

Reaktionen von *N,N*-Dialkyl- und *N,N*-Diarylsulfamiden mit Chlorsulfonylisocyanat

Rolf Appel* und Mathias Montenarh

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,

D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

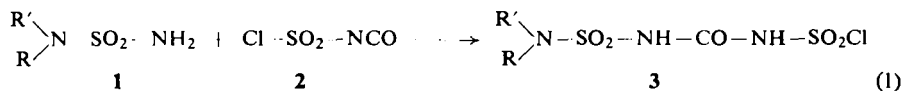
Eingegangen am 1. August 1974

Durch Umsetzung von Chlorsulfonylisocyanat mit *N,N*-Dialkyl- oder *N,N*-Diarylsulfamiden erhält man die bisher unbekannt *N*-Chlorsulfonyl-*N'*-(dialkyl- und -diarylsulfamoyl)harnstoffe (**3a–e**), die sich zu *N*-(Dialkyl- und -Diarylsulfamoyl)harnstoffen (**4a–e**) hydrolysieren lassen. Die Pyrolyse von **3a–e** liefert die bekannten Sulfamidsäurechloride.

Reactions of *N,N*-Dialkyl- and *N,N*-Diarylsulfamides with Chlorosulfonyl Isocyanate

Chlorosulfonyl isocyanate reacts with *N,N*-dialkyl- or *N,N*-diarylsulfamides to give the so far unknown *N*-chlorosulfonyl-*N'*-(dialkyl- and -diarylsulfamoyl)ureas (**3a–e**), which may be hydrolysed to the corresponding *N*-(dialkyl- and -diarylsulfamoyl)ureas (**4a–e**). The pyrolysis of **3a–e** leads to the formation of the known sulfamoyl chlorides.

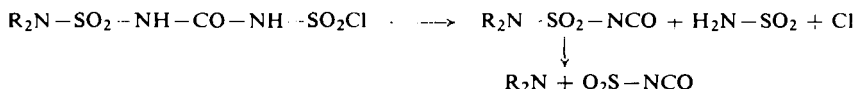
Kürzlich berichteten wir über die Reaktionen von Sulfonamiden mit Chlorsulfonylisocyanat¹⁾. In Fortsetzung dieser Arbeiten erhielten wir bei der Umsetzung von *N,N*-disubstituierten Sulfamiden **1** mit Chlorsulfonylisocyanat (**2**) die bisher unbekannt *N*-Chlorsulfonyl-*N'*-(dialkyl- und -diarylsulfamoyl)harnstoffe **3**.



| 1, 3 | R | R' |
|------|---|-------------------------------|
| a | CH ₃ | CH ₃ |
| b | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ |
| c | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ |
| d | --[CH ₂] ₅ -- | |
| e | --CH ₂ --CH ₂ --O--CH ₂ --CH ₂ -- | |

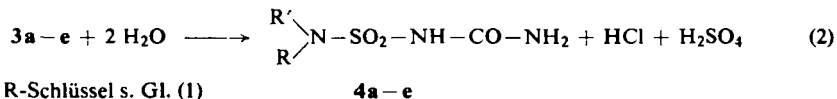
Während **3b** als harziges Öl anfällt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, sind **3a, c, d, e** kristalline, farblose Substanzen, die unter Feuchtigkeitsaus-schluß nur begrenzt haltbar sind. In polaren aprotischen Lösungsmitteln sind sie gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln lösen sie sich nicht oder nur sehr wenig.

Die massenspektrometrische Untersuchung ergab in allen Fällen nur eine geringe Intensität für die Molekülionen. Die hauptsächlichen Fragmente waren die jeweiligen Sulfamoylisocyanate und die Fragmente von Amidosulfonsäurechlorid:



¹⁾ R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber. 107, 706 (1974).

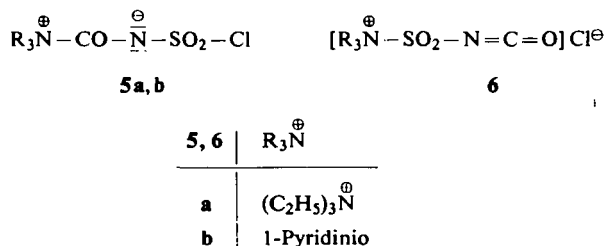
Die Hydrolyse von **3a–e** führt unter Chlorwasserstoff- und Schwefelsäurebildung zu den ebenfalls bisher unbekanntem *N*-(Dialkyl- bzw. -Diarylsulfamoyl)harnstoffen **4a–e**.



Versetzt man **3a–e** mit wäßrigem Äthanol, so fallen **4a–e** sofort kristallin an. Einmaliges Umkristallisieren aus Äthanol liefert analysenreine Verbindungen, die an der Luft beständig sind. Sie lösen sich in polaren Lösungsmitteln und sind in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

Wie im Falle der Sulfonamide berichtet¹⁾, sollte die Pyrolyse von **3** die unbekanntem Organylsulfonylisocyanate liefern. Man erhält aber sowohl bei der Pyrolyse von **3a–e** als auch beim Erhitzen äquimolarer Mengen **1** und **2** lediglich die bekannten Sulfamid-säurechloride²⁾.

Deren Entstehung ist vermutlich so zu erklären, daß primär – wie bei der MS-Fragmentierung – Sulfamoylisocyanate und Amidosulfonsäurechlorid entstehen. Letzteres zersetzt sich beim Erhitzen zu polymerem Sulfimid und Chlorwasserstoff, der dann mit den (Diorganylsulfamoyl)isocyanaten unter Bildung von Isocyanensäure und Sulfamidsäurechloriden reagiert. Versuche, das bei der Pyrolyse von **3** entstehende Amidosulfonsäurechlorid mit tertiären Basen in Form der Aminosulfonyl(triorganylammoniosulfonyl)imide³⁾ abzufangen, führten zu nicht identifizierbaren harzigen Ölen. Gibt man bei der Darstellung der Sulfamidsäurechloride nach Gl. (1) sofort Triäthylamin oder Pyridin zu, so erhält man die Addukte **5a, b** des Chlorsulfonylisocyanats an die tertiären Basen, die bereits früher von *Graf*⁴⁾ beschrieben und salzartig (**6**) formuliert wurden.



Aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen können wir die dort angenommene Isocyanatstruktur **6** nicht bestätigen, da in dem für die Isocyanatgruppe charakteristischen Bereich von 2300–2200 cm⁻¹ keine Bande erscheint. Dagegen tritt bei 1750 bis 1740 cm⁻¹ eine starke Absorption auf, die einer Harnstoff-Carbonylgruppe zuzuordnen ist.

²⁾ *A. Dorlars* in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 11/2, S. 696 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

³⁾ *R. Appel* und *R. Helwerth*, Angew. Chem. **79**, 937 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 952 (1967).

⁴⁾ *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. *R. Graf*), D. B. P. 1000807 21. Sept. (1955) [C. **1957**, 8365].

Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen führte das Laboratorium I. Beetz in Kronach durch. Die nicht korrigierten Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in verschlossenen Kapillaren bestimmt. Zur Aufnahme der IR-Spektren stand das hochauflösende Gerät der Fa. Perkin-Elmer Typ 325, zur massenspektrometrischen Untersuchung das Gerät Typ 9000 der Fa. LKB Produkter, Bromma/Schweden, zur Verfügung. Die Massenspektren wurden im Direkteinlaß nach der Ionenstoßmethode registriert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Varian Associates Typ 56/60 aufgenommen.

Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet, die Apparaturen mit Argon gespült.

Ausgangsmaterialien: *N,N*-Dimethylsulfamid⁵⁾, *N,N*-Diäthylsulfamid⁶⁾, *N,N*-Diphenylsulfamid⁷⁾, Amidosulfonsäure-morpholid und Amidosulfonsäure-piperidid⁸⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften her. Chlorsulfonylisocyanat wurde von den Farbwerken Hoechst AG zur Verfügung gestellt.

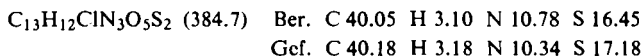
N-Chlorsulfonyl-*N'*-(dimethylsulfamoyl)harnstoff (3a): Zu 14.1 g (0.1 mol) **2** in 150 ml absol. Benzol werden aus einem birnenförmigen Kolben unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 30 min durch Drehen portionsweise 12.4 g (0.1 mol) **1a** gegeben. Anschließend rührt man etwa 15 min, saugt dann den Niederschlag sofort über eine geschlossene Fritte ab und trocknet ihn i. Vak. Wartet man mit dem Absaugen länger, so erhält man nur ein harziges Öl. Nach etwa 1 h beginnt die Zersetzung der Kristalle, die erst klebrig werden und nach etwa 3 h als harziges Öl vorliegen. Ausb. 7.9 g (30%), Schmp. 95°C.

Sämtliche Spektren wurden an einer frischen Probe vermessen. IR (Nujol): 3355 (NH), 1703 cm^{-1} (CO). -- $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ -- -2.91 ppm (s, CH_3). -- MS (70 eV): m/e = 151 (6%), 150 (5%), 108 (31%), 106 (81%), 99 (13%), 80 (100%).



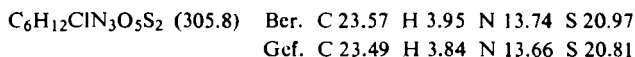
N-Chlorsulfonyl-*N'*-(diphenylsulfamoyl)harnstoff (3c): 12.4 g (0.05 mol) **1c** werden innerhalb 1 h unter Feuchtigkeitsausschluß zu 7.1 g (0.05 mol) **2** in 150 ml absol. Benzol gegeben. Es bildet sich sofort ein kristalliner Niederschlag, der über eine geschlossene Fritte abgesaugt wird. Nach der Trocknung i. Vak. erhält man 19.1 g (98%) analysenreine Substanz. Schmp. 115°C.

IR (Nujol): 3262 (NH), 1678 cm^{-1} (CO). -- $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ -- -7.3 bis -7.6 ppm (m, C_6H_5). -- MS (70 eV): m/e = 275 (5%), 274 (26%), 168 (100%), 106 (50%), 80 (18%).



N-Chlorsulfonyl-*N'*-(piperidinosulfonyl)harnstoff (3d): 8.2 g (0.05 mol) **1d** werden bei etwa 5°C in einer geschlossenen Apparatur innerhalb von 30 min zu 7.1 g (0.05 mol) **2** in etwa 150 ml absol. Benzol gegeben. Nach weiterem 1stdg. Rühren beginnt die Abscheidung von farblosen Kristallen, die nach weiteren 2.5 h über eine geschlossene Fritte abgetrennt und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 14.7 g (96%), Schmp. 95°C.

IR (Nujol): 3218 (NH), 1718 cm^{-1} (CO). -- $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ -- -1.63 ppm (m, CH_2), -3.75 (m, CH_2). -- MS (70 eV): m/e = 191 (5%), 190 (16%), 163 (100%), 148 (13%), 106 (7%), 84 (90%), 80 (24%).



⁵⁾ S. Petersen, Chem. Ber. **83**, 551 (1950).

⁶⁾ A. Vandi, T. Möller und L. Audrieth, J. Org. Chem. **26**, 1136 (1961).

⁷⁾ R. Graf, Chem. Ber. **92**, 509 (1959).

⁸⁾ Farbenfabriken Bayer (Erf. K. Hamann), D. B. P. 869065 (20. Nov. 1943) [C. **1955**, 10137].

Tab. Dargestellte *N*-(Diorganylsulfamoyl)harnstoffe 4

| Subst. Nr. | -harnstoff | Schmp. (°C) | Ausb. (%) | IR (cm ⁻¹) ^{a)} νCO | IR (cm ⁻¹) ^{a)} νSO ₂ | Summenformel (Mol.-Masse) | Elementaranalyse |
|------------|---------------------------------|-------------|------------------|---|--|--|--|
| 4a | <i>N</i> -(Dimethylsulfamoyl)- | 143 | 91 | 1685 | 1160 1345 | C ₃ H ₉ N ₃ O ₃ S (167.2) | Ber. C 21.55 H 5.42 N 25.13 S 19.18 Gef. C 21.65 H 6.49 N 23.51 S 18.84 |
| b | <i>N</i> -(Diäthylsulfamoyl)- | 132 | 95 ^{b)} | 1687 | 1150 1345 | C ₅ H ₁₃ N ₃ O ₃ S (195.3) | Ber. C 30.76 H 6.71 N 21.53 S 16.42 Gef. C 30.85 H 6.79 N 21.47 S 16.41 |
| c | <i>N</i> -(Diphenylsulfamoyl)- | 155 | 97 | 1698 | 1155 1345 | C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃ S (291.3) | Ber. C 53.59 H 4.49 N 14.42 S 11.01 Gef. C 53.53 H 4.56 N 14.39 S 11.01 |
| d | <i>N</i> -(Piperidinosulfonyl)- | 170 | 89 | 1697 | 1165 1345 | C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₃ S (207.3) | Ber. C 34.77 H 6.32 N 20.27 S 15.47 Gef. C 34.65 H 6.24 N 20.19 S 15.48 |
| e | <i>N</i> -(Morpholinosulfonyl)- | 149 | 73 | 1697 | 1170 1350 | C ₅ H ₁₁ N ₃ O ₄ S (209.2) | Ber. C 28.70 H 5.29 N 20.08 S 15.32 Gef. C 28.83 H 5.39 N 20.04 S 15.24 |

a) Sämtliche IR-Spektren wurden in Kaliumbromid als Präzipsat gemessen.

b) Die Ausbeute bezieht sich auf eingesetztes 1b, alle anderen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes 3.

N-Chlorsulfonyl-*N'*-(morpholinosulfonyl)harnstoff (**3e**): Zu 14.1 g (0.1 mol) **2** in etwa 150 ml absol. Benzol werden unter Rühren 16.6 g (0.1 mol) **1e** innerhalb von 3 h gegeben. Nach weiterem 24 stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag über eine geschlossene Fritte abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. quantit. Schmp. 101°C.

IR (Nujol): 3270 (NH), 1750 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = -3.26 bis -3.8 ppm (m, CH₂). — MS (70 eV): *m/e* = 192 (8%), 149 (12%), 106 (64%), 86 (100%), 80 (47%), 64 (38%).

C₅H₁₀ClN₃O₆S₂ (307.7) Ber. C 19.52 H 3.27 N 13.65 S 20.84
Gef. C 19.67 H 3.37 N 13.54 S 20.73

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N-(Diorganylsulfamoyl)harnstoffe **4** (Tab.): 0.02 mol **3a** — **e** werden unter Eiskühlung in wäßriges Äthanol eingerührt. Man erhält sofort einen feinkristallinen Niederschlag, der abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wird. Je nach Verbindung erhält man lange Spieße oder grobe Prismen.

N-(Triäthylammoniocarbonyl)chlorsulfonamid (**5a**): Zu 0.1 mol **2** in 150 ml absol. Benzol läßt man bei 2–5°C unter Rühren 0.1 mol Triäthylamin tropfen. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. beginnt ein feiner farbloser Niederschlag auszufallen. Man rührt über Nacht und saugt die Kristalle über eine geschlossene Glasfritte ab. Nach der Trocknung i. Vak. erhält man 18.3 g (62%) **5a**. Umkristallisation aus absol. Methylenchlorid liefert große Prismen, die extrem hydrolyseempfindlich sind. Schmp. 63°C (Zers.).

IR (KCl): 2990 (CH), 1745 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = -3.15 ppm (q, CH₂), -1.29 (t, CH₃).

C₇H₁₅ClN₂O₃S (242.7) Ber. C 34.63 H 6.22 N 11.54 S 13.21
Gef. C 34.56 H 6.18 N 11.48 S 13.14

N-(1-Pyridiniocarbonyl)chlorsulfonamid (**5b**): Darstellung analog **5a**. Nach der Trocknung i. Vak. erhält man 21.7 g (78%), **5b**, das aus wenig absol. Acetonitril umkristallisiert werden kann. Schmp. 105°C (Zers.).

IR (KCl): 3120 (CH), 3060 (CH), 1740 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (DMSO): δ = -7.5 bis -8.7 ppm (m, CH).

C₆H₃ClN₂O₃S (220.6) Ber. C 32.66 H 2.28 N 12.69 S 14.53
Gef. C 32.62 H 2.35 N 12.62 S 14.60

[309/74]