

## Über Reaktionen von Isocyanaten mit *N,N'*-Di-*tert*-butylschwefeldiimid

Herbert W. Roesky\* und Georg Sidiropoulos

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

Eingegangen am 2. Februar 1978

*N,N'*-Di-*tert*-butylschwefeldiimid (**1**) reagiert mit den Isocyanaten  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ ,  $3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NCO}$ ,  $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ ,  $\text{CH}_3\text{C(O)NCO}$ ,  $(\text{O})\text{PCl}_2\text{NCO}$  und  $\text{SO}_2(\text{NCO})_2$  unter  $(\text{CH}_3)_3\text{CNCO}$ -Abspaltung zu **2a–e** und **5**. Die Bildung zwitterionischer Zwischenstufen konnte nicht beobachtet werden. **5** ist der erste acyclische Vertreter, bei dem zwei Schwefeldiimidgruppen über eine  $\text{SO}_2$ -Gruppe verbrückt sind. Diese Austauschreaktionen verlaufen nur mit Isocyanaten, die elektronenziehende Substituenten enthalten. Die Chloratome in **2e** können gegen Fluoratome ( $\rightarrow$  **3**) oder Dimethylaminogruppen ( $\rightarrow$  **4**) ausgetauscht werden.

### Reactions of Isocyanates with *N,N'*-Di-*tert*-butylsulfurdiimide

*N,N'*-Di-*tert*-butylsulfurdiimide (**1**) reacts with isocyanates of  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ ,  $3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NCO}$ ,  $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ ,  $\text{CH}_3\text{C(O)NCO}$ ,  $(\text{O})\text{PCl}_2\text{NCO}$  and  $\text{SO}_2(\text{NCO})_2$  to yield **2a–e** and **5** by elimination of  $(\text{CH}_3)_3\text{CNCO}$ . The formation of zwitterionic intermediates was not observed. **5** is the first acyclic example where two sulfurdiimide groups are connected by an  $\text{SO}_2$  group. These exchange reactions occur only with isocyanates which contain an electron withdrawing group. The chlorine atoms in **2e** can be replaced by fluorine atoms ( $\rightarrow$  **3**) or dimethylamino groups ( $\rightarrow$  **4**).

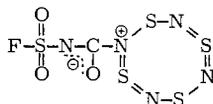
Bei der Reaktion von Isocyanaten mit Phosphinen<sup>1)</sup> haben wir aufgrund einer Kristallstrukturanalyse zeigen können, daß als Zwischenstufen Verbindungen mit betainartigen Strukturen auftreten. Ähnliches Verhalten zeigt das Addukt von  $\text{S}_4\text{N}_4$  und  $\text{SO}_3$ . Unter Erhöhung der Koordinationszahl bildet sich am Schwefelatom ein Onium-Zentrum aus. Im Gegensatz dazu formulieren Appel, Montenarh und Ruppert<sup>2)</sup>, daß die Bildung der Monoaddukte von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Sulfonylisocyanaten ausschließlich über 1,2- oder 1,4-Cycloadditionen erfolgen. Da sich die Additionsprodukte von  $\text{S}_4\text{N}_4$  und  $\text{SO}_3$ <sup>3)</sup> wie auch von  $\text{S}_4\text{N}_4$  und Fluorsulfonylisocyanat jedoch in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften ähnlich verhalten, sind wir dieser Frage nachgegangen und haben die Kristallstruktur des Monoaddukts von  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  bestimmt<sup>4)</sup>. In dieser Molekülstruktur liegt, wie von uns erwartet, ein zwitterionisches und kein Cycloadditionsprodukt vor. Das Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe ist wie im entsprechenden Phosphinaddukt an ein Stickstoffatom von  $\text{S}_4\text{N}_4$  gebunden.

<sup>1)</sup> H. W. Roesky und G. Sidiropoulos, Chem. Ber. **110**, 3703 (1977).

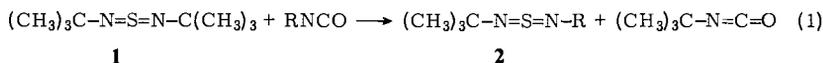
<sup>2)</sup> R. Appel, M. Montenarh und I. Ruppert, Chem. Ber. **108**, 582 (1975).

<sup>3)</sup> A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin und O. Petersen, Z. Anorg. Allg. Chem. **440**, 119 (1978).

<sup>4)</sup> A. Gieren, Chr. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky und N. Amin, Z. Anorg. Allg. Chem., i. Druck.

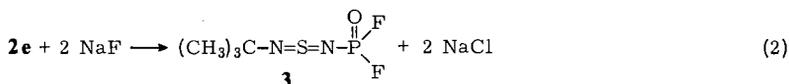
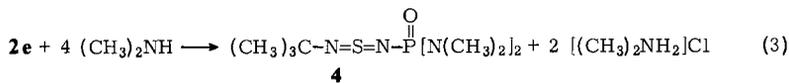
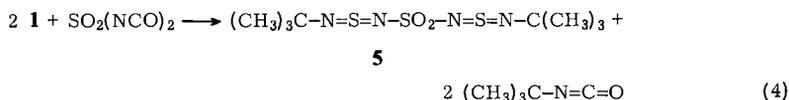


Für die Umsetzungen von Sulfonylisocyanaten mit Schwefeldiimiden formulieren *Appel* und *Montenarh*<sup>5)</sup> ebenfalls dipolare Additionsverbindungen als Zwischenprodukte. Dies würde im Gegensatz zu den oben genannten Ergebnissen stehen, wonach das Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe an ein Stickstoffatom der Schwefeldiimidgruppe gebunden sein sollte. Wir haben deshalb die Reaktionen von Isocyanaten mit *N,N'*-Di-*tert*-butylschwefeldiimid aufgenommen mit dem Ziel, 1:1-Additionsprodukte zu isolieren. Dazu haben wir verschiedene Isocyanate eingesetzt, bei denen das Stickstoffatom der Isocyanatgruppe an die Elemente Schwefel, Kohlenstoff und Phosphor gebunden ist. In den von uns untersuchten Beispielen ließ sich kein Additionsprodukt isolieren. Die Reaktion verläuft nur entsprechend Gleichung (1), wenn R ein elektronenziehender Rest ist. Sonst findet keine Reaktion statt.

**1****2**

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>2e</b>
R	n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub>	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CO	(O)PCl <sub>2</sub>

**2a–e** sind im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten, die hellgelb bis rot gefärbt sind und mit Wasser hydrolysieren. Die Ausbeuten sind gut, teilweise sogar quantitativ. Während die Phosphorverbindungen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(O)NCO und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P(O)(NCO)<sub>2</sub> nicht mit **1** reagieren, kann man in **2e** die Chloratome gegen Fluoratome (Gl. 2) oder Dimethylaminogruppen (Gl. 3) austauschen und erhält so weitgehend hydrolysebeständige Phosphor-Schwefelverbindungen.

**3****4****5**

Im Falle der Reaktion zu **4** wird demonstriert, wie über diesen Umweg auch Verbindungen mit elektronenliefernden Substituenten hergestellt werden können. Beide Isocyanatgruppen reagieren im Sulfonyldiisocyanat, SO<sub>2</sub>(NCO)<sub>2</sub>, mit **1** (Gl. 4).

<sup>5)</sup> R. *Appel* und M. *Montenarh*, Chem. Ber. **109**, 2437 (1976).

Bisher sind eine Reihe von Derivaten bekannt, bei denen Schwefeldiimidgruppen über ein Schwefelatom der Koordinationszahl 2 verbrückt sind. In **5** haben wir unseres Wissens die erste acyclische Verknüpfung über ein Schwefelatom der Koordinationszahl 4. **5** ist eine farblose hydrolyseempfindliche Festsubstanz.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Hoechst AG* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die großzügige Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel werden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet. Massenspektren: Atlas CH 7, 70 eV. — <sup>1</sup>H-NMR: Varian 100 MHz, TMS als externer Standard.

Ausgangsverbindungen: *N,N'*-Di-*tert*-butylschwefeldiimid<sup>6)</sup>, Phosphoryldichloridisocyanat<sup>7)</sup>.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für 2a–e*: Man legt **1** in 2.5 ml trockenem Methylenchlorid (pro mmol **1**) vor und läßt bei Raumtemp. unter Rühren die äquimolare Menge des Isocyanats zutropfen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert.

*N-tert-Butyl-N'-(1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorbutylsulfonyl)schwefeldiimid (2a)*: 3.5 g (0.02 mol) **1** und 6.5 g (0.02 mol) n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>NCO, 6 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 58–60°C/0.02 Torr, Ausb. 6.2 g (77%). — MS: *m/e* = 385 (M – CH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = –1.64.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>F<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (400.1) Ber. C 24.0 H 2.25 N 7.0 S 16.0  
Gef. C 24.2 H 2.3 N 7.1 S 15.7

*N-tert-Butyl-N'-(3-chlorphenyl)schwefeldiimid (2b)*: 3.5 g (0.02 mol) **1** und 3.1 g (0.02 mol) 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCO, 6 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 112–114°C/0.02 Torr, Ausb. 4.3 g (93%). — MS: *m/e* = 228 (M). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = –1.48.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>S (228.5) Ber. C 52.51 H 5.68 N 12.25 S 14.0  
Gef. C 52.4 H 5.7 N 12.3 S 13.7

*N-tert-Butyl-N'-(3-(trifluormethyl)phenyl)schwefeldiimid (2c)*: 5.2 g (0.03 mol) **1** und 5.6 g (0.03 mol) 3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCO, 6 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 67–69°C/0.02 Torr, Ausb. 5.9 g (75%). — MS: *m/e* = 262 (M). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = –1.48, <sup>19</sup>F-NMR: δ = –63.1.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (262.1) Ber. C 50.38 H 4.96 N 10.68 S 12.21  
Gef. C 50.3 H 5.1 N 10.7 S 12.3

*N-Acetyl-N'-tert-butylschwefeldiimid (2d)*: 7.0 g (0.04 mol) **1** und 3.4 g (0.04 mol) CH<sub>3</sub>CONCO in 100 ml Benzol als Lösungsmittel, 12 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 68–69°C/0.02 Torr, Ausb. 5.3 g (83%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = –2.17 (CH<sub>3</sub>), –1.51 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS (160.1) Ber. C 45.0 H 7.50 N 17.50 S 20.0  
Gef. C 45.7 H 7.7 N 17.3 S 19.5

*N-tert-Butyl-N'-(dichlorphosphoryl)schwefeldiimid (2e)*: 3.5 g (0.02 mmol) **1** und 3.2 g (0.02 mol) OPCL<sub>2</sub>NCO, 6 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 94–96°C/0.02 Torr, Ausb. 3.2 g (68%). — MS: *m/e* = 234 (M). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = –1.60.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OPS (234.9) Ber. C 20.42 H 3.82 N 11.91 P 13.19 S 13.61  
Gef. C 20.5 H 3.8 N 11.9 P 12.8 S 13.2

<sup>6)</sup> D. H. Clemens, A. I. Bell und J. L. L. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1487.

<sup>7)</sup> A. V. Kirsanov und M. S. Marenets *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 2256 (1959) [Chem. Abstr. **54**, 10855e (1960)].

*N-tert-Butyl-N'-(difluorophosphoryl)schwefeldiimid (3)*: 4.7 g (0.02 mol) **2e** und 3.0 g NaF (im Überschuß) werden in 50 ml CH<sub>3</sub>CN 12 h unter Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat destilliert. Sdp. 49–50°C/0.02 Torr, Ausb. 2.5 g (72%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = –1.60, <sup>19</sup>F-NMR: δ = –71.97, *J*<sub>F-P</sub> = 1015 Hz.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OPS (202.0) Ber. C 23.76 H 4.45 F 18.81 N 13.86 P 15.34  
Gef. C 24.2 H 4.6 F 18.1 N 14.2 P 15.3

*N-[Bis(dimethylamino)phosphoryl]-N'-tert-butylschwefeldiimid (4)*: 4.7 g (0.02 mol) **2e** werden in 100 ml Ether vorgelegt und auf –15°C gekühlt. Danach werden unter Rühren 0.08 mol Dimethylamin eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das ausgefallene [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]Cl abfiltriert und der Rückstand destilliert. Sdp. 118–120°C/0.02 Torr, Ausb. 2.1 g (74%). <sup>1</sup>H-NMR: δ = –2.62 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], –1.54 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>OPS (252.1) Ber. C 38.09 H 8.33 N 22.22 P 12.30 S 12.96  
Gef. C 38.0 H 8.5 N 22.1 P 11.9 S 12.2

*N,N'-Sulfonyl-bis(tert-butylschwefeldiimid) (5)*: 9.9 g (0.06 mol) **1** und 4.4 g (0.03 mol) SO<sub>2</sub>(NCO)<sub>2</sub> werden 5 h unter Rückfluß erhitzt, der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Schmp. 44–45°C, Ausb. 6.7 g (78%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = –1.57.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (298.2) Ber. C 32.21 H 6.04 N 18.79 S 32.21  
Gef. C 32.3 H 6.1 N 18.6 S 32.0

[37/78]