

Alois Haas und Peter Schott

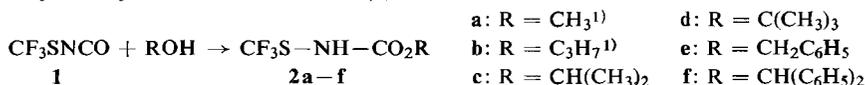
Beiträge zur Chemie des Trifluormethylsulfenyl-isocyanats und Bis-trifluormethylsulfenyl-uretidindions

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 4. Mai 1966)

CF₃SNCO wird mit Isopropylalkohol, tert.-Butylalkohol, Benzylalkohol und Benzhydrol zu den Carbamidsäureestern **2** umgesetzt, deren biologische Wirksamkeit getestet wird. Methanol und Benzylalkohol reagieren mit Bis-trifluormethylsulfenyl-uretidindion (**4**) unter Ringaufspaltung zu **9** bzw. **8**. Mit Schwefelwasserstoff entsteht CF₃S—NH—CO—NH—SCF₃ und Kohlenoxysulfid. Ammoniak bzw. Chlorwasserstoff liefern CF₃SNH₂ bzw. CF₃SCl und Biuret (**6**) bzw. Allophansäurechlorid (**5**). Die IR-Absorptionsbanden und ¹⁹F-NMR-Daten der neuen Verbindungen werden angegeben.

Trifluormethylsulfenyl-isocyanat (**1**) reagiert mit aliphatischen und primären und sekundären aromatischen Alkoholen genau wie gewöhnliche Isocyanate zu Trifluormethylsulfenyl-carbamidsäureestern (**2**).



Von den bisher dargestellten Estern ist nur der des Propanols flüssig, alle anderen sind farblose, schön kristalline, flüchtige Substanzen, die bei Raumtemperatur beständig sind. Ihre Konstitution ist durch IR-Spektren und Messung der ¹⁹F-NMR-Resonanz gesichert. Die NMR-Spektren zeigen eine scharfe Absorption zwischen 53.80 und 55.17 ppm (gegen CCl₃F als inneren Standard). Diese Werte stimmen gut mit den bereits früher für CF₃SN-Derivate angegebenen Werten^{2,3)} überein. In den IR-Spektren treten die für einen CF₃S—NH—CO-Rest zu erwartenden Gruppenfrequenzen auf¹⁾.

Nachdem Kühle, Klauke und Grewe⁴⁾ gezeigt haben, daß fluorhaltige Trihalogenmethylthio-Verbindungen fungizide Eigenschaften haben, wurden die Verbindungen **2a**, **c—e** und **3a**, **b** als repräsentative Vertreter dieser Verbindungsklasse auf ihre biologische Wirksamkeit^{*)} getestet. Diese Verbindungen haben ein breites biocides Wirkungsspektrum; eine praktische Anwendung kommt allerdings wegen der starken pflanzenschädigenden Nebenwirkungen nicht in Frage. So haben alle Verbindungen eine mittlere bis gute Wirkung gegen Bodenschimmelpilze, darüber hinaus hemmen **3a** und **2c—e** das Wachstum von Schimmelpilzen, Hefen und einigen Bakterien. Die Verbindungen **2c**, **e** und **3b** besitzen eine gute nematocide Wirkung

*) Den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, sei auch an dieser Stelle für die biologische Prüfung der von uns hergestellten Verbindungen gedankt.

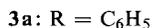
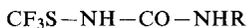
1) A. Haas, Chem. Ber. **97**, 2189 (1964).

2) H. J. Emeléus und A. Haas, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1272.

3) Theses A. Haas, Univ. Cambridge (England) 1962.

4) E. Kühle, E. Klauke und F. Grewe, Angew. Chem. **76**, 807 (1964).

bei *Meloidogyne spec.*, während die Verbindungen **2a** und **c** im Labortest auch eine gute Nagegierabschreckwirkung entfalten.



Über das chemische Verhalten des Bis-trifluormethylsulfonyl-uretidindions (**4**) ist bisher nur bekannt, daß es mit Wasser nach (1) zu *N,N'*-Bis-trifluormethylsulfonyl-harnstoff und CO_2 reagiert⁵⁾. Umsetzungen von **4** mit Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Ammoniak, Benzylalkohol und Methanol zeigen, daß nur H_2S sich dem Wasser analog verhält. Es liefert nach (2) ebenfalls den symm. disubstituierten Harnstoff und Kohlenoxysulfid.

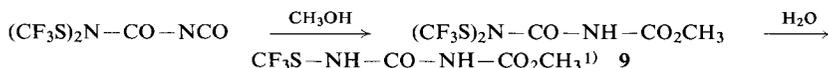
CF_3SN -Verbindungen setzen sich mit HCl unter Spaltung der $\text{S}-\text{N}$ -Bindung um, wobei das elektronegative Chlor zum elektropositiveren Schwefel und das elektropositive Proton zum elektronegativeren Stickstoff wandert gemäß:



Somit könnte die Reaktion von **4** mit HCl zur Synthese der Stammverbindung der Uretidindione führen. Der Vierring bleibt jedoch nicht erhalten, sondern HCl wird weiter zum Allophansäurechlorid (**5**) addiert. Diese Beobachtungen stellen jedoch in Frage, ob die Spaltung der $\text{S}-\text{N}$ -Bindung unter Beibehaltung des Ringes den ersten Reaktionsschnitt (**3a**) darstellt. Vermutlich erfolgt primär die Ringaufspaltung und erst sekundär entsteht CF_3SCl (**3b**).

Mit Ammoniak setzt sich **4** zu CF_3SNH_2 und Biuret (**6**) um (**4**). Auch hier können grundsätzlich analog (**3a**) und (**3b**) zwei Mechanismen (**4a**) und (**4b**) diskutiert werden.

Eindeutig verlaufen die Umsetzungen mit Alkoholen. Hierbei erfolgt mit Sicherheit primär Ringaufspaltung und erst die nachfolgende Alkohololyse oder Hydrolyse führt zu den Endprodukten $\text{CF}_3\text{S}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{R}$. Während der Reaktion von **4** mit Benzylalkohol konnte das Auftreten von **7** durch das ^{19}F -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Frisch angesetzte Proben zeigten zwei Absorptionen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 51.38$ und 50.49 ppm (gegen CCl_3F als inneren Standard), die den zu erwartenden Signalen für zwei verschieden gebundene CF_3S -Gruppen entsprechen. Ferner ergab die quantitative Verfolgung der Reaktion eine stöchiometrische Addition von Benzylalkohol an **4**, wobei eine niedrigschmelzende, wachsartige Verbindung entstand, die rasch zu **8** hydrolysierte. Bei der Reaktion mit Methanol konnte eine solche Zwischenverbindung nicht nachgewiesen werden. Es erfolgt sofort Alkohololyse zu CF_3SOCH_3 ⁶⁾ und **9**. Von den beiden dafür möglichen Strukturen **9** und **9a** konnte die Formel **9** durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren sowie der chemischen und physikalischen Eigenschaften mit der nach

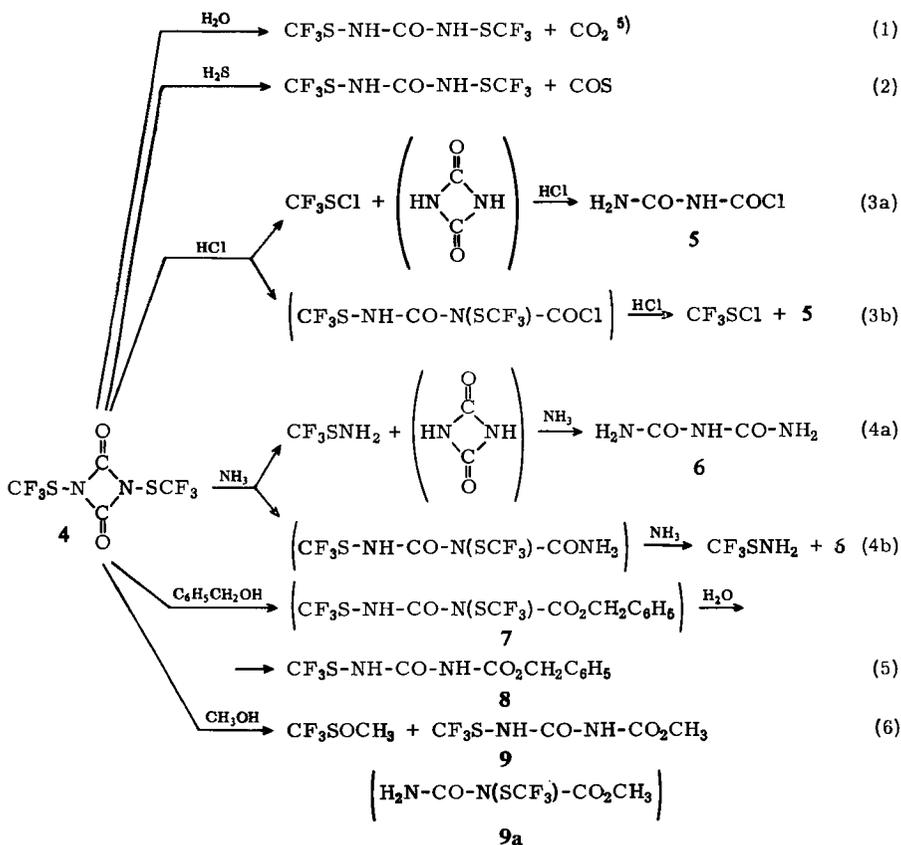


eindeutig synthetisierten Verbindung sichergestellt werden.

Die durchgeführten Umsetzungen zeigen, daß sich **4** genau wie gewöhnliche Uretidindione verhält.

⁵⁾ A. Haas, Chem. Ber. **98**, 111 (1965).

⁶⁾ S. Andreades, Amer. Pat. 3081350, C. A. **59**, 5024 (1963).



Herrn Professor Dr. O. Glemser möchten wir für seine Unterstützung herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung, den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren fester Substanzen wurden als Nujol- bzw. Hostafionölpasten mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen. Die Identifizierung gasförmiger Produkte erfolgte in einer 8-cm-Gasküvette mit einem Perkin-Elmer-Infracord-137-Spektrophotometer im NaCl-Bereich.

^{19}F -Kernresonanzaufnahmen wurden mit Hilfe eines Varian-A-60 High Resolution Spektrometers angefertigt. Die chemischen Verschiebungen (ppm) sind an 15–20-proz. Lösungen in Aceton gegen CCl_3F als inneren Standard gemessen.

1. *Trifluormethylsulfenyl-carbaminsäureester* (2): Zur Darstellung aus CF_3SNCO (1) und Alkoholen wurden stöchiometrische Mengen 1 und Alkohol in ein mit flüssiger Luft gekühltes Bombenrohr einkondensiert, das abgeschmolzen wurde. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur trat Reaktion ein, und der gebildete Ester (2) schied sich in farblosen Kristallen ab. Zur Erreichung quantitativer Umsätze wurde ein zwei- bis dreifacher Überschuss an 1 eingesetzt, der

nach beendeter Reaktion leicht i. Vak. entfernt werden konnte. Die Ester des Isopropylalkohols (**2c**), tert.-Butylalkohols (**2d**) und Benzylalkohols (**2e**) wurden durch Sublimation i. Vak. gereinigt, während der des Benzhydrols (**2f**) aus Chloroform umkristallisiert wurde. (Tab.).

Ausbeuten, Analysen, Schmp. und chemische Verschiebungen der
dargestellten Ester **2a–f**

Trifluormethylsulfenyl-carbaminsäure	g Alkohol (mMol)	g CF ₃ SNCO (l) (mMol)	% Ausb. (g) Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			δ CF ₃ S (ppm)
					C	H	N	
-isopropylester (2c)	0.6 (3.0)	1.45 (10.1)	69 (1.4) 46.5°	C ₅ H ₉ F ₃ NO ₂ S (203.2)	Ber. 29.55 Gef. 29.43	3.94 4.02	6.89 6.90	53.24
-tert.-butylester (2d)	1.85 (8.5)	4.0 (27.9)	81 (4.4) 38.5°	C ₆ H ₁₀ F ₃ NO ₂ S (217.3)	Ber. 33.20 Gef. 33.18	4.62 4.59	6.44 6.22	53.40
-benzylester (2e)	1.08 (4.2)	1.43 (10.0)	86 (2.16) 76°	C ₉ H ₉ F ₃ NO ₂ S (251.1)	Ber. 43.10 Gef. 43.09	3.19 3.32	5.57 5.40	55.17
-benzhydrylester (2f)	2.63 (8.1)	2.3 (16.1)	85 (3.95) 88°	C ₁₅ H ₁₅ F ₃ NO ₂ S (327.2)	Ber. 55.15 Gef. 55.35	3.67 3.73	4.28 4.29	53.86
-methylester ¹⁾ (2a)								53.80
-propylester ¹⁾ (2b)								54.20

IR-Spektren

CF₃S–NH–CO–OCH(CH₃)₂ (**2c**): 3425 (s), 3260 (st, br), 2985 (st), 2935 (s), 2875 (s), 2170 (s), 1715 (sst, br), 1464 (st), 1435 (st, br), 1384 (st), 1372 (st), 1334 (ss), 1250 (st), 1170 (st), 1120 (sst, br), 1105 (st), 1069 (m), 964 (s, br), 931 (s), 893 (mst), 798 (mst), 773 (s), 750 (m), 716 (m), 656 (m, br), 595 (s), 558 (s), 532 (s), 480 (s), 462 (m), 412 (m)/cm.

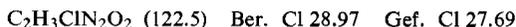
CF₃S–NH–CO–OC(CH₃)₃ (**2d**): 3425 (m), 3275 (st, br), 2980 (st), 2930 (m), 1725 (sst, br), 1478 (mst), 1430 (st, br), 1412 (st), 1396 (st), 1372 (st), 1337 (st, br), 1258 (mst), 1147 (sst), 1112 (sst), 1060 (mst), 1027 (m), 926 (s), 906 (m), 832 (m), 784 (m), 770 (mst), 749 (mst, br), 616 (s), 560 (s), 508 (m), 460 (m), 435 (m)/cm.

CF₃S–NH–CO–OCH₂C₆H₅ (**2e**): 3240 (st), 3035 (s), 2950 (st), 2920 (st), 2865 (sh), 2850 (st), 1707 (st, br), 1676 (m), 1491 (s), 1463 (st), 1447 (st), 1371 (m), 1361 (m), 1240 (mst, br), 1211 (m), 1175 (m), 1164 (mst), 1117 (st), 1069 (s), 1022 (ss), 1012 (ss), 866 (m), 830 (s), 749 (mst), 710 (m), 688 (mst), 597 (m, br), 577 (s), 514 (s), 477 (s)/cm.

CF₃S–NH–CO–OCH(C₆H₅)₂ (**2f**): 3230 (m), 1732 (m), 1717 (st), 1596 (ss), 1582 (s), 1490 (m), 1441 (st, br), 1302 (m), 1270 (m), 1227 (st), 1191 (m), 1182 (m), 1164 (m), 1145 (m), 1121 (st), 1080 (m), 1070 (m), 1022 (s), 997 (s), 975 (s), 887 (m), 862 (ss), 771 (s), 755 (m), 738 (mst), 717 (m), 696 (mst), 689 (m), 643 (m), 612 (m), 595 (mst), 555 (s), 462 (m)/cm.

Umsetzungen von Bis-trifluormethylsulfenyl-uretindion (**4**)

a) Mit Chlorwasserstoff: Zu 500.8 mg (1.75 mMol) **4** wurden 934.3 mg (25.6 mMol) Chlorwasserstoff kondensiert und das Bombenrohr i. Vak. abgeschmolzen. Bei 20° entstand zunächst eine klare Lösung, die sich allmählich gelb färbte. Gleichzeitig schied sich ein farbloser Festkörper aus. Nach etwa 7 Tagen wurde das Reaktionsrohr unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. geöffnet, und die flüchtigen Bestandteile wurden vorsichtig abdestilliert. Der farblose, kristalline Rückstand wog 195.8 mg (91.3%) und bestand aus *Allophansäurechlorid* (**5**).

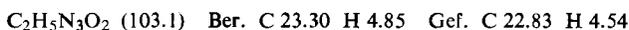


Die flüchtigen Bestandteile setzten sich aus CF₃SCI (identifiziert durch das IR-Spektrum) und überschüss. Chlorwasserstoff zusammen. Gesamtauswaage: 1242.5 mg (103.5%). Die Berechnung des Umsatzes erfolgte nach:



In einem getrennten Versuch setzten wir 573.8 mg (2.00 mMol) **4** mit 1296 mg *HCl* unter obigen Bedingungen um. Die ermittelten Mengen betragen: Rückstand: 259.0 mg (105.4%), flüchtige Stoffe: 1610 mg (94.6%).

b) Mit *Ammoniak*: 530.7 mg (1.86 mMol) **4** wurden mit 115.8 mg (6.8 mMol) *Ammoniak* im Bombenrohr bei 20° umgesetzt. Zunächst löste sich **4** vollständig auf und nach einiger Zeit schied sich eine farblose Verbindung aus. Nach etwa 24 Stdn. wurde das Reaktionsgefäß geöffnet und die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abdestilliert. Der aceton- und wasserlösliche Rückstand wog 183.8 mg und entwickelte beim Erwärmen mit NaOH *Ammoniak*. Das IR-Spektrum stimmte überein mit dem von präparativ dargestelltem *Biuret* (**6**).



Die flüchtigen Anteile bestanden aus CF_3SNH_2 (identifiziert durch das IR-Spektrum) und überschüssigem *Ammoniak* mit einem Gesamtgewicht von 462.4 mg.

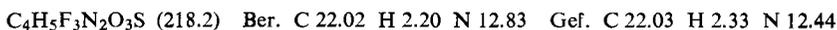
Für die nach



ablaufende Reaktion wurden folgende Werte errechnet: *Biuret*: 191.1 mg, flüchtige Bestandteile: 455.3 mg.

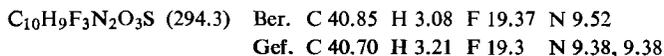
c) Mit *Schwefelwasserstoff*: 510.4 mg (1.78 mMol) **4** wurden mit 2.02 g H_2S wie bereits beschrieben⁷⁾ umgesetzt. Es entstanden 425 mg (91 %) einer farblosen kristallinen Verbindung, die als *N,N'*-Bis-trifluormethylsulfenyl-harnstoff²⁾ identifiziert wurde. Die flüchtigen Produkte enthielten neben unumgesetztem H_2S noch *Kohlenoxysulfid*, das ebenfalls IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

d) Mit *Methanol*: 0.5 g **4** wurden mit 2 ccm *Methanol* in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 3 Stdn. bei 60° umgesetzt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abdestilliert. Sie bestanden aus *Methanol* und CF_3SOCH_3 . Das IR-Spektrum von CF_3SOCH_3 stimmte überein mit dem der von *Andreades*⁶⁾ aus *Methanol* und CF_3SCl in Gegenwart von *Pyridin* dargestellten Verbindung. Der Rückstand bestand aus *N-Trifluormethylsulfenyl-N'-methoxycarbonyl-harnstoff* (**9**).



NMR: $\delta = 52.99$ ppm für CF_3SOCH_3 und $\delta = 52.60$ ppm für **9** (gegen CCl_3F als inneren Standard, 15-proz. Lösung in *Aceton*).

e) Mit *Benzylalkohol*: 500 mg (1.75 mMol) **4** wurden mit 1.60 g *Benzylalkohol* umgesetzt und nach 2 Stdn. wurde überschüss. *Benzylalkohol* i. Vak. (Quecksilberpumpe) unter gelindem Erwärmen abdestilliert. Es blieb eine wasserklare ölige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten wachsartig erstarrte. Auswaage: 670.0 mg. Dies entspricht einer 99-proz. stöchiometrischen Addition des *Benzylalkohols* an **4**. An feuchter Luft erfolgt rasch Hydrolyse zu einer farblosen Verbindung, die aus CCl_4 in langen, seidenglänzenden Nadeln ausfällt: *N-Trifluormethylsulfenyl-N'-benzylloxycarbonyl-harnstoff* (**8**). Schmp. 141°.



IR: 3420 (s), 3320 (st), 3250 (st), 3220 (sh), 3060 (s), 3030 (s), 2940 (s), 2880 (s), 1728 (st), 1702 (sst), 1679 (mst), 1505 (sh), 1497 (mst), 1434 (st), 1416 (st), 1369 (m), 1251 (st), 1227 (m), 1212 (s), 1179 (s), 1165 (mst), 1130 (sh), 1120 (st), 1112 (st), 992 (ss), 951 (s), 915 (s), 885 (s), 846 (ss), 838 (ss), 768 (m), 756 (s), 742 (mst), 720 (s), 694 (mst), 676 (mst), 574 (m), 560 (s), 504 (m), 472 (m), 439 (s)/cm.

¹⁹F-NMR (*Aceton*): $\delta = 54.2$ ppm (bez. auf CCl_3F als inneren Standard). [184/66]

⁷⁾ vgl. l. c. 5).