

Über die Umsetzung von N-Fluorsulfonylisocyanat mit verschiedenen Phosphorverbindungen

Von

Hellmut Hoffmann*, Heinz Förster* und Grikor Tor-Poghossian**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 16. August 1968)

N-Fluorsulfonylisocyanat bildet mit Triphenylphosphin, Phosphorigsäuretrisdimethylamid und Phosphorigsäuretriäthylester 1:1-Addukte unterschiedlicher Stabilität. Die Bildung von N-Fluorsulfonylcarbodiimiden aus N-Fluorsulfonylisocyanat und dem Phospholenoxid **7** gelingt nicht, da die Reaktion auf der Stufe des N-Fluorsulfonylphospholenimins stehenbleibt.

Reaction of N-Fluorosulfonyl Isocyanate with Phosphorus Compounds

1:1-adducts of different stability are the products of the interaction of N-fluorosulfonylisocyanate with triphenylphosphine, phosphorous acid tris(dimethylamide), and triethyl phosphite. No N-fluorosulfonylcarbodiimides are formed from N-fluorosulfonylisocyanate and phospholene oxide (**7**), since the reaction does not proceed beyond the intermediate N-fluorosulfonylphospholene imine.

Nach Befunden verschiedener Autoren¹⁻³ katalysieren tert. Phosphine die Polymerisation von Alkyl- und Arylisocyanaten. Als Primärschritt wird dabei eine Adduktbildung zwischen Isocyanat und Phosphin angenommen. Ein isolierbares Addukt konnte jedoch bisher nur aus dem sehr reaktionsfähigen Sulfuryldiisocyanat und Triphenylphosphin erhalten

* Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld, Pflanzenschutz-Laboratorium.

** Universität Teheran.

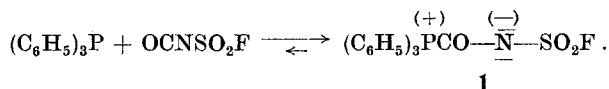
¹ A. W. Hofmann, Ber. dtsh. Chem. Ges. **3**, 765 (1870).

² K. H. Slotta und R. Tschesche, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 295 (1927).

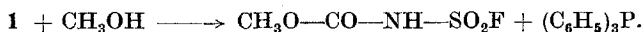
³ L. Horner und K. Klüpfel, Ann. Chem. **591**, 69 (1955).

werden⁴. Da Halogensulfonylisocyanate noch anlagerungsfreudiger sind, lag es nahe, deren Verhalten gegenüber Derivaten des dreiwertigen Phosphors zu untersuchen.

N-Chlorsulfonylisocyanat erwies sich für diese Untersuchung als ungeeignet. Bereits bei tiefer Temperatur treten, vermutlich unter Angriff am Halogen, im einzelnen nicht geklärte Reduktionsreaktionen auf, die zur Freisetzung von Schwefeldioxid führen⁵. Übersichtlich verlaufen hingegen die Reaktionen mit N-Fluorsulfonylisocyanat. Dieses bildet mit Triphenylphosphin ein isolierbares, betainartiges 1:1-Addukt der Struktur 1

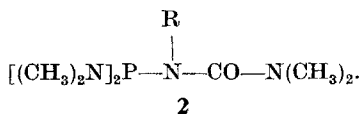


Das Betain 1 ist in trockener Luft beständig, reagiert jedoch sehr leicht mit Methanol unter Bildung von N-Fluorsulfonylurethan und Freisetzung von Triphenylphosphin

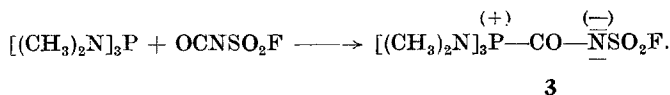


Die Bildung von 1 ist offenbar reversibel; beim längeren Behandeln mit Methyljodid erhält man Methyltriphenylphosphoniumjodid.

Phosphorigsäuretrisdimethylamid reagiert nach Befunden von *Oertel*, *Malz* und *Holtschmidt*⁶ mit Isocyanaten zum Teil unter Bildung von Additionsprodukten der Struktur 2:



Die sehr stürmische Reaktion mit N-Fluorsulfonylisocyanat verläuft offenbar anders. Man erhält ein relativ hydrolysestabiles Addukt der Formel 3:



Für eine Verbindung des Typs 2 wäre leichte Solvolyzierbarkeit zu erwarten. 3 hingegen läßt sich aus Wasser umkristallisieren und verändert sich nicht bei mehrstündigem Kochen mit Methanol. Es eignet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln hervorragend zum Nachweis und zur Bestimmung von N-Fluorsulfonylisocyanat. Die größere

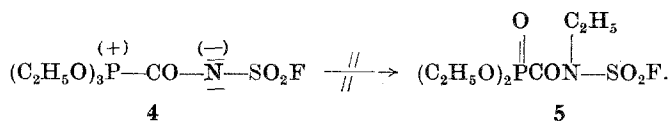
⁴ R. Appel und H. Rittersbacher, Chem. Ber. 97, 852 (1964).

⁵ Diplomarbeit D. Rohe, Mainz.

⁶ G. Oertel, H. Malz und H. Holtschmidt, Chem. Ber. 97, 891 (1964).

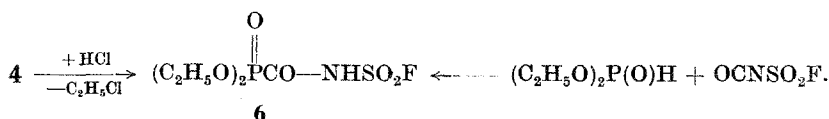
Beständigkeit des Betains **3** im Vergleich zu **1** hat eine Parallele in der geringen Alkaliempfindlichkeit der aus Phosphorigsäuretrisdimethylamid und Alkalihalogeniden erhältlichen *quasi*-Phosphoniumsalze. Die Donatorwirkung der Dimethylaminogruppen erschwert in beiden Fällen die unter Angriff am Oniumphosphor beginnende Solvolyse.

Unbeständig ist hingegen das aus Triäthylphosphit und N-Fluorsulfonylisocyanat bei tiefer Temperatur kristallin erhältliche Addukt **4**. Es zersetzt sich bereits langsam bei Raumtemperatur. Das erwartete Umlagerungsprodukt **5** konnte hierbei nicht nachgewiesen werden.

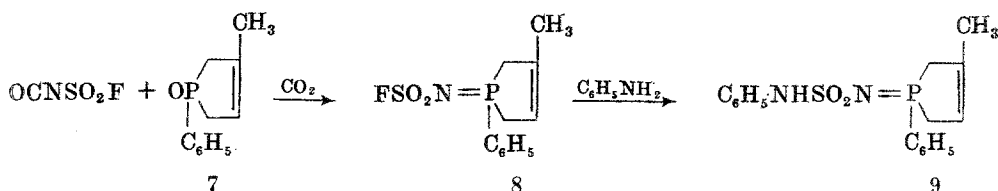


Versetzt man eine Lösung der Zersetzungsprodukte von **4** mit Anilin, so erhält man (in ungeklärter Weise) N,N'-Diphenylformamidin. (Weitere Untersuchungen sollen klären, ob bei der Zersetzung von **4** ein Isonitril entsteht.)

Frisch hergestelltes **4** bildet mit Chlorwasserstoff **6**, das auch aus Phosphorigsäurediäthylester und N-Fluorsulfonylisocyanat erhalten werden kann⁷.



In der Hoffnung, ein Difluorsulfonylcarbodiimid zu erhalten⁸, wurde N-Fluorsulfonylisocyanat mit dem Phospholenoxid **7** umgesetzt. Die Reaktion bleibt jedoch auf der Stufe des N-Fluorsulfonylphosphinimins **8** stehen.



8 reagiert nicht mit überschüssigem N-Fluorsulfonylisocyanat. Auch mit anderen Isocyanaten findet keine Umsetzung statt. Die Verbindung **8**

⁷ Über die analoge Reaktion mit sek. Phosphinoxiden s. *H. Hoffmann* und *P. Schellenbeck*, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966).

⁸ *T. W. Campbell, I. I. Monagle* und *V. S. Foldi*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3673 (1962).

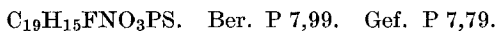
wurde in Form ihres Umsetzungsproduktes mit Anilin (9) isoliert. 9 kann aus 7 auch mit Chlorsulfonylisocyanat und Anilin erhalten werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Farbwerken Hoechst AG danken wir für die freundliche Überlassung von Chlorsulfonylisocyanat.

Experimenteller Teil

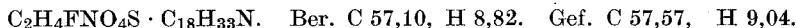
Addukt aus Triphenylphosphin und Fluorsulfonylisocyanat

1,25 g (10 mMol) Fluorsulfonylisocyanat in 50 cm³ absol. Äther werden zu 2,62 (10 mMol) Triphenylphosphin in 150 ml absol. Äther getropft. Dabei fallen 3,65 g (94%) **1**, Schmp. 154°, aus.



Methanolyse von 1

3,87 g (10 mMol) **1** werden in 25 ml trock. Toluol suspendiert und mit 0,96 g (30 mMol) Methanol 30 Min. auf 100° erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 30 ml trock. Äther aufgenommen. Bei Zusatz von 2,63 g Tricyclohexylamin fallen 3,5 g (84%) des *Tricyclohexylaminsalzes* des N-Fluorsulfonylcarbamidsäuremethylesters aus. Die Verbindung ist identisch mit einer aus Fluorsulfonylisocyanat, Methanol und Tricyclohexylamin bereiteten Vergleichsprobe. Schmp. und Mischschmp. 181°.



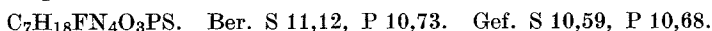
Das Filtrat dieser Fällung wird mit verd. HCl ausgeschüttelt und anschließend eingedampft. Es hinterbleiben 2,6 g (98%) Triphenylphosphin. Schmp. und Mischschmp. 78°.

1 und Methyljodid

3,87 g (10 mMol) **1** werden in 30 ml trock. Äther suspendiert und mit 15 ml CH₃J 24 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus 2-Nitropropan/Äther umkristallisiert; 2,7 g (66%) Methyltriphenylphosphoniumjodid. Schmp. und Mischschmp. 183°.

Addukt aus N-Fluorsulfonylisocyanat und Phosphorigsäuretrisdimethylamid

Zu 8,15 g (50 mMol) Phosphorigsäuretrisdimethylamid in 50 ml absol. Äther werden unter Eiskühlung 7,25 g (50 mMol) Fluorsulfonylisocyanat getropft. Bei der stark exothermen Reaktion scheiden sich 14,2 g = 93% **3** ab; Schmp. 152°.



Die Verbindung kann aus Wasser umkristallisiert werden. Sie verändert sich nicht beim 3stdg. Erhitzen in Methanol.

Fluorsulfonylisocyanat und Triäthylphosphit

a) Umsetzung von 4 mit Chlorwasserstoff

Zu 8,3 g (50 mMol) Triäthylphosphit in 70 ml absol. Äther werden bei — 20° 6,25 g (50 mMol) Fluorsulfonylisocyanat eingetropft, wobei ein kristal-

liner Niederschlag ausfällt. Anschließend werden bei 0° 50 mMol HCl langsam eingeleitet. Nach 6stdg. Rühren bei Zimmertemp. wird der Äther abgezogen und der Rückstand mit Petroläther (PA) kristallin gerieben. 9,20 g (70%) N-Fluorsulfonyldiäthylphosphonoformamid, Schmp. und Mischschmp. 88 bis 89°.

b) *Umsetzung von 4 mit Anilin*

Zu 8,3 g (50 mMol) Triäthylphosphit in 70 ml Äther werden bei — 20° 6,25 g (50 mMol) Fluorsulfonylisocyanat zugesetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle schmelzen beim Erwärmen auf Raumtemp. zu einem in Äther unlöslichen Öl, 14,5 g (99%). Das Öl wird 14 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen, wobei es in Lösung geht. Die Lösung wird mit 9,3 g (100 mMol) Anilin versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird der Äther abgezogen, der Rückstand in Methanol aufgenommen und in 2*n*-NaOH gegossen. Dabei fallen 1,96 g (20%) N,N'-Diphenylformamidin aus; Schmp. und Mischschmp. 135°.

N-Fluorsulfonyl-diäthoxyphosphonoformamid

12,42 g (0,1 Mol) Phosphorigsäurediäthylester in 100 ml PÄ werden mit 11,25 g (0,09 Mol) Fluorsulfonylisocyanat unter Kühlung mit Eiswasser versetzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. werden die Kristalle abfiltriert. 23 g (97%), Schmp. 88—89° (nach Umkristallisieren aus Ligroin).

C₅H₁₁FNO₆PS. Ber. P 11,77. Gef. P 11,86.

1-Phenylamidosulfonyl-1-phenyl-3-methyl-3-phospholenimin

1,25 g (10 mMol) Fluorsulfonylisocyanat werden zu 1,92 g (10 mMol) Phospholenoxid 7 getropft. Dabei werden 22 ml CO₂ freigesetzt. (Weiterer Zusatz von Fluorsulfonylisocyanat führt — wie in einem gesonderten Versuch gezeigt wurde — auch beim Erhitzen auf 100° nicht zu einer vermehrten CO₂-Bildung.) Anschließend wird mit 2,79 g (30 mMol) Anilin versetzt, 6 Stdn. auf 100° erhitzt und aus wenig Methanol umkristallisiert. 2,8 g 9 (81%), Schmp. 165—167°.

C₁₇H₁₉N₂O₂PS. Ber. C 58,95. Gef. C 58,62.

Der gleiche Stoff wurde in einem analogen Versuch mit Chlorsulfonylisocyanat erhalten.