

Reaktionen von Sulfonylisocyanaten mit Schwefeldiimiden¹⁾

Rolf Appel* und Mathias Montenarh

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 18. November 1975

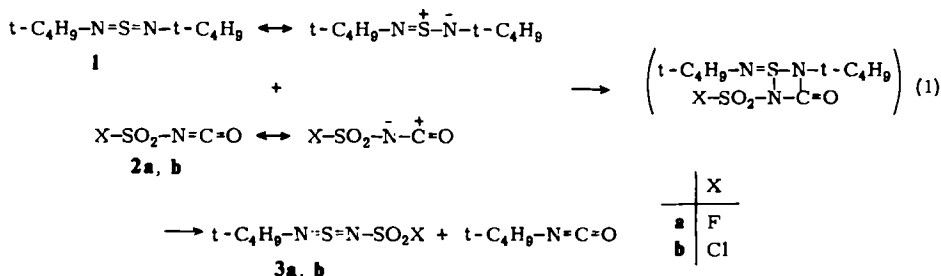
N,N'-Di-*tert*-butylschwefeldiimid (1) und *N-tert*-Butyl-*N'*-phenylschwefeldiimid (4) reagieren mit Halogensulfonylisocyanaten 2a, b wie mit Organylsulfonylisocyanaten 6a, b unter Bildung von *N*-Organyl-*N'*-sulfonylschwefeldiimiden 3a, b, 7a, b und *tert*-Butylisocyanat. *N*-Sulfinyl-*tert*-butylamin (8) tauscht mit den Halogensulfonylisocyanaten 2a, b bei tiefen Temperaturen teilweise die Isocyanat- gegen die Sulfinylamino-Gruppe aus. Beim Erhitzen bilden sich unter Kohlendioxidabspaltung die *N*-Halogensulfonyl-*N'*-organylschwefeldiimide 3a, b.

Reactions of Sulfonyl Isocyanates with Sulfur Diimides¹⁾

N,N'-Di-*tert*-butylsulfur diimide (1) and *N-tert*-butyl-*N'*-phenylsulfur diimide (4) react with halogensulfonyl isocyanates 2a, b as well as with organylsulfonyl isocyanates 6a, b to form *N*-organyl-*N'*-sulfonylsulfur diimides 3a, b, 7a, b and *tert*-butyl isocyanate. At low temperatures *N*-sulfinyl-*tert*-butylamine (8) in the presence of halogensulfonyl isocyanates 2a, b partially exchanges the sulfinylamino for the isocyanate group. On heating the *N*-halogensulfonyl-*N'*-organylsulfur diimides 3a, b are formed by elimination of carbon dioxide.

Unsere Untersuchungen über die Reaktionen von Sulfonylisocyanaten mit Tetraschwefeltetranitrid²⁾, *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid und Bis(trimethylsilylimido)schwefeloxid³⁾ haben wir jetzt auch auf organylsubstituierte Schwefeldiimide ausgedehnt.

Die Halogensulfonylisocyanate 2a, b reagieren mit *N,N'*-Di-*tert*-butylschwefeldiimid (1) unter Austausch der Imidfunktion am Kohlenstoff und Schwefel zu den *N*-(Halogensul-



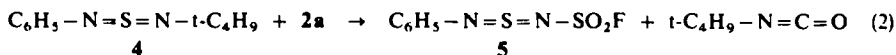
¹⁾ 70. Mitteil.: Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 69. Mitteil.: R. Appel und M. Montenarh, Z. Naturforsch. 30B, 847 (1975).

²⁾ R. Appel, M. Montenarh und I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 582 (1975).

³⁾ R. Appel, H. Uhlenhaut und M. Montenarh, Z. Naturforsch. 29B, 799 (1974).

fonyl)schwefeldiimid **3a,b**. In Analogie zu den bisher bekannten Reaktionen der Schwefeldiimide mit Substanzen mit polaren Mehrfachbindungen nehmen wir an, daß die Reaktion primär über eine 1,2-dipolare Additionsverbindung verläuft⁴⁾.

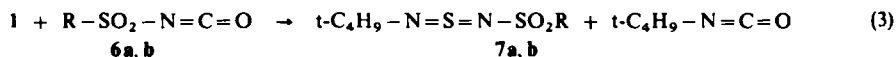
Der Reaktionsverlauf nach Gl. (1) wird durch die Bildung des leichtflüchtigen *tert*-Butylisocyanats begünstigt. Während nämlich unter gleichen Bedingungen keine Reaktion zwischen Diphenylschwefeldiimid und den Halogensulfonylisocyanaten festzustellen ist, reagiert das gemischt substituierte Schwefeldiimid **4** mit dem Isocyanat **2a** glatt unter Bildung von *N*-Fluorsulfonyl-*N'*-phenylschwefeldiimid (**5**) und *tert*-Butylisocyanat.



Der mit der doppelt molaren Menge **2a,b** denkbare Austausch der zweiten Imidfunktion zum *N,N'*-Bis(halogensulfonyl)schwefeldiimid konnte nicht beobachtet werden. Wir nehmen an, daß nach Eintritt der Halogensulfonylgruppe die Polarität der zweiten Schwefelimidfunktion herabgesetzt ist, so daß ein erneuter dipolarer Additionsschritt nicht möglich ist.

3a,b sind feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten, **5** ist eine sublimierbare kristalline Substanz. Während sich **3b** und **5** beim längeren Stehenlassen bzw. Erhitzen zersetzen, kann **3a** in gut verschlossenen Gefäßen längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

Ebenso wie die Halogensulfonylisocyanate reagieren auch die Organylsulfonylisocyanate **6a,b** mit **1** zu den unsymmetrischen Schwefeldiimiden **7a,b**.



| | | |
|------|-------------------------------|--|
| 6, 7 | a | b |
| R | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ |

7a,b sind schwach gelbe Festsubstanzen, die sich i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe unzersetzt destillieren lassen. Sie lösen sich gut in polaren, nicht in unpolaren Lösungsmitteln. Die IR-Spektren der organylsulfonyl-substituierten Schwefeldiimide **7a,b** zeigen gegenüber den halogensulfonyl-substituierten Schwefeldiimiden **3a,b** eine deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschobene Lage der SO₂-Banden.

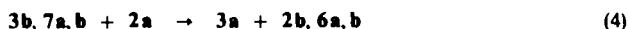
Tab.: SO₂-Valenzschwingungsfrequenzen (in cm⁻¹) der Verbindungen **3a, b, 5, 7a, b**

| | | νSO ₂ asym | νSO ₂ sym |
|---|-----------|-----------------------|----------------------|
| t-C ₄ H ₉ -NSN-SO ₂ F | 3a | 1405 | 1190 |
| t-C ₄ H ₉ -NSN-SO ₂ Cl | 3b | 1378 | 1160 |
| C ₆ H ₅ -NSN-SO ₂ F | 5 | 1405 | 1195 |
| t-C ₄ H ₉ -NSN-SO ₂ C ₆ H ₅ | 7a | 1305 | 1145 |
| t-C ₄ H ₉ -NSN-SO ₂ C ₆ H ₄ -CH ₃ (- <i>p</i>) | 7b | 1320 | 1150 |

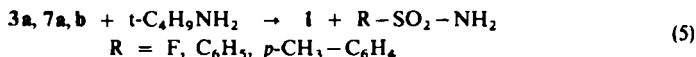
Danach ist die stabilisierende Wirkung der Sulfonylgruppierung bei **3b** und **7a,b** nicht so stark ausgeprägt wie bei **3a** und **5**. Von daher wird es verständlich, daß **2a** sowohl

⁴⁾ D. H. Clemens, A. J. Bell und J. L. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **20**, 1491 (1965).

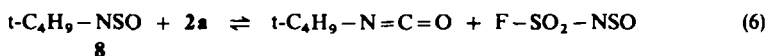
mit **3b** wie mit **7a,b** noch einen Imidaustausch unter Bildung von **3a** und dem entsprechenden Isocyanat **2b** bzw. **6a,b** eingeht.



Mit *tert*-Butylamin reagiert **3a** nicht unter Halogenwasserstoffabspaltung, sondern ebenso wie **7a,b** unter Amid-Imid-Austausch zu **1** und dem jeweiligen Sulfonamid.



Auf die *N*-Sulfinylamine läßt sich der an den Schwefeldiimiden beobachtete Imidaustausch nur teilweise übertragen. Während im Falle der Organylsulfonylisocyanate mit *N*-Sulfinyl-*tert*-butylamin (**8**) selbst nach mehrtägigem Kochen unter Rückfluß keine Reaktion eintrat, erhielten wir mit den reaktiveren Halogensulfonylisocyanaten **2a,b** bereits bei -78°C eine Umwandlung der Sulfinylamin- in die Isocyanatgruppe.



Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch Integration der ¹⁹F- und der ¹H-NMR-Signale zeigte sich, daß nur 1/3 der Ausgangssubstanzen **8** und **2a** nach Gl. (6) reagierten. Versuche, das Gleichgewicht durch Temperaturerhöhung auf die rechte Seite zu verschieben, führten unter Kohlendioxidabspaltung zum Schwefeldiimid **3a** bzw. bei der Reaktion mit **2b** zu **3b**.



Das weniger reaktive *N*-Sulfinylanilin zeigt unter diesen Bedingungen keine Reaktion.

Die bei der Darstellung der Schwefeldiimide auftretenden farbigen Reaktionslösungen sowie die dunkelrote Farbe bei der langsamen Zersetzung von **3b** veranlaßten uns, die Substanzen auf eventuell vorhandene Radikalspezies zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß reines **1** thermisch bis 200°C stabil ist. Setzt man aber bei Raumtemperatur Chlorsulfonylisocyanat zu, so beobachtet man nach einigen Stunden das Signal eines Radikals (Quintett mit $a = 5.11\text{ G}$ und $g = 2.0101 \pm 0.0002$), dessen Konzentration stetig zunimmt. Das gleiche Radikal erhält man auch bei **3b** bei Raumtemperatur. Es ist, wie früher schon mehrfach beschrieben⁵⁾, einem SN_2^{1-} -Radikal zuzuschreiben.

Alle anderen neu hergestellten Schwefeldiimide bilden weder bei Raumtemperatur noch beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt Radikale.

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

Experimenteller Teil

Die Geräte und die allgemeinen Aufnahmebedingungen sind unter l. c.²⁾ ausführlich beschrieben.

Ausgangsmaterialien: *N,N'*-Di-*tert*-butylschwefeldiimid (**1**)⁶⁾, *N-tert*-Butyl-*N'*-phenylschwefeldiimid (**4**)⁴⁾, *N*-Sulfinyl-*tert*-butylamin (**8**)⁷⁾, Fluorsulfonylisocyanat (**2a**)²⁾, Benzolsulfonyliso-

⁵⁾ R. Appel, I. Ruppert, R. Milker und V. Bastian, Chem. Ber. **107**, 380 (1974).

⁶⁾ D. H. Clemens, A. I. Bell und J. L. L. O'Brien, Tetrahedron Lett. **20**, 1487 (1965).

⁷⁾ O. J. Scherer und P. Hornig, Angew. Chem. **78**, 776 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 729 (1966).

cyanat (**6a**)⁹⁾, *p*-Toluolsulfonylisocyanat (**6b**)⁹⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften her. Chlorsulfonylisocyanat (**2b**) wurde dankenswerterweise von der Fa. Hoechst AG, Frankfurt, zur Verfügung gestellt.

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit sowohl der Schwefeldiimide als auch der Isocyanate wurden die Apparaturen mit nachgetrocknetem Argon belüftet und sämtliche Substanzen im Argongegenstrom zugegeben. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach gebräuchlichen Verfahren getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

50 mmol Schwefeldiimid **1** bzw. **4** und 50 mmol Isocyanat **2a**, **b**, **6a**, **b**, gelöst in je 40 ml trockenem Dichlormethan, werden unter intensivem Rühren bei -78°C gleichzeitig zu 50 ml trockenem Dichlormethan getropft. Die Lösung färbt sich dabei gelb bis rot. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. werden Methylenchlorid und *tert*-Butylisocyanat mit der Ölpumpe in eine vorgeschaltete Kühlfalle gezogen. Das *tert*-Butylisocyanat wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Der Rückstand wird im Falle **3a**, **b** und **7a**, **b** i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe destilliert. **5** wird bei Raumtemp. i. Quecksilberdampfstrahlvak. sublimiert.

N-tert-Butyl-N'-(fluorsulfonyl)schwefeldiimid (3a): Sdp. $48^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. Ausb. 77%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -1.58$ ppm. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -57.18$ ppm.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (200.3) Ber. C 23.99 H 4.53 N 13.99 S 32.02
Gef. C 24.09 H 4.60 N 13.87 S 31.74
Mol.-Masse 192 (kryoskop. in Benzol)

N-tert-Butyl-N'-(chlorsulfonyl)schwefeldiimid (3b): Sdp. $68^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. Ausb. 56%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -1.6$ ppm.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (216.7) Ber. C 22.17 H 4.19 N 12.93 S 29.59
Gef. C 22.31 H 4.27 N 12.82 S 29.68
Mol.-Masse 208 (kryoskop. in Benzol)

N-Fluorsulfonyl-N'-phenylschwefeldiimid (5): Schmp. 40°C (Zers.). Ausb. 46%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -7.42$ bis -8.12 ppm. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -58.6$ ppm.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (220.2) Ber. C 32.72 H 2.29 N 12.72 S 29.12
Gef. C 32.84 H 2.43 N 12.61 S 28.99
Mol.-Masse 209 (kryoskop. in Benzol)

N-tert-Butyl-N'-(phenylsulfonyl)schwefeldiimid (7a): Sdp. $130^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr. Schmp. 79°C . Ausb. 59%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -1.45$ ppm (s, C_4H_9), -7.43 bis -7.83 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (258.4) Ber. C 46.49 H 5.46 N 10.84
Gef. C 46.54 H 5.47 N 10.71 Mol.-Masse 258 (MS)

N-tert-Butyl-N'-(p-tolylsulfonyl)schwefeldiimid (7b): Sdp. $140^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr. Schmp. 88°C . Ausb. 60%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -1.43$ ppm (s, C_4H_9), -2.40 (s, CH_3), -7.23 bis -7.85 (m, C_6H_4).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (272.4) Ber. C 48.50 H 5.92 N 10.28 S 23.54
Gef. C 48.36 H 5.79 N 10.24 S 23.01
Mol.-Masse 272 (MS)

⁹⁾ R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber. 107, 706 (1974).

Austauschreaktionen nach Gl. (4): 20 mmol **3b**, **7a, b** werden zusammen mit 20 mmol **2a** in 40 ml trockenem Dichlormethan für 4 h auf 40°C erhitzt. Ein anschließend aufgenommenes NMR-Spektrum zeigt im Falle **3b** kein Ausgangsprodukt mehr. In den Fällen **7a, b** hat sich unter diesen Bedingungen nur ein geringer Teil umgesetzt. Nach weiteren 24 h Kochen unter Rückfluß findet dann auch in diesen Fällen eine Umsetzung zu **3a** und den entsprechenden Sulfonylisocyanaten statt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels können **3a** und die Isocyanate **2b**, **6a, b** durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden. Die Ausbeute an **3a** liegt in allen Fällen zwischen 60 und 73%.

Austauschreaktionen nach Gl. (5): 20 mmol **3a**, **7a, b** werden in 50 ml trockenem Methylchlorid unter Wasserkühlung tropfenweise mit 20 mmol *tert*-Butylamin versetzt. Die beiden Organylsulfonamide fallen sofort aus, Amidosulfurylfluorid kann ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach Abtrennen der Organylsulfonamide und Abziehen des Dichlormethans kann das zurückbleibende Di-*tert*-butylschwefeldiimid (**1**) destilliert werden.

Darstellung von 3a, b aus dem Sulfinylamin 8 und den Isocyanaten 2a, b: 50 mmol **8** und 50 mmol **2a, b** werden zusammen in 50 ml trockenem Dichlormethan 6 h unter Rückfluß gekocht. Dabei entsteht im Falle **2a** eine intensiv gelbe, im Fall **2b** eine intensiv rote Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Die Substanzen erweisen sich mit den nach Gl. (1) hergestellten Verbindungen identisch, die Ausbeuten liegen 10 bis 15% unter den dort angegebenen Werten.

[506/75]
