

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 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 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**).

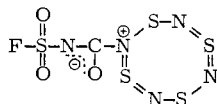
Bei der Reaktion von Isocyanaten mit Phosphinen¹⁾ haben wir aufgrund einer Kristallstrukturanalyse zeigen können, daß als Zwischenstufen Verbindungen mit betainartigen Strukturen auftreten. Ähnliches Verhalten zeigt das Addukt von S_4N_4 und SO_3 . Unter Erhöhung der Koordinationszahl bildet sich am Schwefelatom ein Onium-Zentrum aus. Im Gegensatz dazu formulieren Appel, Montenarh und Ruppert²⁾, daß die Bildung der Monoaddukte von S_4N_4 mit Sulfonylisocyanaten ausschließlich über 1,2- oder 1,4-Cycloadditionen erfolgen. Da sich die Additionsprodukte von S_4N_4 und SO_3 ³⁾ wie auch von S_4N_4 und Fluorsulfonylisocyanat jedoch in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften ähnlich verhalten, sind wir dieser Frage nachgegangen und haben die Kristallstruktur des Monoaddukts von FSO_2NCO mit S_4N_4 bestimmt⁴⁾. 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 S_4N_4 gebunden.

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

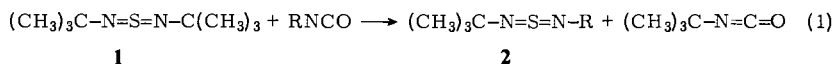
²⁾ R. Appel, M. Montenarh und I. Ruppert, Chem. Ber. **108**, 582 (1975).

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

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

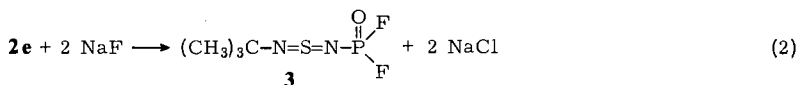
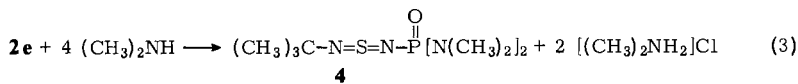
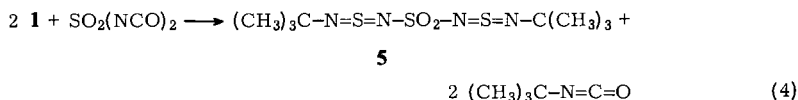


Für die Umsetzungen von Sulfonylisocyanaten mit Schwefeldiimiden formulieren *Appel* und *Montenarh*⁵⁾ ebenfalls dipolare Additionsverbindungen als Zwischenprodukte. Dies würde im Gegensatz zu den oben genannten Ergebnissen stehen, wonach das Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe an ein Stickstoffatom 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**

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

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 (CH₃)₂P(O)NCO und (CH₃)₃P(O)(NCO)₂ 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, SO₂(NCO)₂, mit **1** (Gl. 4).

⁵⁾ 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. — ¹H-NMR: Varian 100 MHz, TMS als externer Standard.

Ausgangsverbindungen: *N,N'*-Di-*tert*-butylschwefeldiimid⁶⁾, Phosphoryldichloridisocyanat⁷⁾.

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-C₄F₉SO₂NCO, 6 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 58–60°C/0.02 Torr, Ausb. 6.2 g (77%). — MS: *m/e* = 385 (M – CH₃). — ¹H-NMR: δ = –1.64.

C₈H₉F₉N₂O₂S₂ (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-ClC₆H₄NCO, 6 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 112–114°C/0.02 Torr, Ausb. 4.3 g (93%). — MS: *m/e* = 228 (M). — ¹H-NMR: δ = –1.48.

C₁₀H₁₃ClN₂S (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-CF₃C₆H₄NCO, 6 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 67–69°C/0.02 Torr, Ausb. 5.9 g (75%). — MS: *m/e* = 262 (M). — ¹H-NMR: δ = –1.48, ¹⁹F-NMR: δ = –63.1.

C₁₁H₁₃F₃N₂S (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) CH₃CONCO in 100 ml Benzol als Lösungsmittel, 12 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 68–69°C/0.02 Torr, Ausb. 5.3 g (83%). — ¹H-NMR: δ = –2.17 (CH₃), –1.51 [C(CH₃)₃].

C₆H₁₂N₂OS (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) OPCI₂NCO, 6 h Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 94–96°C/0.02 Torr, Ausb. 3.2 g (68%). — MS: *m/e* = 234 (M). — ¹H-NMR: δ = –1.60.

C₄H₉Cl₂N₂OPS (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

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

⁷⁾ 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 CH₃CN 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%). — ¹H-NMR: δ = –1.60, ¹⁹F-NMR: δ = –71.97, *J*_{F-P} = 1015 Hz.

C₄H₉F₂N₂OPS (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 [(CH₃)₂NH₂]Cl abfiltriert und der Rückstand destilliert. Sdp. 118–120°C/0.02 Torr, Ausb. 2.1 g (74%). ¹H-NMR: δ = –2.62 [N(CH₃)₂], –1.54 [C(CH₃)₃].

C₈H₂₁N₄OPS (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) SO₂(NCO)₂ werden 5 h unter Rückfluß erhitzt, der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Schmp. 44–45°C, Ausb. 6.7 g (78%). — ¹H-NMR: δ = –1.57.

C₈H₁₈N₄O₂S₃ (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]