit Acetonitril und Trocknen i. Vak. lieferte 11.8 g (0.054 Mol) *I*. Aus den vereinigten Filtraten ließen sich durch Einengen weitere 2.5 g *I* isolieren. Schmp. 177° (Zers.) (3 mal aus Acetonitril).



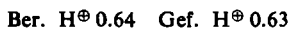
In Methanol/Wasser bildet *I* ein schwerlösliches *Pikrat* vom Schmp. 150° (Zers.).



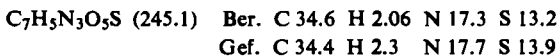
Dimethylsulfiminschwefelsäure (II): Unter Rühren ließ man 14.2 g in 30 ccm Acetonitril gelöstes *Chlorsulfonylisocyanat* tropfenweise zu 7.8 g *Dimethylsulfoxid* in 50 ccm Acetonitril tropfen, wobei Kohlendioxid entwich. Wegen der starken Wärmetönung mußte zeitweise mit Eiswasser gekühlt werden. Beim anschließenden Versetzen der Lösung mit der erforderlichen Menge (1.8 g) *Wasser* in 20 ccm Acetonitril fiel unter starker Erwärmung und Abspaltung von Chlorwasserstoff *II* aus. Um Chlorwasserstoff zu entfernen wurde die Apparatur evakuiert und die Lösung kurz aufgekocht. Nach Erkalten saugte man die Kristalle auf einer Glasfritte ab, wusch mit kaltem Acetonitril und trocknete i. Vak. Ausb. 11.8 g (75% d. Th.). Die Säure *II* läßt sich aus Methanol umkristallisieren, Schmp. 171° (Zers.). Hierbei muß schnell gearbeitet werden, da sonst leicht Veresterung erfolgt. In Wasser ist *II* nur kurze Zeit beständig, es hydrolysiert zu Schwefelsäure, Ammoniak und Dimethylsulfoxid.



Säuretitration: 77.1 mg *II* verbrauchten 4.9 ccm 0.1 *n* NaOH.

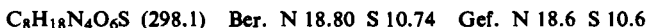


Das Addukt $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$: In einem mit Tropftrichter, Absaugfritte und Gaszuleitungsrohr versehenen Dreihalskolben, der mit trockenem Stickstoff durchspült wurde, gab man zu 0.1 Mol *Pyridin-N-oxid* in 100 ccm Acetonitril tropfenweise 0.1 Mol *Sulfuryl-diisocyanat* in 50 ccm Acetonitril. Für gute Durchmischung sorgte ein Magnetührer. Nachdem etwa ein Drittel der Isocyanatlösung zuge tropft war, begann sich der Kolbeninhalt unter gleichzeitiger Erwärmung zu trüben. Es wurde mit Eiswasser gekühlt. Bei weiterem Zusetzen von *Sulfuryl-diisocyanat* fiel ein dicker, farbloser Niederschlag aus. Dieser wurde auf der Fritte abgesaugt und so lange mit Acetonitril gewaschen, bis das Filtrat farblos ablief. Man wusch das Produkt mit Äther und trocknete es 24 Stdn. bei Raumtemperatur/0.1 Torr. Ausb. 11.5 g (0.047 Mol). Einengen der Filtrate i. Vak. ergab eine 2. Kristallfraktion von 5.8 g. Schmp. 138–139° (Zers.).



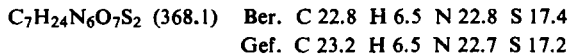
Nach Aufnehmen einer Probe in *Wasser* und Eindampfen auf dem Wasserbad wurden *Pyridin-N-oxid* (identifiziert als Hydrochlorid durch Misch-Schmp. und Debyeogramm) und *Sulfamid* erhalten. Eine andere Probe löste man in Acetonitril und leitete *Ammoniak* ein. Es fiel ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der durch Misch-Schmp. und Debyeogramm als *Ammoniumsalz des cyclischen Sulfuryl-biurets*²⁾ erkannt wurde.

Das Addukt $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2 \cdot 2 (\text{CH}_3)_3\text{NO}$ (*III*): Wie vorstehend beschrieben, brachte man 0.2 Mol vorgelegtes *Trimethylaminoxid* mit 0.1 Mol *Sulfuryl-diisocyanat* zur Reaktion. Die abgesaugte und getrocknete Substanz *III* besaß puderförmige Beschaffenheit. Ausb. 21 g (0.07 Mol), Schmp. 68°.



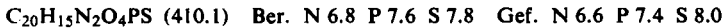
Das trockene Addukt ist gefährlich zu handhaben. So explodierten einmal 7 g III, die sich in einem mit trockenem Stickstoff gefüllten Kolben befanden, nach dessen kurzzeitigem Öffnen, ohne erkennbaren Grund, wahrscheinlich nur durch Zutritt der Luftfeuchtigkeit. Versetzt man etwa 500 mg der Substanz mit einem Tropfen Wasser, so erfolgt — gelegentlich unter Feuererscheinung und Verkohlung — heftige Zersetzung.

Hydrolyse: 5.6 g des *Adduktes* wurden in 100 ccm Acetonitril aufgeschlämmt und unter Umschütteln tropfenweise mit einem geringen Überschuß an kaltem Wasser versetzt. Die Substanz verwandelte sich dabei in ein gelbes Öl, das nach dem Abtrennen kristallisierte. Durch Zugabe von kaltem Methanol wurde die Kristallabscheidung vervollständigt. Schmp. 148° (Zers.) (aus Äthanol), Ausb. 3.0 g. Die Verbindung erwies sich als *Trimethylaminoxid-Salz des Carbonyl-disulfamids*.



Das Salz war auch auf folgendem Weg erhältlich: 4.4 g *Carbonyl-disulfamid*⁸⁾ wurden in absol. Äthanol gelöst und mit 3.0 g *Trimethylaminoxid* in Acetonitril versetzt. Man kochte die Lösung kurz auf. Nach dem Erkalten und Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab kristallisierte das Salz aus. Schmp. 148°, Ausb. 7.1 g. Die Substanz war nach Analyse, Mischschmp. und Debyeogramm mit der vorstehend beschriebenen identisch.

Das Addukt $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: Zu 7.4 g *Sulfonyl-di-isocyanat* in 50 ccm Acetonitril fügte man tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit Wasser 13.1 g *Triphenylphosphin* in 100 ccm absol. Äther. Es bildete sich ein dicker, farbloser Niederschlag, der nach Abtrennen, Waschen mit Acetonitril und Trocknen i. Vakuumexsikkator 20.4 g wog. Schmp. 140° (aus Acetonitril).



Nach der unter CO_2 -Abspaltung verlaufenden *Hydrolyse* ließen sich *Triphenylphosphinoxid* und *Sulfamid* nachweisen. Bei der *Ammonolyse* wurde das *Ammoniumsalz des cyclischen Sulfonyl-biurets* erhalten.

⁸⁾ Dissertat. H. GERBER, Univ. Heidelberg, 1960, S. 112.