

Herbert W. Roesky und Horst-H. Giere

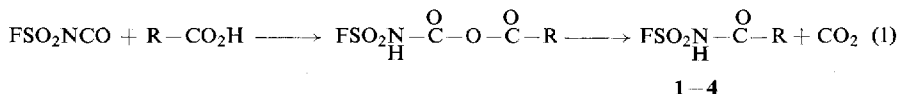
Synthese neuer Fluorsulfonylverbindungen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 27. Mai 1969)

Fluorsulfonylisocyanat reagiert mit Säuren des Typs $R-CO_2H$ ($R = CH_3, CH_2Cl, CHCl_2$ und CCl_3) unter Decarboxylierung zu den *N*-Fluorsulfonyl-carbonsäureamiden **1–4**. Mit PCl_5 setzen sich diese Verbindungen unter HCl - und $POCl_3$ -Abspaltung zu den *N*-Fluorsulfonyl-acetimidsäurechloriden **5–8** um. Das Chlor in Verbindung **5** kann durch $OCH_3, OC_2H_5, NHCH_3, NHC_2H_5, N(C_2H_5)_2$ und NH_2 substituiert werden (**9–14**). Die Synthese zweier neuer isomerer Amine (**16** und **18**) wird beschrieben. Die IR-, ^{19}F - und 1H -NMR-Daten dieser Verbindungen sind beigefügt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen am Fluorsulfonylisocyanat interessierten uns Umsetzungen mit Verbindungen, die ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthalten, wie z. B. Carbonsäuren des Typs $RCO_2H^2)$. Das Proton der Carbonsäure lagert sich bei diesen Reaktionen an den Stickstoff, der Carbonsäurerest an die Carbonylgruppe von FSO_2NCO an. Das primäre Addukt setzt sich sofort unter Abspaltung von CO_2 zu den *N*-Fluorsulfonyl-carbonsäureamiden **1–4** um:



Tab. 1. *N*-Fluorsulfonyl-carbonsäureamide

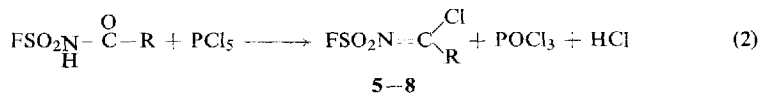
	R	% Ausb.	Schmp. (Sdp./Torr)
1	CH ₃	94	116–117°
2	CH ₂ Cl	84	81–82°
3	CHCl ₂	50	(70–71°/0.01)
4	CCl ₃	21	90–91°

Die Umsetzungen entsprechend (1) gelingen um so besser, je weniger elektronenziehend der Rest R der Carbonsäure ist. **1** und **2** bilden sich in exothermer Reaktion, **3** und **4** erfordern 20–40stdg. Erhitzen auf 80–100°. Die Verbindungen **1**, **2** und **4** sind farblose Festkörper, die sich durch Vak.-Sublimation reinigen lassen, während **3** unzersetzt i. Vak. destillierbar ist.

¹⁾ Schwefel-Stickstoffverbindungen, 22. Mittel.; 21. Mittel.: *H. W. Roesky, Z. anorg. allg. Chem.* **367**, 151 (1969).

²⁾ *R. Graf, Angew. Chem.* **80**, 179 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 172 (1968).

Die *N*-Fluorsulfonyl-carbonsäureamide **1–4** lassen sich mit PCl_5 in CCl_4 zu den *N*-Fluorsulfonyl-carbimidsäurechloriden **5–8** umsetzen:

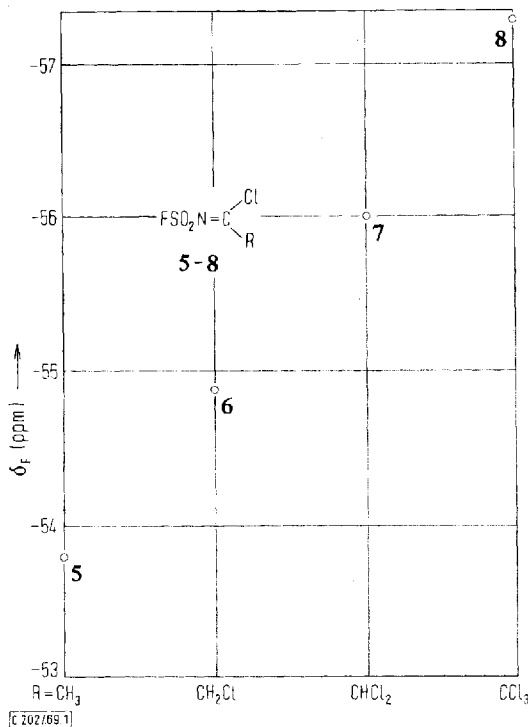


Tab. 2. *N*-Fluorsulfonyl-carbimidsäurechloride

	R	% Ausb.	Sdp./Torr	n_D^{20}
5	CH_3	69	48°/10	1.4300
6	CH_2Cl	68	74.5°/10	1.4639
7	CHCl_2	43	21.5°/0.01	1.4710
8	CCl_3	50	20°/0.01	1.4799

Die Verbindungen **5–8** sind unangenehm riechende, wasserklare Flüssigkeiten, die mit Wasser, Alkoholen und Aminen sehr heftig reagieren.

In der Abbild. werden die ^{19}F -NMR-Werte von **5–8** miteinander verglichen. Mit zunehmendem Chlorierungsgrad im Carbimidsäurerest R verschiebt sich δ_{F} nach niedrigeren Feldstärken.



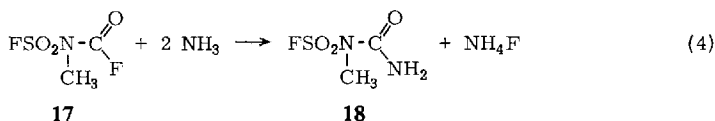
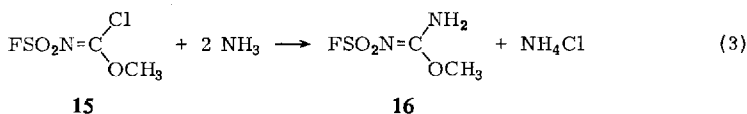
Chemische Verschiebung δ_{F} der Verbindungen **5–8** in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad

Das Chloratom in Verbindung **5** kann durch OCH_3 , OC_2H_5 , NHCH_3 , NHC_2H_5 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und NH_2 substituiert werden (Tab. 3). Die Versuche werden bei -70° in Äther ausgeführt, dabei tritt keine Spaltung der S—F-Bindung ein.

Tab. 3. *N*-Fluorsulfonyl-acetimidsäure-Derivate $\text{FSO}_2\text{N}=\text{C} \begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

	X	% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)
9	OCH_3	43	22—23°/0.01
10	OC_2H_5	30	28°/0.01
11	NHCH_3	34	(62—63°)
12	NHC_2H_5	64	(65—66°)
13	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	46	156°/0.01
14	NH_2	47	(122°)

Zwei neue isomere Amine (**16** und **18**) konnten bei der Umsetzung von **15**³⁾ und **17**⁴⁾ mit Ammoniak bei -70° in Äther dargestellt werden:



Auch in diesen Verbindungen erwies sich die S—F-Bindung des Fluorsulfonyl-Restes bei tiefen Temperaturen (-70°) als sehr stabil gegenüber dem nucleophilen Angriff des Ammoniaks.

Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danken wir für seine stete Förderung. Chlorsulfonylisocyanat wurde uns dankenswerterweise von den *Farbwerken Hoechst* zur Verfügung gestellt. Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* sind wir für die Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die meisten Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian Gerät A 56/60 gemessen, wenn nicht anders angegeben in Substanz, äußerer Standard CFCl_3 und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Die IR-Spektren nahmen wir mit einem Leitz-Spektrographen auf, Flüssigkeiten in kapillarer Schicht, Festsubstanzen als KBr-Preßlinge oder mit Nujol als Einbettungsmittel zwischen KBr-Platten.

Fluorsulfonylisocyanat wurde nach Literaturangaben hergestellt⁵⁾.

N-Fluorsulfonyl-essigsäureamid (**1**): In einem 500-ccm-Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 125.0 g FSO_2NCO vorgelegt. Dazu läßt man langsam

³⁾ H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **81**, 119 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 136 (1969).

⁴⁾ H. W. Roesky, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **5**, 173 (1969).

⁵⁾ H. W. Roesky und A. Hoff, *Chem. Ber.* **101**, 162 (1968).

unter Erwärmen auf 40° 60.0 g CH_3CO_2H tropfen. Der sich bildende Festkörper wird bei 80°/0.01 Torr sublimiert. Schmp. 116–117°, Ausb. 130.0 g (92%).

$C_2H_4FNO_3S$ (141.1) Ber. C 17.02 H 2.84 F 13.45 N 9.96 S 22.70
Gef. C 16.9 H 2.9 F 13.4 N 9.9 S 22.7

IR: \approx 3090 m, 2940 s, 2860 s, 1723 sst, 1490 sst, 1414 st, 1250 m, 1194 sst, 1040 s, 1004 st, 957 st, 900 st, 795 sst, 712 s, 650 m, 599 m, 545 sst, 525 m, 479/cm m.

NMR (CD_3CN): δ_F –51.4, δ_{CH_3} –2.12, δ_{NH} –10.19 ppm.

N-Fluorsulfonyl-chloressigsäureamid (2) wird entsprechend 1 hergestellt. Schmp. 81–82°, Ausb. 125.5 g (84%).

$C_2H_3ClFNO_3S$ (175.5) Ber. C 13.68 H 1.71 Cl 20.20 F 10.82 N 7.97 S 18.23
Gef. C 13.7 H 1.6 Cl 20.5 F 10.7 N 8.1 S 18.1

IR: \approx 3200 st, 1743 sst, 1485 sst, 1414 sst, 1232 sst, 1118 sst, 960 m, 930 m, 900 st, 818 sst, 788 m, 612 s, 554 sst, 478/cm s.

NMR (CH_3CN): δ_F –52.4, δ_{CH_2} –4.30, δ_{NH} –10.6 ppm.

N-Fluorsulfonyl-dichloressigsäureamid (3): 125.0 g FSO_2NCO werden 20 Stdn. mit 128.0 g $CHCl_2CO_2H$ im Rundkolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem $CaCl_2$ -Rohr auf 70° erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt wird i. Vak. fraktioniert destilliert. Sdp._{0.01} 70–71°, Ausb. 105.6 g (50%).

$C_2H_2Cl_2FNO_3S$ (210.1) Ber. C 11.42 H 0.96 Cl 33.80 N 6.67
Gef. C 11.5 H 1.0 Cl 34.0 N 6.5

IR: \approx 3220 st, 3000 s, 1750 sst, 1400 st, 1222 sst, 1168 s, 1108 s, 952 s, 902 st, 812 sst, 560 m, 530 s, 505 m, 480/cm s.

NMR (30°): δ_F –54.9, δ_{CH} –6.46, δ_{NH} –10.13 ppm.

N-Fluorsulfonyl-trichloressigsäureamid (4): 125.0 g FSO_2NCO werden 40 Stdn. mit 163.4 g CCl_3CO_2H im Rundkolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem $CaCl_2$ -Rohr auf 80° erhitzt. Der dickflüssige Rückstand wird in einer kombinierten Sublimations-Destillationsapparatur aufgetrennt. Bei 80–90°/0.01 Torr sublimiert 4. Schmp. 90–91°, Ausb. 51.0 g (21%).

$C_2HCl_3FNO_3S$ (244.5) Ber. C 9.85 H 0.41 Cl 43.50 F 7.77 N 5.73 S 13.09
Gef. C 10.0 H 0.4 Cl 44.0 F 7.7 N 5.5 S 12.9

IR: \approx 3220 m, 1755 sst, 1485 sst, 1421 st, 1241 st, 1172 st, 912 st, 848 sst, 829 st, 813 st, 755 s, 679 st, 564 st, 527 s, 586/cm s.

NMR (CH_3CN): δ_F –53.3, δ_{NH} –11.42 ppm.

Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Verbindungen 5–8: In einem 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler werden äquimolare Mengen an PCl_5 mit 1–4 in 200 ccm CCl_4 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach wird das $POCl_3$ und das CCl_4 abgesaugt und der Rückstand i. Vak. destilliert.

N-Fluorsulfonyl-acetimidssäurechlorid (5): Sdp.₁₀ 48°, Ausb. 140.0 g (70%).

$C_2H_3ClFNO_2S$ (159.5) Ber. C 15.05 H 1.88 Cl 22.25 F 11.90 N 8.80 S 20.10
Gef. C 14.9 H 1.7 Cl 22.4 F 11.7 N 8.6 S 20.1

IR: 2946 s, 1656 sst, 1430 sst, 1377 m, 1214 sst, 1138 st, 1030 m, 830 sst, 794 st, 710 s, 606 sst, 575 m, 504 s, 489 s, 440/cm s.

NMR: δ_F –53.8, δ_{CH_3} –2.73 ppm.

N-Fluorsulfonyl-chloracetimidssäurechlorid (6): Sdp.₁₀ 74.5°, Ausb. 25.0 g (68%).

$C_2H_2Cl_2FNO_2S$ (194.0) Ber. C 12.36 H 1.03 Cl 36.60 F 9.80 N 7.22 S 16.51
Gef. C 12.6 H 1.1 Cl 36.7 F 10.0 N 7.3 S 16.4

IR: 2950 s, 1639 sst, 1422 sst, 12313 sst, 1092 m, 1036 m, 877 m, 820 st, 779 m, 746 s, 654 m, 607 s, 583 s, 532 s, 499 s, 443/cm s.

NMR: $\delta_F - 54.9$, $\delta_{CH_2} - 4.77$ ppm.

N-Fluorsulfonyl-dichloracetimidssäurechlorid (7): Sdp_{0,01} 21.5°, Ausb. 75.6 g (43%).

C₂HCl₃FNO₂S (228.4) Ber. C 10.51 H 0.44 Cl 47.10 F 8.33 N 6.13 S 14.02

Gef. C 10.5 H 0.4 Cl 46.8 F 8.1 N 6.1 S 14.0

IR: 3050 s, 1639 sst, 1439 sst, 1220 sst, 1120 m, 1060 s, 864 st, 827 st, 780 st, 721 s, 675 s, 616 s, 544 m, 488/cm s.

NMR: $\delta_F - 56.0$, $\delta_{CH} - 6.59$ ppm.

N-Fluorsulfonyl-trichloracetimidssäurechlorid (8): Sdp_{0,01} 20°, Ausb. 27.5 g (50%).

C₂Cl₄FNO₂S (262.8) Ber. C 9.15 Cl 54.0 F 7.23 N 5.33 S 12.20

Gef. C 9.3 Cl 53.8 F 7.1 N 5.3 S 12.1

IR: 1708 s, 1658 sst, 1451 sst, 1229 sst, 1076 m, 896 st, 638 st, 803 sst, 790 sst, 708 m, 639 s, 614 m, 549 st, 525 s, 429/cm s.

NMR: $\delta_F - 57.3$ ppm.

N-Fluorsulfonyl-acetimidssäure-methylester (9) und *N*-Fluorsulfonyl-acetimidssäure-äthylester (10): In einen 1-*l*-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 0.3 Mol **5** in 700 ccm Äther und 0.3 Mol *N*(C₂H₅)₃ als HCl-Fänger gegeben. Bei -80° läßt man die entsprechenden *Alkohole* langsam unter kräftigem Rühren zutropfen. Danach wird auf Raumtemperatur aufgetaut, das entstandene HCl·N(C₂H₅)₃ abfiltriert und aus dem Filtrat der Äther i. Wasserstrahlvak. abgesaugt. Der Rückstand wird über eine 10 ccm lange Füllkörperkolonne i. Vak. destilliert. Für **9** erhält man: Sdp_{0,01} 22--23°, Ausb. 20.1 g (43%).

C₃H₆FNO₃S (155.1) Ber. C 23.20 H 3.86 F 12.25 N 9.05 S 20.60

Gef. C 23.3 H 3.9 F 12.4 N 9.2 S 20.2

IR: 3050 s, 3000 s, 1615 sst, 1460 st, 1400 sst, 1337 st, 1212 sst, 1054 st, 931 st, 789 sst, 749 st, 630 sst, 590 s, 543/cm m.

NMR: $\delta_F - 51.0$, $\delta_{CH_3} - 3.39$, $\delta_{OCH_3} - 2.47$ ppm.

Für **10** erhält man: Sdp_{0,01} 28°, Ausb. 15.5 g (30%).

C₄H₈FNO₃S (169.1) Ber. C 28.41 H 4.74 F 11.24 N 8.30 S 18.90

Gef. C 28.3 H 4.6 F 11.1 N 8.5 S 19.0

IR: 3020 s, 1610 sst, 1391 sst, 1330 st, 1205 sst, 1048 st, 1003 s, 873 m, 803 st, 775 st, 640 st, 592 s, 541 m, 515/cm s.

NMR: $\delta_F - 51.1$, $\delta_{CH_3} - 2.45$, $\delta_{CH_2} - 4.33$, $\delta_{CH_3-CH_2} - 1.63$ ppm, $|J_{CH_3-CH_2}| = 7.0$ Hz.

Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Verbindungen 11, 12 und 14: In einen 1-*l*-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, T-Verbindungsstück für Stickstoff und aufgesetztem Tieftemperaturkühler (gekühlt mit Methanol/Trockeneis), werden 600 ccm Äther und 0.4 Mol **5** gegeben. Kühler und Kolben werden mit Methanol/Trockeneis auf ca. -70° gekühlt. Aus einer Vorratsbombe läßt man dann 0.8 Mol *Ammoniak* oder die entsprechenden flüchtigen *Amine* über den Kühler einkondensieren. Nach der Reaktion wird auf Raumtemp. erwärmt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und der Äther i. Wasserstrahlvak. abgesaugt. Der zurückbleibende Festkörper wird aus Äther umkristallisiert.

N-Fluorsulfonyl-acetimidssäure-methylamid (11): Schmp. 62--63°, Ausb. 15.6 g (34%).

C₃H₇FN₂O₂S (154.1) Ber. C 23.39 H 4.55 F 12.34 N 18.20 S 20.80

Gef. C 23.4 H 4.4 F 12.3 N 18.1 S 20.8

IR: 3340 m, 2960 s, 1620 st, 1550 m, 1452 s, 1408 m, 1350 st, 1334 st, 1183 sst, 1035 m, 970 m, 862 s, 773 st, 720 st, 638 st, 594 m, 557 m, 534 m, 500/cm m.

NMR (65°): δ_F -51.7, δ_{NH} -7.8, δ_{CH_3} -2.94, δ_{N-CH_3} -2.42 ppm.

N-Fluorsulfonyl-acetimidssäure-äthylamid (12): Schmp. 65–66°, Ausb. 32.4 g (64%).

$C_4H_9FN_2O_2S$ (168.2) Ber. C 28.60 H 5.35 F 11.30 N 16.69 S 19.04

Gef. C 28.5 H 5.2 F 11.6 N 16.7 S 19.0

IR: 3310 st, 2970 s, 1604 sst, 1536 st, 1432 st, 1350 sst, 1330 st, 1170, sst, 1046 st, 922 s, 782 sst, 727 sst, 653 st, 598 s, 546 s, 537 s, 517/cm m.

NMR (CD₃CN): δ_F -51.6, δ_{NH} -7.73, δ_{CH_3} -2.34, δ_{CH_2} -3.33, $\delta_{CH_3-CH_2}$ -1.14 ppm, $|J_{CH_3-CH_2}| = 7.5$ Hz.

N-Fluorsulfonyl-acetimidssäureamid (14): Schmp. 122°, Ausb. 20.0 g (47%).

$C_2H_5FN_2O_2S$ (140.1) Ber. C 17.10 H 3.57 F 13.55 N 20.0 S 22.85

Gef. C 17.3 H 3.6 F 13.6 N 19.9 S 22.7

IR: 3410 sst, 3220 st, 2920 s, 1667 sst, 1550 st, 1471 sst, 1430 m, 1368 sst, 1190 sst, 1030 s, 970 st, 793 sst, 734 st, 685 st, 637 sst, 548 st, 533/cm s.

NMR (CD₃CN): δ_F -50.5, δ_{NH} -7.47, δ_{CH_3} -2.20 ppm.

N-Fluorsulfonyl-acetimidssäure-diäthylamid (13): In einen 1-l-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 600 ccm Äther und 62.8 g **5** gegeben. Man kühlt den Kolben mit Methanol/Trockeneis auf ca. -70° und läßt unter Rühren langsam 60.0 g *NH*(C₂H₅)₂ in die Lösung eintropfen. Sobald das Amin zugetropft ist, wird auf Raumtemp. erwärmt, das entstandene HCl·NH(C₂H₅)₂ abfiltriert, der Äther im Wasserstrahlvak. abgesaugt und der feste Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp._{0.01} 156°, Schmp. 40–41°, Ausb. 35.0 g (46%).

$C_6H_{13}FN_2O_2S$ (196.2) Ber. C 36.80 H 6.64 F 9.70 N 14.29 S 16.30

Gef. C 36.7 H 6.7 F 9.7 N 14.4 S 16.2

IR: 2950 s, 1575 sst, 1460 sst, 1358 sst, 1306 st, 1220 st, 1170 sst, 1130 s, 1080 m, 1028 st, 973 st, 928 m, 845 st, 741 st, 734 sst, 702 sst, 615 sst, 555 m, 536 m, 512 m, 476/cm s.

NMR (40°): δ_F -52.6, δ_{CH_3} -2.57, δ_{CH_2} -3.66, $\delta_{CH_3-CH_2}$ -1.32 ppm, $|J_{CH_3-CH_2}| = 7$ Hz.

N-Fluorsulfonyl-carbimidssäure-methylester-amid (16): 82.5 g **15**³ werden mit 17.0 g Ammoniak entsprechend der allg. Versuchsbeschreibung bei **11** umgesetzt. Der Rückstand wird aus Äther umkristallisiert. Schmp. 72–73°, Ausb. 25.0 g (34%).

$C_2H_5FN_2O_3S$ (156.2) Ber. C 15.40 H 3.21 F 12.15 N 17.95 S 20.50

Gef. C 15.54 H 3.2 F 12.0 N 17.9 S 20.5

IR: 3455 st, 2990 s, 1654 sst, 1560 sst, 1500 st, 1470 s, 1452 s, 1390 sst, 1364 sst, 1220 m, 1178 sst, 1100 sst, 944 s, 825 st, 770 st, 747 m, 681 s, 641 sst, 577 st, 534 m, 498/cm s.

NMR (75°): δ_F -53.0, δ_{NH} -6.14, δ_{CH_3} -3.99 ppm.

N-Fluorsulfonyl-*N*-methyl-harnstoff (18): 58.3 g **17**⁴ werden mit 12.5 g Ammoniak in Äther bei ca. -70° entsprechend der allg. Versuchsbeschreibung bei **11** umgesetzt. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert destilliert. Sdp._{0.01} 39°, Ausb. 35.5 g (63%).

$C_2H_5FN_2O_3S$ (156.2) Ber. C 15.40 H 3.21 F 12.15 N 17.95 S 20.50

Gef. C 15.4 H 3.3 F 11.9 N 17.9 S 20.2

IR: 3460 sst, 3340 sst, 2970 s, 1730 sst, 1603 st, 1430 sst, 1350 st, 1230 st, 1194 st, 1089 st, 931 sst, 790 sst, 722 s, 607 m, 527/cm s.

NMR: δ_F -49.2 q, δ_{NH} -6.85, δ_{CH_3} -3.47 ppm d.

[202/69]