

Über eine Ringschlußreaktion mit Chlorsulfonylisocyanat

Herbert W. Roesky* und Hamid Zamankhan

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50

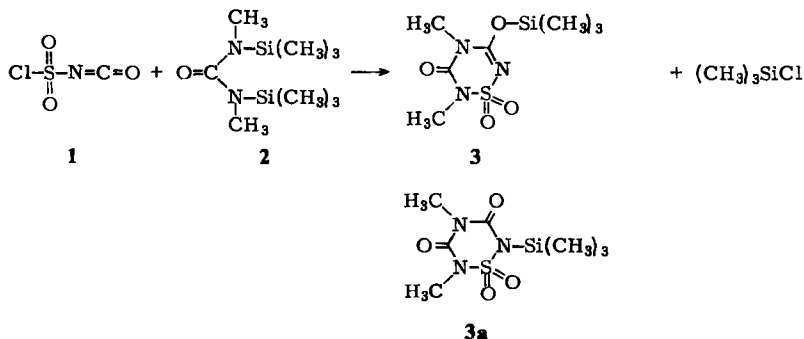
Eingegangen am 22. September 1975

Die Eigenschaft des Chlorsulfonylisocyanats (1) für die Ringbildung an der Si–N-Verbindung 2 wird untersucht. Aufgrund physikalischer Untersuchungen und chemischer Umsetzungen kann man dem Reaktionsprodukt die Formel 3 zuordnen. 3 reagiert mit PCl_5 zu 4. Mit NaF oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ wurde in 4 das Chloratom ersetzt und es entstehen 5 und 6. Diese Verbindungen bestätigen den cyclischen Aufbau von 3. Die Solvolyse von 3 mit Difluorophosphorsäure ergibt 7. Durch Neutralisation von 7 mit NaOH und KOH erhält man die entsprechenden Salze 8 und 9. 10 entsteht aus Ag_2CO_3 und 7. Das Silbersalz reagiert mit CH_3J zu 11. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die Strukturen der neuen Verbindungen werden beschrieben und diskutiert.

About a Cyclization with Chlorsulfonylisocyanate

The property of chlorosulfonylisocyanate (1) for the ring formation is investigated at the Si–N-compound 2. On the basis of physical investigations and chemical reactions formula 3 is assigned for the reaction product. 3 reacts with PCl_5 to yield 4. In 4 the chlorine atom was replaced with NaF or $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ to form 5 and 6. These compounds confirm the cyclic nature of 3. The solvolysis of 3 with difluorophosphoric acid yields 7. By neutralization of 7 with NaOH and KOH we obtained the corresponding salts 8 and 9. 10 is formed from Ag_2CO_3 and 7. The silver salt reacts with CH_3J to yield 11. The chemical and physical properties as well as the structures of the new compounds are described and discussed.

Chlorsulfonylisocyanat (1) konnte bereits mit Silicium-Stickstoff-Verbindungen zu cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen umgesetzt werden^{1,2)}. Um den Anwendungsbereich dieser Reaktion zu studieren, haben wir jetzt Chlorsulfonylisocyanat (1) mit *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoff³⁾ (2) im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt.

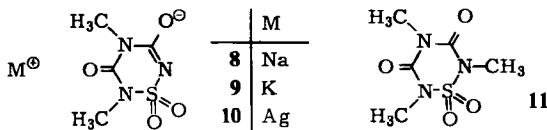


¹⁾ H. W. Roesky und B. Kutz, Chem. Ber. 107, 1 (1974).

²⁾ R. Appel, H. Uhlenhaut und M. Montenarh, Z. Naturforsch., Teil B 29, 799 (1974).

³⁾ J. F. Klebe, J. B. Bush jr. und J. E. Lyons, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4400 (1964).

beiden Formen wurde an diesen Beispielen nicht beobachtet. Da die Si–O-Bindungsenergie größer ist als die Si–N-Bindungsenergie erscheint es plausibel, daß in **3** das Si-Atom über Sauerstoff gebunden ist, während in **11** thermodynamisch die Ausbildung der Carbonylgruppe begünstigt ist.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung. – Wir danken Herrn Prof. G. Spittler für die Aufnahme eines Massenspektrums.

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen und Meßgeräte wie unter Lit.¹⁾ zitiert.

4,6-Dimethyl-1,1,5-trioxo-3-(trimethylsilyloxy)-5,6-dihydro-4H-1λ⁶,2,4,6-thiatriazin (**3**): In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler legt man 400 ml CH_2Cl_2 vor und läßt 100 ml einer Lösung von 0.2 mol (46.4 g) **2** in CH_2Cl_2 und 100 ml einer Lösung von 0.2 mol (28.3 g) **1** in CH_2Cl_2 aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig langsam unter starkem Rühren zutropfen. Man läßt 12 h unter Rühren stehen. Danach wird CH_2Cl_2 und entstandenes $(CH_3)_3SiCl$ im Ölpumpenvak. abgezogen. Es bleibt ein farbloses kristallines Produkt zurück, das sich leicht verflüssigen läßt und sehr gut auskristallisiert. Es ist äußerst hydrolyseempfindlich und fällt analysenrein an. Ausb. 52 g (100%), Schmp. 72°C, Sdp. 118°C/0.01 Torr.

¹H-NMR: $SiCH_3$ $\delta = -0.45$, NCH_3 -3.26 , NCH_3 -3.29 ppm. – IR (zwischen NaCl-Platten): 2940 m, 1700 sst, 1590 sst, 1460 sst, 1420 m, 1388 sst, 1340 sst, 1255 sst, 1165 sst, 1075 st, 990 s, 945 s, 850 sst, 760 cm^{-1} sst. – MS: $m/e = 265$ M (10%), 250 M– CH_3 (40), 201 M– SO_2 (4), 193 $NSO_2NCOSi(CH_3)_3$ (28), 171 $OCN_2CNOSi(CH_3)_3$ (49), 136 $NCNOSi(CH_3)_3$ (47), 101 $COSi(CH_3)_3$ (13), 93 NCH_3SO_2 (15), 85 $OCNCH_3CO$ (32), 73 $Si(CH_3)_3$ (100), 64 SO_2 (21), 57 $OCNCH_3$ (53), 56 $OCNCH_2$ (89), 44 $N(CH_3)_2$ (19), 29 CH_2NH (53).

$C_7H_{15}N_3O_4SSi$ (265.3) Ber. C 31.7 H 5.7 N 15.8 S 12.1

Gef. C 30.8 H 5.6 N 17.2 S 12.1

Mol.-Masse 240 (osmometr. in Aceton)

3-Chlor-4,6-dimethyl-1,1,5-trioxo-5,6-dihydro-4H-1λ⁶,2,4,6-thiatriazin (**4**): Zu 0.11 mol (22.9 g) PCl_5 in 150 ml CCl_4 läßt man 0.1 mol (26.5 g) **3** langsam zutropfen. Danach kocht man ca. 3 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten werden das CCl_4 und die flüchtigen Nebenprodukte i. Ölpumpenvak. in eine Kondensationsfalle abgezogen. Um das überschüssige PCl_5 zu vertreiben, erwärmt man den Reaktionskolben auf 40°C und zieht solange i. Ölpumpenvak. ab, bis das PCl_5 vollständig vertrieben ist. Der farblose Rückstand wird mit einer größeren Sublimationsanlage bei 60–70°C i. Ölpumpenvak. sublimiert: 12.5 g (60%), farblose Kristalle vom Schmp. 72°C.

¹H-NMR: NCH_3 $\delta = -3.34$, NCH_3 -3.57 ppm. – IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1720 sst, 1610 sst, 1425 m, 1350 sst, 1307 sst, 1240 st, 1185 sst, 1103 sst, 1010 m, 960 m, 880 m, 813 st, 745 cm^{-1} sst. – MS: $m/e = 211$ M (64%), 176 M–Cl (3), 154 NCH_3SO_2NCCl (69), 147 M– SO_2 (11), 121 $OCNCH_3SO_2$ (19), 90 CH_3NCNCl (22), 76 CH_3NCCl (30), 64 SO_2 (25), 58 $CONHCH_3$ (50), 57 $OCNCH_3$ (19), 56 $OCNCH_2$ (8), 55 CH_3NCN (100), 32 S (5), 29 $NHCH_2$ (47).

$C_4H_6ClN_3O_3S$ (211.6) Ber. C 22.7 H 2.9 Cl 16.8 N 19.9 S 15.2

Gef. C 22.6 H 2.8 Cl 16.5 N 19.8 S 15.0

3-Fluor-4,6-dimethyl-1,1,5-trioxo-5,6-dihydro-4H-1λ⁶,2,4,6-thiatriazin (5): Zu 0.1 mol (4.2 g) NaF in 120 ml Acetonitril läßt man 0.05 mol (10.5 g) **4** langsam zutropfen und kocht ca. 6 d unter Rückfluß. Nach dem Abfiltrieren zieht man das Lösungsmittel ab. Der farblose Rückstand wird bei 60–70°C/0.1 Torr sublimiert. Ausb. 6.8 g (70%), Schmp. 83°C.

¹H-NMR: NCH₃ δ = –3.34, NCH₃ –3.41 ppm. J_{H-F} = 2.2 Hz. – ¹⁹F-NMR: F δ = +45.8 ppm. – IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1737 sst, 1680 sst, 1415 s, 1345 sst, 1330 st, 1245 m, 1220 s, 1183 sst, 1065 s, 990 m, 930 s, 860 m, 740 st, 700 s, 673 cm⁻¹ m. – MS: m/e = 195 M (85%), 151 M – N(CH₃)₂ (4), 138 NCH₃CNFSO₂ (100), 131 M – SO₂ (11), 121 OCNCH₃SO₂ (4), 119 SO₂NCF (4), 102 OCNCH₃NCF (8), 93 NCH₃SO₂ (8), 74 CH₃NCFN (78), 64 SO₂ (15), 60 CH₃NCF (96), 58 OCNHCH₃ (59), 57 OCNCH₃ (12), 56 OCNCH₂ (59), 55 NCH₃CN (15), 31 CF (8).

C₄H₆FN₃O₃S (195.0) Ber. C 24.6 H 3.1 F 9.7 N 21.5 S 16.4

Gef. C 24.6 H 3.0 F 9.6 N 21.4 S 16.3

Mol.-Masse 178 (osmometr. in Aceton)

3-(Dimethylamino)-4,6-dimethyl-1,1,5-trioxo-5,6-dihydro-4H-1λ⁶,2,4,6-thiatriazin (6): In einem 250-ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler legt man 100 ml CH₂Cl₂ vor. Dazu werden 40 ml einer Lösung von 0.02 mol (4.2 g) **4** in CH₂Cl₂ und 40 ml einer Lösung von 0.02 mol (2.3 g) (CH₃)₃Si – N(CH₃)₂ in CH₂Cl₂ aus zwei Tropftrichtern unter Rühren gleichzeitig zuge- tropft. Danach wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden CH₂Cl₂ und ent- standenes (CH₃)₃SiCl i. Ölpumpenvak. abgezogen und bei 175°C/0.01 Torr destilliert. Ausb. 2.6 g (60%), Sdp. 175°C/0.01 Torr.

¹H-NMR: NCH₃ δ = –3.0, NCH₃ –3.19, NCH₃ –3.30 ppm. – IR (in CH₂Cl₂ zwischen NaCl-Platten): 1720 sst, 1585 sst, 1515 st, 1420 st, 1405 st, 1315 sst, 1250 s, 1220 s, 1175 sst, 1150 sst, 1100 s, 1070 m, 995 m, 920 s, 900 st, 820 m, 770 m, 675 cm⁻¹ m. – MS: m/e = 220 M (100%), 191 M – NCH₃ (3), 176 M – N(CH₃)₂ (3), 163 OCNCH₃CN(CH₃)₂NSO₂ (6), 156 M – SO₂ (3), 127 OCN(CH₃)₃CN₂ (12), 113 OCNCH₃CN(CH₃)₂ (9), 99 NCH₃CN(CH₃)₂N (28), 98 OCNCH₃CNCH₃ (68), 85 NCH₃CN(CH₃)₂ (37), 84 NCN(CH₃)₂N (25), 71 OCNCH₃N (53), 70 NCN(CH₃)₂ (68), 69 NCH₃CN₂ (80), 64 SO₂ (6), 58 OCNHCH₃ (30), 57 OCNCH₃ (94), 56 OCNCH₂ (100), 55 NCH₃CN (47).

C₆H₁₂N₄O₃S (220.2) Ber. C 32.7 H 5.5 N 25.5 S 14.5

Gef. C 32.5 H 5.5 N 25.3 S 14.5

4,6-Dimethyl-1,1,5-trioxo-5,6-dihydro-4H-1λ⁶,2,4,6-thiatriazin-3-ol (7): Zu 0.1 mol (26.5 g) **3** in ca. 150 ml CH₂Cl₂ läßt man aus einem Tropftrichter 0.1 mol (10.2 g) HOPOF₂ in 40 ml CH₂Cl₂ zutropfen. Bei der exothermen Reaktion entsteht ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, anschließend mit 20 ml CH₂Cl₂ gewaschen, i. Vak. getrocknet und bei 80–90°C/0.1 Torr subli- miert wird. Ausb. 15 g (80%), Schmp. 187°C.

¹H-NMR: NCH₃ δ = –3.24, NCH₃ –3.26 ppm. – IR (in Nujol zwischen NaCl-Platten): 3040 sst, 1743 sst, 1660 sst, 1428 st, 1365 sst, 1310 sst, 1240 m, 1205 m, 1185 sst, 1050 m, 988 st, 940 s, 875 s, 760 st, 748 st, 685 s, 665 cm⁻¹ st. – MS: m/e = 193 M (68%), 136 CH₃NSO₂NCOH (18), 135 CH₃NSO₂CNO (16), 128 CH₃NCONCH₃NCO (40), 106 SO₂CON (12), 93 CH₃NSO₂ (52), 86 OCNCH₃COH (12), 85 OCNCH₃CO (32), 72 NCH₃CNOH (18), 64 SO₂ (12), 57 OCNCH₃ (60), 56 OCNCH₂ (100), 55 NCH₃CN (6), 44 N(CH₃)₂ (46), 43 NCOH (30), 29 NCH₃ (86).

C₄H₇N₃O₄S (193.2) Ber. C 24.9 H 3.6 N 21.8 S 16.6

Gef. C 24.9 H 3.6 N 21.5 S 16.5 Mol.-Masse 194 (osmometr. in Aceton)

Natrium-4,6-dimethyl-1,1,5-trioxo-5,6-dihydro-4H-1λ⁶,2,4,6-thiatriazin-3-olat (8): Man löst 0.02 mol (3.9 g) **7** in 50 ml Wasser und läßt solange 0.1 N NaOH in Gegenwart von Methylorange als

Indikator zutropfen, bis die Farbe von Orange nach Gelb umschlägt. Man zieht das Wasser i. Ölpumpenvak. ab und wäscht den Rückstand einige Male mit heißem Aceton, bis das Methylorange restlos ausgewaschen ist; anschließend wird bei 150°C getrocknet. Ausb. 4.2 g (100%).

¹H-NMR: NCH₃ δ = -3.21, NCH₃ -3.23 ppm. - IR (in Nujol zwischen NaCl-Platten): 1700 sst, 1646 sst, 1490 sst, 1425 st, 1320 st, 1278 sst, 1240 st, 1193 s, 1150 sst, 1060 st, 1000 m, 962 m, 870 m, 760 st, 745 st, 700 cm⁻¹ st.

Na[C₄H₆N₃O₄S] (215.2) Ber. C 22.3 H 2.8 N 19.5 S 14.9

Gef. C 22.3 H 2.8 N 19.4 S 14.5

Kalium-4,6-dimethyl-1,1,5-trioxo-5,6-dihydro-4H-1λ⁶,2,4,6-thiatriazin-3-olat (9) wird wie vorstehend erhalten. - ¹H-NMR: NCH₃ δ = -3.21, NCH₃ -3.22 ppm. - IR (in Nujol zwischen NaCl-Platten): 1720 sst, 1625 sst, 1415 st, 1310 m, 1275 sst, 1230 st, 1150 sst, 1065 st, 1000 m, 955 s, 870 s, 765 st, 755 st, 700 cm⁻¹ st.

K[C₄H₆N₃O₄S] (231.2) Ber. C 20.8 H 2.6 N 18.2 S 13.8

Gef. C 20.8 H 2.6 N 18.1 S 13.9

Silber-4,6-dimethyl-1,1,5-trioxo-5,6-dihydro-4H-1λ⁶,2,4,6-thiatriazin-3-olat (10)⁶⁾: Zu 0.1 mol (27.6 g) Ag₂CO₃ in 100 ml Wasser läßt man 0.2 mol (38.6 g) 7 in 200 ml Wasser langsam zutropfen. Bei der exothermen Reaktion entsteht unter CO₂-Entwicklung das Silbersalz, das sich aus heißem Wasser umkristallisieren läßt. Ausb. 54 g (90%).

¹H-NMR: NCH₃ δ = -3.15, NCH₃ -3.18 ppm. - IR (in Nujol zwischen NaCl-Platten): 1710 sst, 1610 sst, 1420 m, 1320 m, 1290 sst, 1250 st, 1215 st, 1145 sst, 1075 st, 995 m, 963 m, 880 m, 760 st, 718 m, 665 cm⁻¹ m.

Ag[C₄H₆N₃O₄S] (300.0) Ber. C 16.0 H 2.0 N 14.0 S 10.7

Gef. C 16.2 H 2.0 N 14.2 S 10.8

2,4,6-Trimethyl-1,1,3,5-tetraoxoperhydro-1λ⁶,2,4,6-thiatriazin (11)⁶⁾: Zu 0.02 mol (6.0 g) 10 in 100 ml Acetonitril läßt man 0.02 mol (2.84 g) CH₃J in 20 ml Acetonitril zutropfen. Das dabei ausfallende AgJ wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. abgezogen. Der Rückstand sublimiert bei 50°C/0.01 Torr. Ausb. 2.5 g (60%), Schmp. 82°C.

¹H-NMR: NCH₃ δ = -3.31, NCH₃ -3.35 ppm. - IR (in Nujol zwischen NaCl-Platten): 1735 st, 1690 sst, 1425 m, 1360 m, 1320 st, 1280 s, 1240 m, 1168 sst, 1060 s, 1020 m, 970 m, 915 m, 945 m, 755 st, 668 cm⁻¹ st. - MS: m/e = 207 M (66%), 150 CH₃NCONCH₃SO₂ (16), 149 CH₂NCONCH₃SO₂ (6), 143 M - SO₂ (2), 142 NCH₂CONCH₃ (30), 94 NHCH₃SO₂ (58), 93 NCH₃SO₂ (24), 86 NCH₃CONCH₃ (24), 85 CONCH₃CO (22), 64 SO₂ (4), 57 CONCH₃ (36), 56 CONCH₂ (100), 43 CONH (18), 42 CON (10), 29 CH₂NH (54).

C₃H₉N₃O₄S (207.2) Ber. C 29.0 H 4.3 N 20.3 S 15.5

Gef. C 28.9 H 4.3 N 20.4 S 15.5

⁶⁾ Ergänzung bei d. Korr. (9. 2. 1976).