

Rolf Appel und Günter Vollmer

N-Thiocyanato- und *N*-Cyan-Verbindungen des *S,S*-Dimethyl-sulfodiimins¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 31. März 1970)

N-Bromverbindungen des *S,S*-Dimethyl-sulfodiimins reagieren mit KSCN in Acetonitril zu den entsprechenden *N*-Thiocyanatoverbindungen **1** und **2**. *N*-Cyanverbindungen (**3** und **4**) werden aus *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin durch Kondensation mit Chlorcyan dargestellt. Bei der Hydrolyse der *N,N'*-Dicyanverbindung **4** entstehen je nach den Reaktionsbedingungen entweder *N,N'*-Dicarbamoyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**5**) und Dimethylsulfon oder 3-Imino-5-oxo-1,1-dimethyl-4,5-dihydro-3*H*-1,2,4,6-thia(VI)triazin (**6**). Die Eigenschaften der neuen Stoffe werden mitgeteilt.

N-Thiocyanato and *N*-Cyano Derivatives of *S,S*-Dimethylsulfodiimine¹⁾

N-Thiocyanato compounds **1** and **2** of *S,S*-dimethylsulfodiimine are formed by reaction of the corresponding *N*-bromo compounds with KSCN. The *N*-cyano compounds (**3** and **4**) are generated by condensation of *S,S*-dimethylsulfodiimine with cyanogenchloride. According to the reaction conditions *N,N'*-dicyanosulfodiimine (**4**) hydrolyzes in two ways to give *N,N'*-dicarbamoyl-*S,S*-dimethylsulfodiimine (**5**) and dimethylsulfone or 3-imino-5-oxo-1,1-dimethyl-4,5-dihydro-3*H*-1,2,4,6-thia(VI)triazine (**6**). The properties of the new compounds are reported.

N-Halogenverbindungen der *S,S*-Dialkyl-sulfodiimine sind auf Grund ihrer Fähigkeit, die Halogenatome gegen nucleophile Verbindungen der Elemente Phosphor^{2,3)}, Arsen⁴⁾, Schwefel⁵⁾, Selen und Tellur⁶⁾ austauschen zu können, wichtige Schlüsselsubstanzen für die Synthese *N*-substituierter Sulfodiimine. Von Nachteil beim Arbeiten mit diesen Stoffen ist allerdings, daß sie nicht nur auf Schlag, sondern in sehr trockenem Zustand auch ohne klar ersichtlichen Grund heftig explodieren können⁷⁾. In der Hoffnung, in den *N*-Pseudohalogenverbindungen ähnlich reaktive, aber weniger gefährliche Stoffe zu gewinnen, haben wir auch diese Verbindungen in unsere Untersuchungen einbezogen und als erste Vertreter die *N*-Thiocyanato- und *N*-Cyanverbindungen hergestellt.

¹⁾ XXXVII. Mittel. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XXXVI. Mittel.: R. Appel und E. Laßmann, Chem. Ber. 103, 2548 (1970), vorstehend.

²⁾ R. Appel und D. Hänssgen, Angew. Chem. 79, 96 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

³⁾ R. Appel, D. Hänssgen und B. Ross, Z. Naturforsch. 22b, 1354 (1967).

⁴⁾ D. Rebhan, Dissertation, Univ. Bonn 1969.

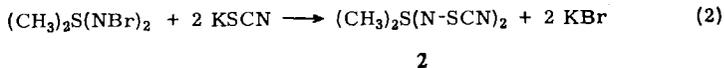
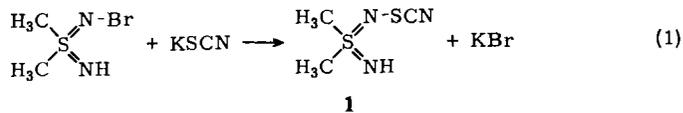
⁵⁾ R. Appel, D. Hänssgen und W. Müller, Chem. Ber. 101, 2855 (1968).

⁶⁾ G. Vollmer, Dissertation, Univ. Bonn 1969.

⁷⁾ Auch die *N*-Bromverbindungen sind gefährlicher als ursprünglich angenommen wurde, vgl. l. c.²⁾. Beim Umschütten der Substanz in ein Wägegglas ereignete sich eine heftige Explosion, vermutlich infolge Reibungselektrizität der sehr scharf getrockneten kleinen Kristalle.

N-Thiocyanatoverbindungen

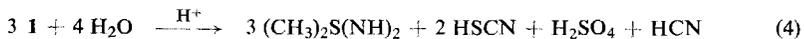
Die *N*-Thiocyanato-Derivate des *S,S*-Dimethyl-sulfodiimins können durch Umsetzung von Kaliumrhodanid mit den *N*-Bromverbindungen des Dimethylsulfodiimins in Acetonitril nach Gleichung (1) und (2) erhalten werden.



Das kristallisierte **1** ähnelt in seinem chemischen Verhalten den *N*-Halogen-sulfodiiminen. Das gilt besonders für die Oxydationsreaktionen. Mit KJ reagiert es in schwach schwefelsaurer Lösung rasch und quantitativ nach (3),



so daß **1** vorteilhaft jodometrisch bestimmt werden kann. Dabei dürfte der Rhodanrest intermediär als positives Pseudohalogen abgelöst werden, das von den J^- -Ionen zum SCN^- reduziert wird. Der gleiche Vorgang findet auch bei der Hydrolyse von **1** statt. In Abwesenheit des Reduktionsmittels J^- erfolgt die Stabilisierung von SCN^+ durch eine komplexe Redoxreaktion, bei der $2/3$ des Rhodanrestes in Rhodanid, $1/3$ in Cyanid und Schwefelsäure übergehen:



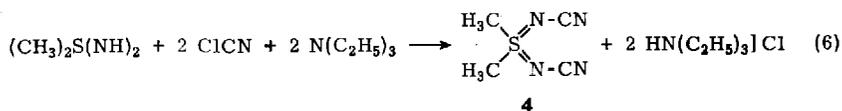
Das ebenfalls kristallisierte **2** ist erheblich instabiler als **1**. Es wandelt sich innerhalb weniger Tage in einen gelben Stoff um, dessen Zersetzungspunkt mit der Zeit kontinuierlich ansteigt und dessen Löslichkeit in Acetonitril, Äthanol und Methylenchlorid stark abnimmt. Vermutlich erfolgt hierbei eine Polymerisation über das Mehrfachbindungssystem der Rhodanidgruppen.

Kaliumjodid wird von **2** ebenfalls oxydiert. Die Werte sind aber schlecht reproduzierbar, so daß die jodometrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Substanz nicht geeignet ist.

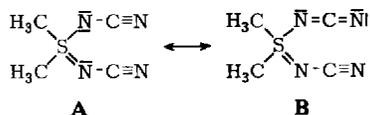
N-Cyanverbindungen

Das bei den Rhodanverbindungen erfolgreiche Verfahren des Halogen-Pseudohalogen-Austausches in Acetonitril gemäß Gl. (1) und (2) führt mit KCN nicht zu den entsprechenden *N*-Cyanverbindungen **3** und **4**. Ihre Darstellung gelingt leicht durch Eintropfen einer Chlorcyan-Lösung in eine Lösung von *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin und Triäthylamin in Methylenchlorid:



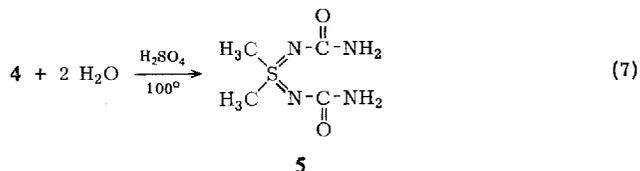


Beide Verbindungen zeigen im Unterschied zu den *N*-Thiocyanatverbindungen keinerlei Verwandtschaft mehr zu den *N*-Halogenverbindungen der *S,S*-Dialkyl-sulfodiimine. Das gilt für die Substitutionsreaktionen ebenso wie für die Oxydationsreaktionen. Die Ursache ist in einer Herabsetzung der Basizität des Imidstickstoffs zugunsten des Cyanstickstoffs im Sinne der Resonanzform **B** zu sehen.



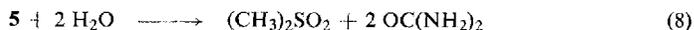
Hierfür spricht, daß **4** mit Säuren keine Salze mehr bildet und die C—N-Schwingungen bei 2275, 2215 und 2165/cm im Vergleich zu nicht konjugationsfähigen Systemen extrem niedrig liegen. Dieser stabilisierende Effekt der Cyangruppe beschränkt sich keineswegs auf Aminide, er wurde ebenso bei den analogen cyan-substituierten Kohlenstoffyliden beobachtet⁸⁾.

Auf Grund der stabilen N—CN-Bindung reagiert **4** weit eher als Cyanamid-Abkömmling, denn als Sulfodiimin-Derivat. Das zeigt sich besonders deutlich bei der Hydrolyse, bei der die N—C-Bindung intakt bleibt und eine Verseifung der Nitrilgruppe zum *N,N'*-Dicarbamoyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**5**) erfolgt, das auch als Dimethylsulfo-bis(ureid) bezeichnet werden kann.



Das IR-Spektrum von **5** zeigt keine Nitrilbande, statt dessen starke CO-Banden zwischen 1600 und 1700/cm.

Beim mehrstündigen Kochen mit verd. Schwefelsäure wird **5** zu Dimethylsulfo und Harnstoff hydrolysiert:



Dieser Befund ist insofern wichtig, als es zuvor noch nicht gelungen war, *S,S*-Dialkyl-sulfodiimine oder deren Derivate zu den entsprechenden Sulfonen zu verseifen und damit auf chemischem Wege die Verwandtschaftsbeziehung zwischen den isosteren Stoffklassen Sulfone und Sulfodiimine aufzuzeigen. Anstelle der Verseifung

⁸⁾ W. J. Middleton, E. L. Buhle, J. C. McNally und M. Zanger, J. org. Chemistry **30**, 2384 (1965).

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Die Darstellung des *S,S*-Dimethyl-sulfodiimins⁹⁾ und des *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimins²⁾ wurde bereits beschrieben. *N*-Brom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin stellten wir nach einer von *D. Hänssgen* ausgearbeiteten Vorschrift her: 0.92 g *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin und 2.5 g *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin werden in 130 ccm Benzol suspendiert und innerhalb 30 Min. zum Sieden erhitzt. Sobald sich die Komponenten vollständig gelöst haben, filtriert man, läßt erkalten und trennt die ausgefallenen Kristalle der Mono-*N*-bromverbindung auf einer Fritte ab, Schmp. 107–108° (Zers.), Ausb. 3.1 g (91%).

Beide *N*-Bromverbindungen müssen wegen Explosionsgefahr vorsichtig gehandhabt werden. Es empfiehlt sich der Gebrauch von Holzspateln. Die Lagerung beider Substanzen erfolgt zweckmäßig in wäßrig-feuchtem Zustand in Polyäthylenflaschen im Dunkeln.

Chlorocyan¹⁰⁾ wurde nach Literaturangaben hergestellt. Alle anderen Chemikalien waren Handelsware.

Die Schmp. wurden mit dem Gerät der Firma Büchi, Flawil/Schweiz, bestimmt, sie sind nicht korrigiert.

***N*-Thiocyanato-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (1):** In einem mit Magnetrührer versehenen 150-ccm-Kolben mit Hahnansatz, dem ein Tropftrichter mit Druckausgleich aufgesetzt ist, wird zu einer Suspension von 0.95 g *KSCN* in 50 ccm Acetonitril eine Lösung von 1.7 g (10 mMol) *N*-Brom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin in 50 ccm Acetonitril bei 0° im Verlauf von 30 Min. getropft. Nachdem noch 15 Min. weitergerührt wurde, wird das *KBr* unter Anlegen eines leichten Vakuums auf einer Fritte abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel bei 30° i. Wasserstrahlvak. ab. Die Lösung des zurückbleibenden Öls in 10 ccm Acetonitril wird mit Äther bis zur ersten auftretenden Trübung versetzt und zur Kristallisation in ein mit Trockeneis gefülltes Dewar-Gefäß gestellt. Man erhält 1.15 g (85%) kugelförmige Kristalle, Schmp. 55–57°.

$C_3H_7N_3S_2$ (149.2) Ber. C 24.14 H 4.73 N 28.16 Gef. C 24.49 H 4.89 N 28.49

1 löst sich gut in Wasser, Methanol, Acetonitril und Methylenechlorid, in Äther, Benzol und Cyclohexan ist es unlöslich.

Jodometrische Bestimmung von 1: 83.3 mg **1** werden in 100 ccm 0.5proz. wäßrige *KJ*-Lösung eingetragen und nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit 0.1 *n* $Na_2S_2O_3$ -Lösung titriert. Verbrauch: 11.68 ccm = 38.85% *SCN*, ber. 38.93%.

Hydrolyse von 1: Die Lösung von 223 mg **1** in 20 ccm Wasser wird mit 5 ccm 2 *n* H_2SO_4 versetzt. Man erhitzt in einem geschlossenen Kolben 15 Min. auf 50°, kocht dann 2 Min. zur Entfernung von CN^- auf und titriert mit 0.1 *n* $AgNO_3$ -Lösung. Verbrauch: 9.65 ccm = 64.3% des in **1** gebundenen *SCN*.

Die Hydrolyse wird mit 5 ccm 2 *n* *HCl* wiederholt. Im Hydrolysat wird anschließend $BaSO_4$ gefällt. 143.7 mg **1** ergeben 71 mg $BaSO_4$. Das entspricht 31.59% des in **1** gebundenen *SCN*.

***N,N'*-Bis-thiocyanato-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (2):** Wie bei **1** beschrieben, erhält man aus 4.1 g *KSCN* in 50 ccm Acetonitril und 5.0 g (20 mMol) *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin in 250 ccm Acetonitril 4.3 g Rohprodukt. Dieses wird unter N_2 in 220 ccm Äthanol

¹⁰⁾ *G. Brauer*, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie I, 2. Aufl., S. 587, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

gelöst und die Lösung kurz aufgeköcht. Man filtriert vom Ungelösten und läßt **2** im Eisschrank auskristallisieren. Farblose Kristalle, Schmp. 102–103° (Zers.), Ausb. ca. 60%.

$C_4H_6N_4S_3$ (206.3) Ber. C 23.29 H 2.93 N 27.16 S 46.62

Gef. C 23.63 H 2.86 N 27.31 S 45.35

Mol.-Gew. 206 (kryoskopisch in Dimethylsulfoxid)

2 ist löslich in niederen Alkoholen, Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Nitromethan. Es ist nur im Kühlschrank unter Licht- und Luftabschluß längere Zeit haltbar. Oberhalb 0° erfolgt innerhalb weniger Tage Zersetzung zu einem gelben Stoff, der in niederen Alkoholen, Acetonitril und Nitromethan nicht mehr löslich ist.

N-Cyan-S,S-dimethyl-sulfodiimin (3): Nach der bei **1** gegebenen Arbeitsvorschrift wird eine Lösung von 4.6 g (50 mMol) *S,S-Dimethyl-sulfodiimin* und 5 g über $Ba(OH)_2$ getrocknetem *Triäthylamin* in 100 ccm Methylenchlorid mit der einfach äquivalenten Menge *Chlorocyan* in Methylenchlorid bei –70° umgesetzt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, trennt das ausgefallene **3** auf einer Fritte ab und wäscht zweimal mit je 10 ccm Methylenchlorid: 1.85 g Rohprodukt, das noch unscharf von 73 bis 82° schmilzt. Mehrfache Umkristallisation aus Acetonitril oder Methylenchlorid liefert reines **3**, Schmp. 91–92°.

Das Filtrat enthält noch beträchtliche Mengen **3**. Zur Aufarbeitung wird das Methylenchlorid im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit überschüssiger wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Man engt die wäßrige Lösung im Rotationsverdampfer bei 60° ein und extrahiert den Rückstand mit heißem Acetonitril. Nach Abziehen des Acetonitrils werden noch 2.3 g **3** erhalten. Gesamtausb. 4.15 g (71%). In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Äther ist die Verbindung nur wenig löslich.

$C_3H_7N_3S$ (117.2) Ber. C 30.74 H 6.02 N 35.86 S 27.37

Gef. C 30.47 H 6.00 N 35.57 S 26.85

N,N'-Dicyan-S,S-dimethyl-sulfodiimin (4): Wie vorstehend beschrieben, werden 4.6 g *S,S-Dimethyl-sulfodiimin* und 10 g *Triäthylamin* in 100 ccm trockenem Methylenchlorid mit der doppelt äquivalenten Menge *Chlorocyan* in Methylenchlorid bei –70° umgesetzt. Es fallen 7 g Rohprodukt aus, das noch stark mit *Triäthylaminhydrochlorid* verunreinigt ist. Zweimaliges Umkristallisieren, zunächst aus Wasser, dann aus wenig Acetonitril, liefert 5.3 g (75%) **4**, Schmp. 148–151°.

$C_4H_6N_4S$ (142.2) Ber. C 33.79 H 4.25 N 39.41 Gef. C 33.63 H 4.33 N 39.42

4 ist löslich in Wasser, Acetonitril und niederen Alkoholen, unlöslich in Methylenchlorid, Äther und Benzol.

Hydrolyse von 4 zu N,N'-Dicarbamoyl-S,S-dimethyl-sulfodiimin (5): In einem 100-ccm-Kolben, der mit einem Kurzweg-Destillieraufsatz versehen ist, werden 1.4 g **4** in 50 ccm siedendem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 0.3 ccm konz. *Schwefelsäure* wird das Wasser innerhalb $2\frac{1}{2}$ Stdn. abdestilliert (Ölbad 105–115°). Der Rückstand wird zur Entfernung der *Schwefelsäure* mit 5 ccm Eiswasser versetzt, abfiltriert und zweimal mit je 5 ccm Eiswasser nachgewaschen. Man erhält 1.15 g **5** (65%), Schmp. 207–208° (Zers.) aus wenig Wasser. **5** löst sich nur in heißem Wasser.

$C_4H_{10}N_4O_2S$ (178.2) Ber. C 26.96 H 5.66 N 31.44 Gef. C 26.73 H 5.44 N 30.93

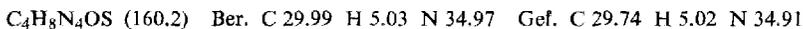
Hydrolyse von 4 zu Dimethylsulfon und Harnstoff: 0.90 g (5 mMol) **4** werden in 50 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 ccm konz. *Schwefelsäure* 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man neutralisiert mit K_2CO_3 , destilliert das Wasser ab und zieht den Rückstand mit siedendem Acetonitril aus. Nach Einengen hinterbleibt ein schmieriger Rückstand, aus dem sich nach einigen Stdn. nadelförmige, von 105–107° schmelzende Kristalle abscheiden. Sie wurden

durch IR-Spektrum und Misch-Schmp. als *Dimethylsulfon* identifiziert. In einem zweiten Versuch wurde zum Ausziehen des Rückstandes Aceton anstelle von Acetonitril verwendet. Beim Erkalten fielen nadelförmige Kristalle an, Schmp. 130°, die durch IR-Spektrum und Misch-Schmp. als *Harnstoff* identifiziert wurden.

Hydrolyse von 4 zu 3-Imino-5-oxo-1.1-dimethyl-4.5-dihydro-3H-1.2.4.6-thia(VI)triazinhydrochlorid (6a): In einem Becherglas werden 2.85 g (20 mmol) **4** in 80 ccm Acetonitril in der Wärme gelöst und nach Abkühlen auf Raumtemp. langsam mit 6 ccm *Acetylchlorid* versetzt. Unter starkem Rühren wird eine Lösung von 1.6 ccm *Wasser* in 10 ccm Acetonitril zugetropft und die Lösung anschließend 2 Stdn. stengelassen. Es fallen 2.55 g **6a** aus. Nach Lösen in wenig *Wasser* und Ausfällen mit Aceton Schmp. 178–182°. **6a** ist in organischen Lösungsmitteln wenig, in *Wasser* sehr gut löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer.



3-Imino-5-oxo-1.1-dimethyl-4.5-dihydro-3H-1.2.4.6-thia(VI)triazin (6c): 2.0 g **6a** in 5 ccm *Wasser* werden in der Wärme mit einer Lösung von 2 g K_2CO_3 in 10 ccm *Wasser* versetzt. Nach 2stdg. Rühren filtriert man die ausgefallenen Kristalle auf einer Fritte ab, wäscht zweimal mit je 5 ccm *Eiswasser* und trocknet im Exsikkator über KOH. Ausb. 1.4 g, Schmp. 228° (Zers.).



6c ist in organischen Lösungsmitteln wenig, in heißem *Wasser* gut löslich, die wäßrige Lösung reagiert basisch.

Überführung des Chlorids 6a in das Nitrat 6b: Eine genau gewogene Menge **6a** wird in *Wasser* gelöst und etwas weniger als die berechnete Menge *Silbernitrat* hinzugefügt. Unter potentiometrischer Endpunkterkennung wird nun der Rest des Chlorids mit einer 0.1*n* AgNO_3 -Lösung austitriert. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Silberchlorids wird die Lösung auf wenige ccm eingengt. Das *Nitrat*, Schmp. 194°, fällt nach einigen Stdn. in farblosen groben Kristallen aus.