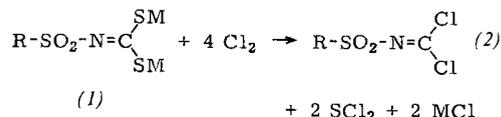


Sulfonyl-isocyaniddichloride und -carbodiimide [1]

Von Dr. B. Anders und Dr. E. Kühle

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken
Bayer AG., Leverkusen

Sulfonylisocyaniddichloride (2) erhält man mit sehr guten Ausbeuten bei der Chlorierung von Salzen der Sulfonylimino-dithiokohlensäure (1), M = K.



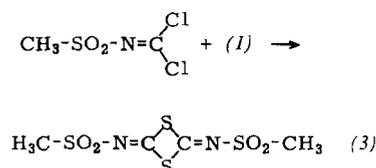
(2), R	Kp [°C/Torr]	n _D ²⁰	Ausb. [%]
(a), CH ₃	104/18	1,5449	66
(b), C ₄ H ₉	72/0,2	1,5171	85
(c), Cyclohexyl	92/0,2	1,5489	60
(d), C ₆ H ₅ CH ₂	120/0,5 Fp = 38 °C		64
(e), C ₆ H ₅	100/0,3	1,6012	75
(f), o-CH ₃ C ₆ H ₄	114/0,15	1,6010	84
(g), p-CH ₃ C ₆ H ₄	109/0,4	1,5938	88
(h), o-ClC ₆ H ₄	127/0,4	1,6168	73
(i), m-ClC ₆ H ₄	90/0,01	1,6132	66
(j), p-ClC ₆ H ₄	105/0,6	1,6173	65
(k), m,p-Cl ₂ C ₆ H ₃	102/0,01 Fp = 33 °C		70
(l), α-Thienyl	93/0,02	1,6139	63
(m), p-CH ₃ CONH-C ₆ H ₄	Fp = 130–132 °C		67

Die exotherm verlaufende Reaktion wird mit Suspensionen der wasserfreien Salze (1) in inerten Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) unter Kühlung durchgeführt. Die Reinigung von (2) gelingt nach Absaugen des Kaliumchlorids und Verdampfen des Lösungsmittels im allgemeinen durch Destillation.

Statt Phosgen können 2 Mol Chlorameisensäureester (hierbei entstehen neben (2) Thiopyrokohlensäureester), Phosphor-pentachlorid oder weniger vorteilhaft auch Thionylchlorid und Sulfurylchlorid verwendet werden.

Die Sulfonylisothiocyanate sind sehr reaktionsfähige Acylierungsmittel. Sie reagieren bei Raumtemperatur glatt mit NH-, alkoholischen OH- oder SH-Gruppen. Phenolische OH-Gruppen bedürfen längerer Reaktionszeiten oder der Katalyse durch tert. Amine.

Einige Sulfonylisothiocyanate neigen beim Stehen zur Dimerisierung, so (2a), (2j) und besonders (2i). Die Struktur (3) der Dimeren ergibt sich aus ihrer Bildung aus Sulfonylisocyaniddichloriden [5] und (1):



Verbindungen der Art (3) dissoziieren beim Erhitzen über den Schmelzpunkt vollständig zu (2).

Eingegangen am 29. Januar und 19. März 1965 [Z 938]

[*] DAS 1183492 (28. Mai 1963), Farbenfabriken Bayer, Erf.: K. Dickoré u. E. Kühle.

[1] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 781 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).

[2] W. Gauß, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., unveröffentlichte Versuche (1953).

[3] W. Hägele, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1963, S. 18.

[4] R. Gompper u. W. Hägele, Angew. Chem. 74, 753 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 553 (1962).

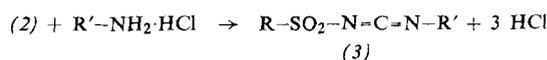
[5] B. Anders u. E. Kühle, Angew. Chem. 77, 430 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Nr. 5 (1965).

(2), R	Fp [°C]	Ausb. (nach Umkristallisation) [%]
CH ₃	76–78	73
p-ClC ₆ H ₄	75–77	52
p-CH ₃ C ₆ H ₄	80–85	89

Das Salz wird in einem gegen Chlor beständigen Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, aufgeschwemmt, bei Raumtemperatur unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Chlor umgesetzt und anschließend vom Kaliumchlorid abfiltriert. Die Sulfonylisocyaniddichloride verbleiben als kristalline oder ölige Rückstände beim Einengen des Lösungsmittels und können aus Kohlenwasserstoffen umkristallisiert werden.

Sulfonylisocyaniddichloride zeigen im IR-Spektrum eine $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1650 cm⁻¹ (Alkyl- und Aryl-isocyaniddichloride: 1600 bis 1610 cm⁻¹). Durch die Anwesenheit der Sulfonylgruppe sind die Verbindungen wesentlich reaktionsfähiger als Isocyaniddichloride [2].

Die kürzlich beschriebenen [3] Sulfonylcarbodiimide (3) erhält man in sehr guten Ausbeuten (oft 95–100%) beim Erwärmen von Sulfonylisocyaniddichloriden (2) mit Hydrochloriden von primären Aminen in inerten Lösungsmitteln (z. B. Toluol) auf 100–140 °C. Die Sulfonylcarbodiimide fallen



in kristalliner oder öliger Form an. Sie sind häufig gut haltbar, neigen zum Teil jedoch zur Polymerisation. Die Addition von Wasser unter Bildung von Sulfonylharnstoffen verläuft ohne Zusatz von Säuren sehr schnell. So wird z. B. N-Cyclohexyl-N-tosylcarbodiimid in einer 30% Wasser enthaltenden Dioxanlösung bei Raumtemperatur bereits in ca. 4 min zu 50% in den entsprechenden Harnstoff umgewandelt.

Eingegangen am 29. Januar und 19. März 1965 [Z 940]

[1] Deutsche Patent-Anmeldungen F 41 515 IVb/12o (11. Dez. 1963) u. F 43 707 IVc/12o (8. Aug. 1964), Farbenfabriken Bayer, Erf.: B. Anders u. E. Kühle.

[2] E. Kühle, Angew. Chem. 74, 861 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 647 (1962).

[3] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 781 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).