

ALOIS HAAS

## Über Trifluormethylsulphenylisocyanat und [Bis-trifluormethylsulphenyl-carbamoyl]-isocyanat \*)

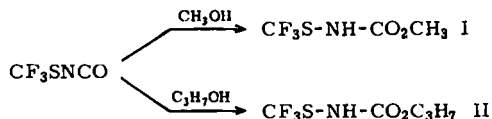
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 12. März 1964)

Die Umsetzungen von  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  mit Methanol, Propanol und Hexamethyldisilazan werden untersucht und die dargestellten neuen Verbindungen beschrieben. Beim Umsetzungsprodukt mit Hexamethyldisilazan wird die Hydrolyse studiert, und die möglichen Konstitutionen der entstandenen Substanzen werden diskutiert. — Die Reaktion von  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NCO}$  mit Methanol und die partielle Hydrolyse des erhaltenen Stoffes werden ebenfalls beschrieben. Die IR-Absorptionsbanden der Substanzen sind angegeben.

Die Umsetzung von Trifluormethylsulphenylchlorid mit Silbercyanat liefert neben  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  als Nebenprodukt noch ein lineares Dimeres  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NCO}$ <sup>1)</sup>. Beide Verbindungen reagieren mit Wasser schon bei Raumtemperatur, und zwar führt  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  zu  $\text{CF}_3\text{S}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SCF}_3$ ; letzteres ergibt  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . Es wurde weiterhin gezeigt, daß  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  ähnlich wie gewöhnliche Isocyanate imstande ist, Amine zu entsprechenden Harnstoffderivaten zu addieren<sup>1)</sup>.

Auch die Umsetzungen von  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  mit aliphatischen Alkoholen verlaufen, wie an den Beispielen Methanol und Propanol gezeigt wird, glatt und führen zum Trifluormethylsulphenylcarbamidsäure-methyl- (I) bzw. -propylester (II). Während der Methylester in schönen, langen, farblosen Nadeln kristallisiert, bleibt der Propylester eine ölige, farblose Flüssigkeit. Beide Verbindungen sind haltbar.



Im Gegensatz dazu zeigen Phenole bei Raumtemperatur keinerlei Neigung zur Reaktion. Ganz analog verhalten sich auch Thioalkohole und Thiophenole, wie die Umsetzungen von  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  mit Äthyl- und Phenylmercaptan gezeigt haben.

Alkyl- und Arylisocyanate addieren dagegen Phenol langsam, und eine Anlagerung von Thioalkoholen erhielt man nur bei höheren Temperaturen; hierbei traten jedoch Rückspaltungstendenzen in die Ausgangskomponenten auf<sup>2,3)</sup>.

Hydrazin und Phenylhydrazin zerstören das  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  vollständig.

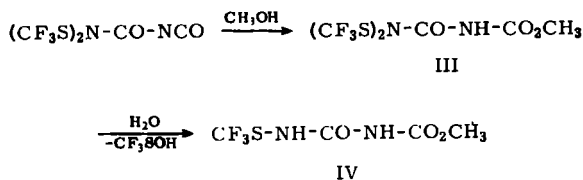
\*) Vortragsbericht: A. HAAS, *Angew. Chem.* **75**, 676 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 552 [1963].

1) H. J. EMELÉUS und A. HAAS, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 1272.

2) H. GOLDSCHMIDT und A. MEISSLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **23**, 272 [1890].

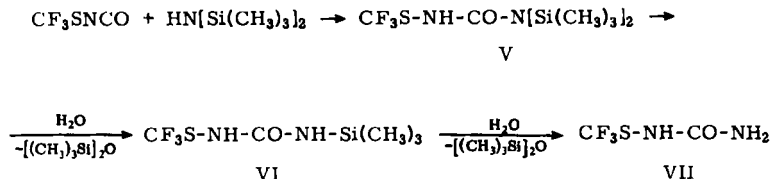
3) S. PETERSEN, *Liebigs Ann. Chem.* **562**, 210 [1949].

Sehr glatt verlaufen auch die Umsetzungen von  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NCO}$  mit Methanol zu III, das quantitativ beim Erhitzen mit wasserhaltigem Aceton unter Abspaltung einer  $\text{CF}_3\text{S}$ -Gruppe zu IV hydrolysiert.



Vom zweiten zu erwartenden Hydrolyseprodukt ist bekannt, daß es in  $\text{CF}_3\text{SH}$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$  zerfällt<sup>4)</sup>. Da aber stets in einem offenen System gearbeitet wurde, konnte keines der Sekundärprodukte isoliert werden.

Setzt man  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  mit Hexamethyldisilazan um, so erfolgt auch hier Addition (V), doch hydrolysiert das Reaktionsprodukt schon an feuchter Luft unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan zu VI, das zwar an Luft beständiger, aber nicht unbegrenzt haltbar ist. Wasserhaltige Lösungsmittel spalten auch die zweite Trimethylsilylgruppe ab, und man erhält quantitativ VII.



Vergleichbar mit dieser Reaktion sind die Umsetzungen von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NNA}$  mit Benzoesäure-methylester bzw. Benzamid<sup>4a)</sup>. Den Reaktionsprodukten schrieben die Autoren<sup>4a)</sup> die



Strukturen VIII und IX zu und stützten sich hierbei auf folgende Beobachtungen:

1. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beider Verbindungen zeigte u. a. zwei gleich intensive, eng benachbarte Signale bei 6.5 und 16.5 Hz (gegen  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  als inneren Standard), die zwei verschieden gebundenen Trimethylsilylgruppen zugesprochen wurden.

Eine Aufspaltung der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signale infolge gehinderter Rotation um die C-N-Achse wurde auf Grund der Aufspaltung von 10 Hz gegenüber 5.4 Hz in Dimethylformamid ausgeschlossen.

2. Im IR-Spektrum von VIII fehlte eine starke Bande zwischen 950 und 1000/cm, die einer  $\nu_{\text{as}}\text{NSiN}$ -Schwingung zugeordnet wurde. Dafür trat bei 1120/cm eine starke Bande auf, die auf Grund der Arbeiten von A. LEE SMITH<sup>5)</sup> als charakteristisch für eine C-O-Si-Gruppierung angesehen wurde.

4) R. N. HASZELDINE und J. M. KIDD, J. chem. Soc. [London] 1955, 2901.

4a) C. KRÜGER, E. G. ROCHOW und U. WANNAGAT, Chem. Ber. 96, 2138 [1963].

5) Spectrochim. Acta [London] 16, 87 [1960].

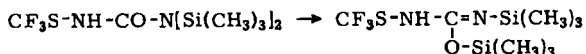
Die sehr starke Bande bei 1695/cm konnte nicht zugeordnet werden. Einer  $\text{CO} \cdot \text{NR}_2$ -Gruppierung kommt eine Bande bei 1645/cm zu, die für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>6)</sup> bei 1650/cm gefunden wurde.

3. Es wurden drei Beispiele für Silylwanderungen angeführt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von V zeigt zwar ebenfalls zwei Signale, doch betrug deren Aufspaltung nur 5 Hz, ähnlich wie im Dimethylformamid.

Das IR-Spektrum zeigt bei 969/cm eine Bande mittlerer Intensität, die im Spektrum des Hydrolyseprodukts VI fehlt und somit einer  $\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ -Schwingung zugeordnet werden muß. Die starke Bande bei 1116/cm kommt wahrscheinlich einer  $\text{C}-\text{F}$ -Schwingung zu und nicht der  $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ -Gruppierung. V zeigt ferner eine starke charakteristische Absorption bei 1660/cm, die mit den für die  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingung gefundenen Werten in  $\text{CF}_3\text{S}$ -substituierten Harnstoffen gut übereinstimmt<sup>7)</sup> und in VI bei 1658/cm auftritt.

Diese Ergebnisse reichen in diesem Falle zur Annahme einer Silylwanderung gemäß



nicht aus und rechtfertigen bislang nur die Konstitution eines trisubstituierten Harnstoffes. Die geringe Aufspaltung der NMR-Signale muß ähnlich wie beim Dimethylformamid auf eine gehinderte Rotation der Trimethylsilylgruppen um die  $\text{C}-\text{N}$ -Achse zurückgeführt werden.

#### DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

Zur Bestätigung der Strukturen der erhaltenen Substanzen wurden IR-Spektren herangezogen. Eine detaillierte Zuordnung sämtlicher Banden in diesen komplexen Spektren konnte nicht gegeben werden. Die nachfolgende Tabelle faßt die Zuordnungsvorschläge für die charakteristischen, starken Banden zu den zu erwartenden Gruppenfrequenzen zusammen.

Die Zuordnung der  $\nu\text{N}-\text{H}$ -,  $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{H}$ -,  $\nu_{\text{s}}\text{C}-\text{H}$ - und  $\nu\text{CO}$ -Valenzschwingungen bereitete keine Schwierigkeiten; sie wird durch eine Vielzahl von Literaturdaten gestützt<sup>8)</sup>. So erscheint die  $\nu\text{CO}$  Bande bei den dargestellten Verbindungen I und II bei 1733 und 1725/cm und stimmt mit der  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Absorption von gesättigten Estern (1735–1750/cm) gut überein<sup>8,9)</sup>. Bei III und IV treten diese Banden, wenn auch durch das Vorhandensein zweier  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen mehrfach aufgespalten, an ähnlicher Stelle auf. V und VI absorbieren bei 1660/cm in guter Übereinstimmung mit neuen  $\text{CF}_3\text{S}$ -Harnstoffderivaten<sup>7)</sup>, deren Banden im Bereich von 1687 bis 1647/cm liegen. Schwierigkeiten bereitete jedoch die Zuordnung einer  $\delta\text{NH}$ -Schwingung, die nur bei VI der Absorption bei 1495/cm zugeordnet werden konnte. S. E. FORMANN, C. A. ERICKSON und H. ADELMANN<sup>10)</sup> fanden, daß die  $\delta\text{NH}$ -Bande der Harnstoffderivate zum Unter-

6) U. WANNAGAT, H. BÜRGER, C. KRÜGER und J. PUMP, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 208 [1963].

7) Theses A. HAAS, Univ. Cambridge (England) 1962; A. HAAS und N. SHEPPARD, unveröffentlicht.

8) L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, SS. 10–21, 162 f, 202 bis 205, Verlag Dr. O. Steinkopff, Darmstadt 1955.

9) R. N. JONES, P. HUMPHRIES und K. DOBRINER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 241 [1949]; **72**, 956 [1950]; R. N. JONES, P. HUMPHRIES, F. HERLING und K. DOBRINER, ebenda **74**, 2802 [1952].

10) J. org. Chemistry **28**, 2653 [1963].

Zuordnung charakteristischer Banden in den IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen (cm<sup>-1</sup>)

	(I) CF <sub>3</sub> S·NH·CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(II) CF <sub>3</sub> S·NH·CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(III) (CF <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> N·CO·NH·CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(IV) CF <sub>3</sub> S·NH·CO·NH·CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(V) CF <sub>3</sub> S·NH·CO·N(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(VI) CF <sub>3</sub> S·NH·CO·NH·Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
$\nu$ N—H	3270	3270	{ 3325 3250 }	{ 3290 3255 3210 }	{ 3395 3270 }	{ 3338 3235 }
$\nu_{as}$ C—H	2980	{ 2970 2940 }	2965	{ 2960 2920 }	2960	2963
$\nu_s$ C—H	2860	2882	2850	2850	2900	2905
$\nu$ C=O	1733	1725	{ 1765 1730 1708 1685 }	{ 1759 1697 1680 }	1660	1658
$\delta$ CH <sub>3</sub> O	1455	1455	1440	1455	—	—
$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>	1449	1436	1415	1443	1433	1435
$\nu$ C—O	1260	1232	1278	1276	—	—
$\delta$ CH <sub>3</sub> Si	—	—	—	—	1253	1252
$\nu$ C—F	{ 1170 1140 1121 }	{ 1163 1125 1110 }	{ 1180 1155 1110 }	{ 1189 1156 1130 1108 }	{ 1198 1168 1135 1116 }	{ 1204 1160 1134 1112 }
$\nu$ C—N?	1082	1074	?	1022	1038	1057
$\nu_{as}$ NSiN	—	—	—	—	969	—
$\nu_{as}$ SiC <sub>3</sub>	—	—	—	—	846	842
$\delta$ CF <sub>3</sub> S	755	750	758	760	751	751
$\gamma$ NH (nicht eben)	668	635	685	689	692	673
$\delta_{as}$ CF <sub>3</sub>	565	562	535	561	608?	559
$\nu$ C—S	{ 472 450 }	{ 466 452 }	?	470	465	465

schied von Isoharnstoffen zwischen 1600 und 1513/cm liegt.  $\text{CF}_3\text{S}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SCF}_3$  zeigte diese Bande bei 1507/cm; somit muß VI Harnstoffstruktur zukommen.

Der  $\nu\text{C}-\text{N}$ -Schwingung konnte keine Bande eindeutig zugeordnet werden, abgesehen von Banden, die zwischen 1022 und 1082/cm auftreten, die nach N. B. COLTHUP<sup>11)</sup> als  $\text{C}-\text{N}$ -Valenzschwingung (1020–1220/cm) angesprochen werden könnten. Diese Zuordnung bleibt jedoch unsicher, da die CN-Schwingungen stets stark gekoppelt auftreten. Außerdem machen die starken CF-Banden ein Auffinden der CN-Absorption in diesem Bereich unmöglich. Eindeutig ließen sich die sehr intensiven Banden zwischen 1200–1100/cm der  $\text{C}-\text{F}$ -Valenzschwingung zuordnen.

Die Absorptionen im Bereich von 750 bis 760/cm wurden nach S. N. NABI und N. SHEPPARD<sup>12)</sup> den  $\delta_s\text{CF}_3$ , die mit der  $\text{C}-\text{S}$ -Valenzschwingung stark gekoppelt auftreten, zugeordnet. Ferner kommen die Banden zwischen 565–535 und 472–450/cm dieser Gruppe zu. Die übrigen Zuordnungen ergänzen die in der Literatur<sup>8)</sup> verzeichneten Banden für  $\delta\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\delta_{as}\text{CH}_3$ ,  $\nu\text{C}-\text{O}$ ,  $\delta\text{CH}_3\text{Si}$  und  $\rho\text{SiC}_3$ <sup>4a)</sup> gut.

Eine vollständige Liste der Absorptionsbanden wird im experimentellen Teil aufgeführt.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER bin ich für seine großzügige Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für die finanzielle Beihilfe.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren fester Substanzen wurden als Nujol- bzw. Hostafionölpasten, die flüssigen kapillar mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen \*).

Kernresonanzaufnahmen wurden mit Hilfe eines Varian A 60 High Resolution Spectrometers angefertigt.

1. *Trifluormethylsulfenylcarbamidsäure-methylester (I)*: 500 mg (3.49 mMol)  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  wurden mit 500 mg (15.6 mMol) *Methanol* in ein etwa 30 ccm fassendes, auf  $-190^\circ$  gekühltes Bombenrohr kondensiert. Beim Anwärmen auf Raumtemperatur trat Homogenisierung der beiden Flüssigkeiten ein, und nach Entfernen des überschüssigen Methanols erhielt man eine wasserklare, schwerflüchtige Flüssigkeit, die sehr bald in langen, schönen Nadeln kristallisierte. Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, Äther und Acetonitril, bei Raumtemperatur gut, in Schwefelkohlenstoff nur in der Siedehitze löslich. Bei  $20^\circ$  erfolgt in abgeschmolzenen Glasrohren langsame Sublimation. Schmp.  $40^\circ$ .

$\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$  (175.1) Ber. C 20.55 H 2.23 N 7.94 Gef. C 20.97 H 2.29 N 7.65

IR-Spektrum: 3425 (m), 3270 (st), 3030 (ssh), 3005 (s), 2980 (mst), 2860 (s), 1733 (sst), 1455 (st), 1449 (st), 1408 (st), 1326 (st), 1260 (st), 1170 (st), 1140 (st sh), 1121 (sst), 1082 (st), 937 (m), 880 (mst), 782 (m), 755 (mst), 696 (st), 668 (m sh), 565 (s), 537 (s), 472 (mst), 450 (mst)/cm.

\*) Für die Durchführung der Aufnahme danke ich Fräulein W. HEYMER vom Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen herzlich.

11) J. opt. Soc. America **40**, 397 [1950].

12) J. chem. Soc. [London] **1959**, 3439.

2. *Trifluormethylsulfenylcarbamidsäure-propylester (II)*: Beim Umsetzen von 1.50 g (10.5 mMol)  $CF_3SNCO$  mit 1.00 g (16.7 mMol) *Propanol* unter obigen Bedingungen wurde nach Entfernen des überschüss. Propanols i. Vak. eine wasserklare, ölige Flüssigkeit von nahezu angenehmem Geruch erhalten. *II* ist ebenso wie *I* in organischen Lösungsmitteln gut löslich und erstarrt glasartig beim Abkühlen mit flüssiger Luft.

$C_5H_8F_3NO_2S$  (203.2) Ber. C 29.53 H 3.94 N 6.90 Gef. C 29.4 H 4.0 N 6.91

IR-Spektrum: 3430 (ss), 3270 (mst br), 2970 (m), 2940 (s), 2882 (s), 1725 (st), 1455 (mst), 1436 (mst), 1398 (m), 1382 (m), 1348 (s), 1307 (mst), 1293 (mst), 1232 (st), 1163 (mst sh), 1125 (st), 1113 (sst), 1074 (mst), 1035 (s), 947 (s), 911 (s), 887 (s), 867 (s), 851 (s), 772 (s), 750 (m), 635 (m br), 600 (m br), 562 (s), 507 (ss), 486 (s), 466 (m), 452 (m), 415 (s)/cm.

3. [*Bis-trifluormethylsulfenyl-carbamoyl*]- (*III*) und [*Trifluormethylsulfenyl-carbamoyl*]-*carbamidsäure-methylester (IV)*: Setzt man 1.0 g (3.5 mMol)  $(CF_3S)_2N \cdot CO \cdot NCO$  mit 1.0 g (31.2 mMol) *Methanol* unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer gut getrockneten Reaktionsfalle bei 20° um, so erfolgt unter schwachem Erwärmen sofortige Umsetzung. Nach Entfernen des überschüss. Methanols erstarrte der Rückstand eisblumenartig. Unter Feuchtigkeitsausschluß konnte die Substanz aus siedendem Schwefelkohlenstoff umkristallisiert werden, wobei sie in büschelförmigen Nadeln ausfiel. *III* ist bei Raumtemperatur beständig und löst sich gut in Methanol, Benzol, Aceton und Campher. Schmp. 48°.

$C_5H_4F_6N_2O_3S_2$  (318.2) Ber. C 18.87 H 1.26 N 8.80  $CH_3O$  9.75

Gef. C 19.41 H 1.33 N 8.91  $CH_3O$  9.94

Mol.-Gew. 308 (ebullioskopisch in Benzol)

IR-Spektrum: 3325 (st), 3300 (ssh), 3250 (st), 3020 (ss), 2965 (m), 2850 (ss), 1820 (s), 1765 (st), 1730 (st), 1708 (st), 1685 (m sh), 1545 (m), 1510 (m), 1498 (m), 1440 (st), 1415 (m), 1278 (st), 1220 (m), 1180 (st), 1150 (st), 1112 (st sh), 1110 (st), 962 (ss), 768 (s), 758 (m), 721 (s), 685 (m br), 610 (m br), 535 (s)/cm.

0.50 g (1.6 mMol) *III* wurden mit etwa 50 ccm *feuchtem Aceton* auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde *IV* quantitativ erhalten. Es ist ein farbloses Pulver, das in Methanol, Äthanol, Aceton und Dioxan gut, in Chloroform, Benzol, Äther nur in der Siedehitze löslich und in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich war. Schmp. 143–144°.

$C_4H_5F_3N_2O_3S$  (218.2) Ber. C 22.02 H 2.29 N 12.83  $CH_3O$  14.21

Gef. C 22.45, 22.39 H 2.22, 2.22 N 12.50  $CH_3O$  14.7

Im quantitativ durchgeführten Versuch ergaben 120 mg *III* bei der Hydrolyse 79.6 mg *IV* (96% d. Th.). IR-Spektrum: 3290 (st), 3255 (st), 3210 (st), 3120 (m sh), 3035 (m), 2960 (m), 2920 (m), 2850 (m), 2700 (s), 1759 (st), 1697 (m), 1680 (st), 1537 (st br), 1455 (m), 1443 (m), 1415 (mst), 1409 (mst), 1300 (m), 1276 (st), 1189 (st), 1156 (st), 1130 (sst), 1108 (st), 1022 (m), 1018 (m), 1004 (s), 970 (s), 870 (m), 794 (s), 778 (m), 760 (m), 730 (mst), 689 (m), 609 (s), 561 (s), 535 (ss), 470 (m), 430 (mst), 418 (mst)/cm.

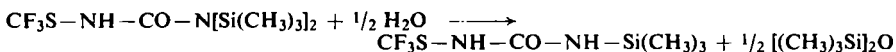
4. *N-Trifluormethylsulfenyl-N',N'-bis-trimethylsilyl-harnstoff (V)* und *N-Trifluormethylsulfenyl-N'-trimethylsilyl-harnstoff (VI)*: 1.40 g (9.8 mMol)  $CF_3SNCO$  wurden mit 1.50 g (9.3 mMol)  $[(CH_3)_3Si]_2NH$  unter Ausschluß von Feuchtigkeit in ein auf –190° gekühltes Bombenrohr einkondensiert, das abgeschmolzen wurde. Beim Anwärmen auf 20° trat Reaktion ein. Das Bombenrohr wurde unter Luftausschluß i. Vak. geöffnet und der *geringe* Überschuß an  $CF_3SNCO$  abdestilliert. Es blieb eine farblose, ölige Flüssigkeit zurück, die in flüssiger Luft glasartig erstarrte und außerordentlich hydrolyseempfindlich war (*V*). Schon mit feuchter

Luft reagierte V zu  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  (identifiziert durch das IR-Spektrum) und VI, Schmp. 89°.

V:  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{OSSi}_2$  (304.6) Ber. S 10.53 N 9.20 Gef. S 11.03 N 9.2

VI:  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{OSSi}$  (232.4) Ber. C 25.86 H 4.74 N 12.05 Gef. C 25.49 H 4.52 N 11.60

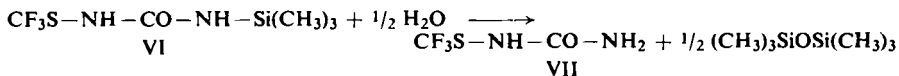
Bei der quantitativen Verfolgung der Hydrolyse ergaben 227.3 mg (0.748 mMol) V 171.0 mg (0.738 mMol) VI (99 % d. Th.) und 62.3 mg (0.384 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  (101 % d. Th.). Die Berechnungen erfolgten nach



Feuchte Lösungsmittel, wie am Beispiel von wasserhaltigem Aceton gezeigt werden konnte, hydrolysieren VI quantitativ zu  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  und Trifluormethylsulfenyl-harnstoff (VII), Schmp. 104° (Lit.<sup>1)</sup>: 104°). Ferner stimmte das IR-Spektrum überein mit dem aus  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  und  $\text{NH}_3$  dargestellten Präparat<sup>1)</sup>.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$  (160.1) Ber. C 15.00 H 1.89 N 17.59 Gef. C 15.24 H 1.98 N 16.9

92.2 mg (0.397 mMol) VI ergaben bei der Hydrolyse 62.4 mg (0.390 mMol) VII (98 % d. Th.) und 32.8 mg (0.202 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  (103 % d. Th.). Die erhaltenen Mengen entsprechen folgender Hydrolysegleichung:



IR- und NMR-Spektrum von V: 3395 (m), 3270 (s br), 2960 (m), 2900 (s), 1705 (s sh), 1660 (st), 1631 (s), 1433 (st), 1265 (m), 1253 (st), 1198 (st), 1168 (st), 1135 (st), 1116 (st), 1038 (m), 969 (m), 846 (sst), 782 (m), 751 (m), 731 (m), 692 (m br), 608 (m br), 496 (s), 465 (m), 455 (m)/cm. NMR:  $\delta\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + 0.242$  und  $+ 0.325$  ppm (gegen  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  als inneren Standard).

IR-Spektrum von VI: 3350 (s), 3338 (mst), 3235 (mst br), 2963 (s), 2905 (s), 1658 (st), 1505 (s sh), 1495 (mst), 1477 (mst), 1435 (m), 1406 (s), 1264 (mst), 1252 (st), 1245 (mst), 1204 (mst), 1160 (m sh), 1134 (st), 1112 (st), 1057 (mst), 1017 (s), 842 (st), 780 (m), 751 (m), 732 (mst), 705 (m), 693 (m), 673 (mst), 620 (s), 559 (s), 534 (s), 465 (m), 417 (mst)/cm.