

Additionsreaktionen von *N,N*-Dialkylsulfamiden, tertiären Aminen und Phosphinen mit Fluorsulfonylisocyanat

Rolf Appel* und Mathias Montenarh

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

Eingegangen am 27. September 1976

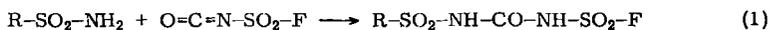
Durch Umsetzung von Fluorsulfonylisocyanat (**2**) mit *N,N*-Dialkylsulfamiden **1a–c** bzw. Amidosulfonsäure-methylester (**1d**) werden *N*-Fluorsulfonyl-*N'*-(dialkylsulfamoyl)harnstoffe **3a–d** erhalten, die beim Erhitzen leicht in die Sulfamidsäurefluoride **4a–c** zerfallen. Mit tertiären Aminen und Phosphinen bildet Fluorsulfonylisocyanat 1:1-Addukte, deren Struktur durch IR- und ¹³C-NMR-Untersuchungen aufgeklärt wird.

Addition Reaction of *N,N*-Dialkylsulfamides, Tertiary Amines, and Phosphines with Fluorosulfonyl Isocyanate

Fluorosulfonyl isocyanate (**2**) reacts with *N,N*-dialkylsulfamides **1a–c** or amidosulfonic methyl ester (**1d**) to afford the *N*-fluorosulfonyl-*N'*-(dialkylsulfamoyl)ureas **3a–d**. Thermal decomposition of **3a–c** leads to the formation of sulfamidic fluorides **4a–c**. With tertiary amines and phosphines fluorosulfonyl isocyanate forms 1:1 adducts. Their structure can be proved by i. r. and ¹³C n. m. r. analysis.

Sulfonamide¹⁾ und *N,N*-disubstituierte Sulfamide²⁾ reagieren mit Chlorsulfonylisocyanat zu Chlorsulfonylharnstoffen, die sich im allgemeinen als instabil und äußerst hydrolyseempfindlich erwiesen^{1,2)}. Da wir uns von der Einführung einer Fluorsulfonylgruppe eine Stabilisierung der Harnstoffe versprochen, haben wir jetzt auch Fluorsulfonylisocyanat (**2**) mit Sulfamiden umgesetzt.

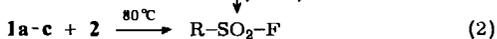
2 addiert – allerdings wesentlich langsamer als Chlorsulfonylisocyanat – die Sulfamide **1a–c** und Amidosulfonsäure-methylester (**1d**) glatt unter Bildung der Fluorsulfonylharnstoffe **3a–d**.



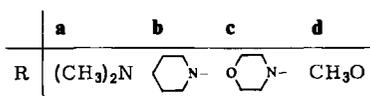
1a–d

2

3a–d



4a–c



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

²⁾ R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber. 108, 618 (1975).

3a–d sind kristalline Substanzen, die kurze Zeit an der Luft gehandhabt werden können. Aus $^1\text{H-NMR}$ - und $^{19}\text{F-NMR}$ -Untersuchungen folgt, daß an der Luft erst nach zwei Tagen eine merkliche Hydrolyse einsetzt. In Analogie zu den Chlorsulfonylharnstoffen²⁾ hätte man als Hydrolyseprodukte Fluorwasserstoff, Schwefelsäure und die entsprechenden Harnstoffe erwarten können. Stattdessen findet unter Kohlendioxidabspaltung eine Reaktion zu Amidosulfonylfluorid und den Sulfamiden **1a–c** statt.



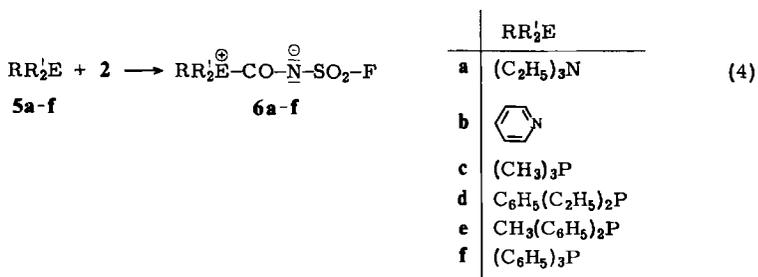
Dieser Befund zeigt, daß die Einführung des Fluoratoms anstelle eines Chloratoms zu einer Verstärkung sowohl der Halogensulfonyl- als auch der Sulfonylharnstoff-Bindung führt.

Die thermische Zersetzung von **3a–c** führt ebenso wie das Erhitzen äquimolarer Mengen von **1a–c** mit **2** zur Bildung von Sulfamoylfluoriden **4a–c**.

Die IR-Spektren der Fluorsulfonylharnstoffe **3a–d** weisen im Bereich von 1700 bis 1745 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande für die Carbonylschwingung auf. Signale im Gebiet von 1340 – 1390 bzw. 1145 – 1195 cm^{-1} werden den Schwingungen der SO_2 -Gruppe zugeschrieben. Erwartungsgemäß zeigen die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren ein Singulett-signal im für Sulfonylfluorid-Gruppierungen charakteristischen Gebiet von -54 bis -55 ppm (**3a–d**) bzw. -34 bis -40 ppm (**4a–c**). Die Massenspektren von **3a–d** ergaben in allen Fällen nur eine geringe Intensität für die Molekül-Ionen. Die hauptsächlichsten Fragmente waren die jeweiligen Isocyanate und die Bruchstücke des Amidosulfonylfluorids.

Additionen von tertiären Basen an Fluorsulfonylisocyanat

Ebenso wie Sulfonyldiisocyanat³⁾ und Chlorsulfonylisocyanat²⁾ reagiert Fluorsulfonylisocyanat (**2**) mit den tertiären Aminen **5a, b** und Phosphinen **5c–f** unter Bildung der 1:1-Addukte **6a–f**.



Die kristallinen Addukte **6a–f** sind nach Mol.-Massebestimmungen monomer. Für die in Gl. (4) formulierte Betainstruktur sprechen IR- und NMR-spektroskopische Befunde. So wird im IR-Spektrum anstelle der fehlenden Isocyanat-Bande eine Carbonyl-absorption im Bereich von 1625 – 1655 cm^{-1} bzw. 1745 bis 1765 cm^{-1} beobachtet, die einer Harnstoffgruppe zuzuordnen ist (Tab. 1).

³⁾ R. Appel und H. Rittersbacher, Chem. Ber. 97, 852 (1964).

^{13}C -NMR-Untersuchungen an den Phosphinaddukten **6c–e** ergaben kein Signal im Bereich der chemischen Verschiebung für einen Isocyanatkohlenstoff (-135 bis -115 ppm; **2**: -129 ppm). Dafür erscheint ein durch das benachbarte Phosphoratom zum Dublett aufgespaltenes Signal bei -167.1 ppm (**6c**), -164.8 ppm (**6d**) bzw. -164.8 ppm (**6e**). Die damit im Bereich der Harnstoffcarbonyle liegende chemische Verschiebung und die auf ein direkt benachbartes Phosphoratom hinweisende große Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung (118, 108.4 bzw. 109.8 Hz) stehen ebenfalls mit der Betainstruktur in Einklang. Die chemische Verschiebung der ^{19}F -NMR-Signale liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Fluorsulfonylharnstoffe **3a–d**. Bei den Phosphinaddukten **6c–f** sind die Signale zusätzlich durch eine Fernkopplung mit dem Phosphoratom zu einem Dublett aufgespalten. Die gleiche Kopplung von 18–20 Hz kann erwartungsgemäß auch im ^{31}P -NMR-Spektrum registriert werden.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Addukte **6a–f**^{a)}

	CO [cm ⁻¹]	^1H -NMR δ [ppm] (J , Hz)	^{31}P -NMR d [ppm] (J_{PF} , Hz)	^{19}F -NMR δ [ppm] (J_{PF} , Hz)	^{13}C -NMR δ [ppm] (J_{PC} , Hz)
6a	1745	-1.17 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$) -3.35 (q, $J_{\text{HH}} = 7.5$)	—	-48.50	—
b	1765	-7.7 bis -8.5 (m, CH) -9.21 bis -9.50 (m, CH)	—	-48.85	—
c	1625	-1.85 (d, $J_{\text{HP}} = 14.5$)	-14.66 (d, 18)	-51.24 (d, 18)	-167.1 (d, 118, CO) -7.78 (d, 49.6, CH ₃)
d	1625	-1.23 (dt, $J_{\text{HH}} = 7.5$, $J_{\text{HP}} = 19$) -2.60 (dq, $J_{\text{HH}} = 7.5$, $J_{\text{HP}} = 19$)	-21.24 (d, 20)	-52.80 (d, 20)	-164.8 (d, 108.4, CO) -6.61 (d, 4.9, CH ₃) -13.9 (d, 44.9, CH ₂)
e	1650	-2.46 (d, $J_{\text{PH}} = 14$) -7.65 bis -8.08 (m, C ₆ H ₅)	-7.89 (d, 18)	-51.59 (d, 20)	-164.8 (d, 109.8, CO) -7.66 (d, 51.47, CH ₃)
f	1654	-7.53 bis -7.91 (m, C ₆ H ₅)	-6.77 (d, 20)	-51.77 (d, 20)	—

^{a)} Sämtliche Substanzen wurden in CD₃CN- bzw. CH₃CN-Lösungen vermessen. Negative Vorzeichen gelten für Verschiebungen zu niedrigen Feldstärken bezogen auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , int.), 85proz. Phosphorsäure (^{31}P , ext.) und Trichlorfluormethan (^{19}F , int.).

Experimenteller Teil

Mikroanalysen: Laboratorium I. Beetz, Kronach. — Schmelzpunkte: Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, verschmolzene Kapillaren, nicht korrigiert. Sonstige Geräte und Aufnahmebedingungen s. Lit.⁴⁾.

Ausgangsmaterialien: *N,N*-Dimethylsulfamid⁵⁾, Amidosulfonsäure-piperidid⁶⁾, Amidosulfonsäure-morpholid⁶⁾, Trimethylphosphin⁷⁾, Diethylphenylphosphin⁸⁾, Methylphenylphosphin⁸⁾, Amidosulfonsäure-methylester (**1d**)⁹⁾ und Fluorsulfonylisocyanat¹⁰⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften dar. Alle anderen eingesetzten Substanzen waren Handelswaren.

⁴⁾ R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber. **108**, 2340 (1975).

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

⁶⁾ Farbenfabriken Bayer A. G. (Erf. K. Hamann), D. B. P. 869065 (20. Nov. 1943) [C. **1955**, 10137].

⁷⁾ W. Wolfsberger und H. Schmidbauer, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. **4**, 149 (1974).

⁸⁾ Analog J. Meisenheimer, J. Casper, M. Hornig, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926).

⁹⁾ R. Appel und W. Senkpiel, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 94 (1961).

¹⁰⁾ R. Appel, M. Montenarh und I. Ruppert, Chem. Ber. **108**, 582 (1975).

Tab. 2. Präparative und analytische Daten der Harnstoffe 3a - d

-N'-(fluorsulfonyl)- harnstoff	Schmp. Reakt.- (°C) Zeit (% Ausb.)	IR (cm ⁻¹) CO SO ₂	¹ H-NMR δ (ppm)	¹⁹ F-NMR δ (ppm)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse
3a N-Dimethylsulfamoyl-	101 2 d (72)	1715 1357 1158	-2.88 (s)	-54.0	C ₃ H ₈ FN ₃ O ₃ S ₂ (249.2)	Ber. C 14.46 H 3.24 N 16.86 S 25.73 Gef. C 14.44 H 3.30 N 16.89 S 25.88
b N-Piperidinosulfonyl-	102 36 h (98)	1745 1365 1185	-1.48 bis -1.75 (m) -3.16 bis -3.43 (m)	-54.43	C ₆ H ₁₂ FN ₃ O ₃ S ₂ (289.3)	Ber. C 24.91 H 4.18 N 14.52 S 22.16 Gef. C 24.92 H 4.01 N 14.48 S 22.20
c N-Morpholinosulfonyl-	98 3 d (98)	1740 1340 1195	-3.2 bis -3.42 (m) -3.57 bis -3.78 (m)	-54.61	C ₅ H ₁₀ FN ₃ O ₃ S ₂ (291.1)	Ber. C 20.63 H 3.46 N 14.44 S 22.03 Gef. C 20.54 H 3.54 N 14.32 S 22.11
d N-Methoxysulfonyl	109 18 h (77)	1707 1390 1145	-3.98 (s)	-54.34	C ₂ H ₅ FN ₂ O ₆ S ₂ (236.2)	Ber. C 10.17 H 2.13 N 11.86 S 27.15 Gef. C 10.09 H 2.12 N 11.72 S 27.30

Tab. 3. Sulfamoylfluoride 4a - c

-fluorid	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr)	¹ H-NMR δ (ppm)	¹⁹ F-NMR δ (ppm)	Analyse
4a Dimethylsulfamoyl-	48	39/41	-2.95 (d, J _{HF} = 2.5 Hz)	-34.04	Lit. ¹⁾
b Piperidinosulfonyl-	33	71/1	-1.5 bis -1.75 (m) -3.1 bis -3.52 (m)	-40.16	Lit. ²⁾
c Morpholinosulfonyl-	20	92/15	-3.27 bis -3.5 (m) -3.61 bis -3.83 (m)		Ber. C 28.40 H 4.77 N 8.28 Gef. C 28.56 H 4.82 N 8.21

¹⁾ R. Heap und B. C. Saunders, J. Chem. Soc. **1948**, 1316.²⁾ A. Dorlars in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 11/2, S. 703, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

Tab. 4. Addukte **6a** – **f** aus Fluorsulfonylisocyanat und tertiärer Base **5**

	-fluorsulfonamidat	Schmp. (°C) (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse
6a	<i>N</i> -(Triethylammonio- carbonyl)-	86 – 89 (91)	$C_7H_{15}FN_2O_3S$ (226,3)	Ber. C 37,16 H 6,68 N 12,38 S 14,17 Gef. C 37,29 H 6,67 N 12,51 S 14,34
b	<i>N</i> -(Pyridiniocarbonyl)-	139 (96)	$C_6H_5FN_2O_3S$ (204,2)	Ber. C 35,29 H 2,47 N 13,72 S 15,70 Gef. C 35,25 H 2,41 N 13,54 S 15,75
c	<i>N</i> -(Trimethylphosphonio- carbonyl)-	130 (92)	$C_4H_9FNO_3PS$ (201,2)	Ber. C 23,88 H 4,51 N 6,96 S 15,94 Gef. C 23,79 H 4,42 N 6,97 S 15,98
d	<i>N</i> -(Diethylphenylphosphonio- carbonyl)-	113 – 115 (96)	$C_{11}H_{15}FNO_3PS$ (291,3)	Ber. C 45,36 H 5,19 N 4,81 S 11,00 Gef. C 45,48 H 5,09 N 4,94 S 11,19
e	<i>N</i> -(Methyldiphenyl- phosphoniocarbonyl)-	118 (95)	$C_{14}H_{13}FNO_3PS$ (325,3)	Ber. C 51,69 H 4,03 N 4,31 S 9,86 Gef. C 51,68 H 3,97 N 4,44 S 9,94
f	<i>N</i> -(Triphenylphosphonio- carbonyl)-	136 (99)	$C_{19}H_{15}FNO_3PS$ (387,4)	Ber. C 58,91 H 3,91 N 3,63 S 8,28 Gef. C 58,98 H 4,07 N 3,85 S 8,20

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a–d (Tab. 2): 50 mmol Sulfamid 1a–c bzw. Amidosulfonsäureester 1d werden zusammen mit 50 mmol 2 mehrere Tage in 150 ml absol. Benzol gerührt. Der Niederschlag wird abgefrittet, mehrmals mit trockenem Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. 3a–d sind in polaren aprotischen Lösungsmitteln mäßig, in unpolaren Solventien schlecht löslich.

Hydrolyse von 3a–c: Lösungen von 20 mmol der Harnstoffe 3a–c werden in Acetonitril tropfenweise mit 200 mmol Wasser versetzt. Das entweichende Gas wird durch Einleiten in eine Calciumhydroxid-Lösung als Kohlendioxid identifiziert. In der Acetonitrillösung lassen sich durch Zugabe von authentischen Proben im $^1\text{H-NMR}$ -Bereich die Sulfamide 1a–c und im $^{19}\text{F-NMR}$ -Bereich Amidosulfonylfluorid nachweisen.

Darstellung von 4a–c durch Erhitzen von 3a–c: 30 mmol Harnstoff 3a–c werden 6 h in 60 ml trockenem Acetonitril unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert (Tab. 3). Bei der Darstellung von 4a–c aus den Sulfamiden 1a–c und 2 erhitzt man äquimolare Mengen beider Substanzen in Acetonitril und arbeitet sonst analog auf. Die Ausbeuten sind etwa gleich.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Addukte 6a–f: Zu 50 mmol 2 in etwa 150 ml trockenem Benzol werden portionsweise 50 mmol 5a–f gegeben bzw. getropft. Schon während der Zugabe beginnt ein feinkristalliner Niederschlag auszufallen. Anschließend wird noch weitere 2 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und i. Vak. getrocknet (Tab. 4). Die Addukte lösen sich in polaren Solventien gut.

[421/76]