

Notiz über ein neues Verfahren zur Darstellung von Organyl-sulfonylisocyanaten

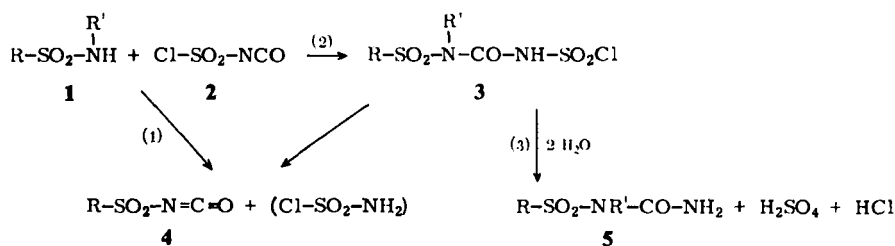
Rolf Appel* und Mathias Montenarh

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße

Eingegangen am 3. September 1973

Organylsulfonylisocyanate können durch Phosgenierung von Sulfonamiden bei erhöhter Temperatur¹⁾, durch Umsetzung von Organylsulfonylchloriden mit Cyanaten, vorzugsweise Silbercyanat²⁾, oder durch Phosgenierung von *N*-Alkyl-*N'*-(arylsulfonyl)harnstoffen oberhalb 50°C gewonnen werden^{3,4)}.

Wir fanden, daß man Organylsulfonylisocyanate auch erhält, wenn Sulfonamide mit Chlorsulfonylisocyanat 2.5 h in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol zum Sieden erhitzt werden. Formal findet bei deren Umsetzung ein Austausch der NH₂-Gruppe gegen den Isocyanatrest statt, wobei das ebenfalls zu erwartende Amidoschwefelsäurechlorid allerdings nicht isoliert werden kann. Die Darstellung von Perfluoralkansulfonylisocyanaten nach dem gleichen Prinzip ist kürzlich von *Behrend* und *Haas*^{4a)} beschrieben worden.



	R	R'
a	C ₆ H ₅	H
b	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	H
c	CH ₃	H
d	C ₆ H ₅	CH ₃
e	CH ₃	CH ₃

Wie aus gesondert durchgeführten Experimenten hervorgeht, verläuft die Reaktion primär über die Addition des Sulfonsäureamids an die aktivierte Isocyanatgruppe.

1) *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* (Erf. *H. Krzikalla*), D.B.P. 817602 (1951) [C. A. **47**, 2206g (1953)].

2) *O. C. Billeter*, Ber. Deut. Chem. Ges. **36**, 3214 (1903).

3) *H. Ulrich* und *A. A. R. Sayigh*, Angew. Chem. **76**, 781 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 639 (1964).

4) *H. Ulrich*, Chem. Rev. **65**, 369 (1965).

4a) *E. Behrend* und *A. Haas*, Chem. Ztg.-Chem. Appar. **95**, 1009 (1971).

Die nach Gl. (2) gebildeten *N*-Chlorsulfonyl-*N'*-sulfonylharnstoffe lassen sich bei der bei 0°C durchgeführten Reaktion in hoher Ausbeute isolieren. Beim 2.5stdg. Erhitzen auf 90–95°C in Benzol liefern die Verbindungen 3a–e die Sulfonylisocyanate 4a–c in gleicher Ausbeute wie bei der direkten Darstellung nach Gl. (1).

Verglichen mit den bisherigen Methoden bietet das hier beschriebene Verfahren den Vorteil, daß es bequem mit heute leicht zugänglichen Chemikalien durchzuführen ist. Die Ausbeuten liegen in der gleichen Größenordnung wie nach der klassischen Silbercyanat-Methode, aber erheblich unter den in den Patentschriften für die Hochtemperatur-Phosgenierung angegebenen, die allerdings von King⁵⁾ in Zweifel gezogen werden. Ein Vorteil gegenüber der bei niedriger Temperatur verlaufenden Phosgenierung von *N*-Alkyl-*N'*-(arylsulfonyl)harnstoffen ist darin zu sehen, daß das neue Verfahren auch auf Alkylsulfonylisocyanate anwendbar ist und die aufwendige Darstellung der *N*-Alkyl-*N'*-(arylsulfonyl)harnstoffe⁶⁾ entfällt.

Die als Zwischenprodukt auftretenden *N*-Chlorsulfonyl-*N'*-sulfonylharnstoffe 3 werden bereits mit ihrer Formel in einem Übersichtsartikel von Graf⁷⁾ erwähnt. Nähere Einzelheiten sind aber auch in der dort angeführten Patentschrift nicht enthalten. Die Verbindungen wurden daher durch Schmp., Elementaranalyse und C=O-Bande näher charakterisiert (Tab. 1). Ihre Hydrolyse verläuft unter Abspaltung der Chlorsulfonylgruppe zum Sulfonylharnstoff 5 nach Gl. (3).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: Methansulfonamid⁸⁾, *N*-Methylmethansulfonamid⁹⁾ und *N*-Methylbenzolsulfonamid¹⁰⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften her. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Vorschriften gereinigt und getrocknet wurden.

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Typ IR 325. 3a–e wurden in Nujol, 4a–c in CCl₄ in NaCl-Küvetten, 5a–e als KBr-Preßlinge vermessen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N-Chlorsulfonyl-N'-sulfonylharnstoffe 3a–e (Tab. 1): Zu einer eisgekühlten Lösung von 0.1 mol Chlorsulfonylisocyanat in 200 ml absol. Benzol fügt man unter intensivem Rühren portionsweise 0.1 mol Sulfonamid (1a–e). Man rührt noch 2–3 h nach, wobei sich feine Nadeln abscheiden. Diese werden in einer geschlossenen Glasfritte abgetrennt, mehrere Male mit Benzol gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Organylsulfonylisocyanate 4a–c (Tab. 2)

a) *Direkte Synthese aus Chlorsulfonylisocyanat und Sulfonamid*: Unter einer Schutzgasatmosphäre (N₂ oder Ar) werden 0.1 mol Sulfonamid (1a–c) portionsweise zu einer intensiv

5) C. King, J. Org. Chem. **25**, 352 (1960).

6) F. Kurzer, Chem. Rev. **50**, 1 (1951).

7) R. Graf, Angew. Chem. **80**, 179, und zwar 182 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 172 (1968).

8) A. I. Vogel, Practical Organic Chem., S. 651, Longmans, Green & Co. Ltd., London 1961.

9) B. Helferich und H. Grünert, Ber. Deut. Chem. Ges. **73**, 1133 (1940).

10) M. Pantlischko und F. Salvenmoser, Monatsh. Chem. **89**, 287 (1958).

Tab. 1. *N*-Chlorsulfonyl-*N'*-sulfonylharnstoffe 3a – e

Subst. Nr.	-harnstoff	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	CO (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
						C	N	S	
3a	<i>N</i> -Chlorsulfonyl- <i>N'</i> -phenylsulfonyl-	103	85	1760	C ₇ H ₇ ClN ₂ O ₅ S ₂ (298.7)	Ber.	28.15	9.38	21.47
						Gef.	28.12	9.32	21.40
b	<i>N</i> -Chlorsulfonyl- <i>N'</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)-	114	85	1730	C ₈ H ₉ ClN ₂ O ₅ S ₂ (312.8)	Ber.	30.72	8.95	20.50
						Gef.	30.71	8.80	20.41
c	<i>N</i> -Chlorsulfonyl- <i>N'</i> -methylsulfonyl-	104	67	1730	C ₂ H ₅ ClN ₂ O ₅ S ₂ (236.6)	Ber.	30.72	8.95	20.50
						Gef.	31.07	8.54	19.97
d	<i>N</i> -Chlorsulfonyl- <i>N'</i> -methyl- <i>N'</i> -phenylsulfonyl-	75	71	1730	C ₈ H ₉ ClN ₂ O ₅ S ₂ (312.8)	Ber.	30.72	8.95	20.50
						Gef.	31.07	8.54	19.97
e	<i>N</i> -Chlorsulfonyl- <i>N'</i> -methyl- <i>N'</i> -methylsulfonyl-	95	63	1730	C ₃ H ₇ ClN ₂ O ₅ S ₂ (250.7)	Ber.	14.38	11.17	25.59
						Gef.	13.68	10.74	25.34

Tab. 2. Organylsulfonylisocyanate 4a – c

Subst. Nr.	-isocyanat	Sdp. (°C/Torr)	Ausb. (%)	NCO (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Masse)
4a	Benzolsulfonyl-	90/3 (Lit. ²⁾ 129/9)	33.5	2230	C ₇ H ₅ NO ₃ S (183.2)
b	<i>p</i> -Toluolsulfonyl-	114/3 (Lit. ⁵⁾ 90 93/0.05)	37.5	2248	C ₈ H ₇ NO ₃ S (197.2)
c	Methansulfonyl-	43/0.8 (Lit. ²⁾ 73.5 – 75/12)	18.2	2243	C ₂ H ₃ NO ₃ S (121.1)

Tab. 3. Sulfonylharnstoffe 5a – e

Subst. Nr.	-harnstoff	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	CO (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
						C	N	S	
5a	<i>N</i> -Phenylsulfonyl-	170 (Lit. ¹¹⁾ 170 – 171)	91	1650	C ₇ H ₈ N ₂ O ₃ S (200.2)	Ber.	44.86	13.08	14.97
						Gef.	44.75	12.81	15.18
b	<i>N</i> -(<i>p</i> -Tolylsulfonyl)-	191 (Lit. ¹¹⁾ 191 – 192)	92	1670	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (214.3)	Ber.	44.86	13.08	14.97
						Gef.	44.75	12.81	15.18
c	<i>N</i> -Methylsulfonyl-	153 (Lit. ¹²⁾ 153 – 155)	85	1710	C ₂ H ₆ N ₂ O ₃ S (138.2)	Ber.	23.68	18.41	21.07
						Gef.	23.80	18.36	20.93
d	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -phenylsulfonyl-	90	89	1700	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (214.3)	Ber.	44.86	13.08	14.97
						Gef.	44.75	12.81	15.18
e	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -methylsulfonyl-	108	97	1685	C ₃ H ₈ N ₂ O ₃ S (152.2)	Ber.	23.68	18.41	21.07
						Gef.	23.80	18.36	20.93

11) F. Kurzer und J. R. Powell, J. Chem. Soc. 1955, 1497.

12) B. E. Hoogenboom und R. Abott, J. Org. Chem. 24, 1983 (1959).

gerührten Lösung von 0.11 mol Chlorsulfonylisocyanat in 200 ml Benzol gegeben. Man erhitzt 2.5 h auf 90–95°C und destilliert das Lösungsmittel danach ab. Es bleibt ein gelbes (braunes) zähflüssiges Öl zurück, das i. Hochvak. destilliert wird. Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeiten, die sich an der Luft sofort zersetzen. Im Destillationskolben bleibt eine schwarze glasartige Masse zurück.

b) *Durch Thermolyse von 3a–c*: Unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß werden 0.05 mol 3a–c in 50 ml Benzol 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols bleibt ein braunes Öl zurück, das – wie unter a) beschrieben – aufgearbeitet wird.

Hydrolyse der N-Chlorsulfonyl-N'-sulfonylharnstoffe 3a–e zu den Sulfonylharnstoffen 5a–e (Tab. 3): 0.02 mol 3a–e werden in 25 ml Wasser eingerührt. Je nach der eingesetzten Verbindung beobachtet man schon nach wenigen min oder erst nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisbad die Abscheidung von farblosen Kristallen, die abgesaugt und über Phosphorpentoxid getrocknet werden.

[333/73]
