

Für vernetzte redispersierbare Polyurethan-Ionomer-Suspensionen zeichnen sich Anwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung mikroporöser Flächengebilde (Syntheseleder) ab.

Bei den in diesem Aufsatz zitierten eigenen Arbeiten wurden wir von einer Reihe Kollegen der Anwendungstechnischen Abteilung, der Analytik, der Ingenieurabteilung sowie der Technika unterstützt. Besonderen An-

teil haben Herr Dr. M. Hoffmann (Polymer-Analytik) sowie Herr Dr. Erwin Müller, unter dessen Leitung die Entwicklung stand. Ihnen allen sei an dieser Stelle gedankt. Unser besonderer Dank gilt dem früheren Leiter des Wissenschaftlichen Hauptlaboratoriums, Herrn Prof. Dr. O. Bayer, der 1962 den Anstoß zu diesen Arbeiten gab und sie durch zahlreiche Diskussionen förderte.

Eingegangen am 23. September 1969 [A 737]

## Chlorsulfonylierte Kohlensäurederivate

Von G. Zumach und E. Kühle[\*]

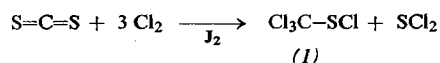
Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

In diesem Aufsatz werden zunächst die Synthesen von Chlorcarbonylsulfonylchlorid und seinen Iminoanaloga beschrieben. Das chemische Verhalten dieser bifunktionellen Verbindungen wird an ausgewählten Beispielen aufgezeigt. Hierbei nehmen die Synthesen fünfgliedriger Heterocyclen mit Schwefel, Sauerstoff und/oder Stickstoff eine bevorzugte Stellung ein.

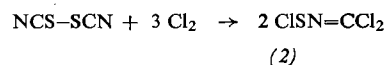
### 1. Einleitung

Dieser Aufsatz befaßt sich mit Verbindungen, die als Kohlensäure- und gleichzeitig als Sulfensäurederivate angesehen werden können. Zwei Verbindungen dieser Reihe, das Trichlormethansulfonylchlorid (1) und das N-Dichlormethylen-sulfonylamid-chlorid (2), sind seit langem bekannt.

Das formal aus einer Orthokohlensäuretrichlorid- und einer Sulfonylchloridgruppe zusammengesetzte Trichlormethansulfonylchlorid (1), das vor 100 Jahren von Rathke<sup>[1]</sup> durch Chlorierung von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Jod als Katalysator erstmals synthetisiert worden ist, wird heute nach dem gleichen Verfahren großtechnisch hergestellt.



1924 haben Kaufmann und Liepe<sup>[2]</sup> durch Chlorierung von Dirhodan „Rhodantrichlorid“ erhalten, das später als (2) erkannt wurde<sup>[3]</sup>.



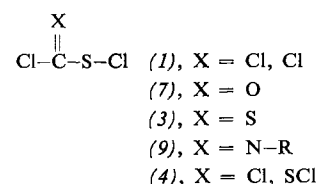
[\*] Dr. G. Zumach und Dr. E. Kühle  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
der Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] B. Rathke, Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 858 (1870).

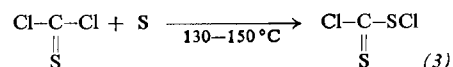
[2] H. P. Kaufmann u. J. Liepe, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 923 (1924).

[3] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 649 (1969).

Während sich (2) bei den meisten Reaktionen unter Abspaltung von Cyanchlorid wie ein verkapptes Schwefeldichlorid verhält, leiten sich vom Trichlormethansulfonylchlorid (1) die hier zu behandelnden chlorsulfonylierten Kohlensäurederivate ab:



Im folgenden sollen Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7), die Imino-chlormethansulfonylchloride (9)<sup>[4]</sup> sowie auch Chlorthiocarbonylsulfonylchlorid (3) und Dichlormethanbis(sulfonylchlorid) (4) betrachtet werden. Chlorthiocarbonylsulfonylchlorid (3), das als Zwischenstufe bei der Schwefelkohlenstoffchlorierung auftreten sollte, ist unseres Wissens bisher nicht hergestellt, aber von Klason<sup>[5]</sup> als Produkt bei der Schwefelung von Thiophosgen beschrieben worden.



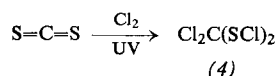
Der von Klason angegebene recht hohe Siedepunkt von 140 °C bei etwa 15 Torr dürfte für diese Verbindung wohl nicht zutreffen, da Thiophosgen unter Normaldruck bereits bei 73–74 °C siedet.

Dichlormethanbis(sulfonylchlorid) (4), ebenfalls eine Zwischenstufe der Schwefelkohlenstoffchlorierung, ist

[4] Früher als „Senföchloraddukte“ bezeichnet.

[5] P. Klason, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2376 (1887).

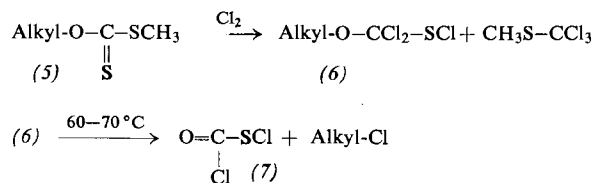
indessen auf diesem Wege in Gegenwart von UV-Licht als eine nur in der Kälte zu isolierende Verbindung mit dem extrapolierten Kochpunkt von 183 °C gefaßt worden [6]:



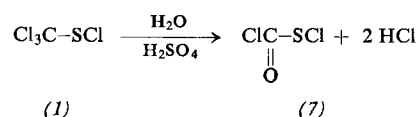
## 2. Synthesen

### 2.1. Synthesen von Chlorcarbonylsulfonylchlorid

Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7) ( $K_p = 98^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.5165$ ) ist erstmals durch Thermolyse von Alkoxydichlormethansulfonylchloriden (6) bei 60–70 °C erhalten worden [7]. Da die benötigten Ausgangsverbindungen nur aus Dithiokohlensäurealkyl-S-methylester (5) zugänglich sind [8], hat dieser Syntheseweg nur geringen präparativen Wert.

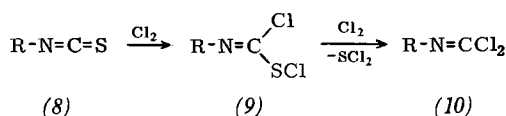


Nach einem einfachen und glatt verlaufenden Verfahren steht Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7) nun auch in technischem Maßstabe zur Verfügung. Hierzu benötigt man Trichlormethansulfonylchlorid (1), das der partiellen schwefelsauren Hydrolyse unterworfen wird [9]. Man verwendet konzentrierte Schwefelsäure mit der für die Hydrolyse notwendigen Wassermenge und erhitzt die Komponenten auf 45–50 °C. Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7) scheidet sich als mit Schwefelsäure nicht mischbares Öl ab.



### 2.2. Synthesen von Iminochlormethansulfonylchloriden

Als Zwischenstufen der zu den Isocyaniddichloriden (10) führenden Chlorierung von Isothiocyanaten (8) treten stets die Iminochlormethansulfonylchloride (9) auf [3].



[6] H. M. Pitt u. H. Bender, US-Pat. 3331872 (13. April 1964), Stauffer Chem. Comp.

[7] B. Freedman, DAS 1203742 (26. Okt. 1963), California Res. Comp.

[8] I. B. Douglass u. C. E. Osborne, J. Amer. chem. Soc. 75, 4582 (1953).

[9] W. Weiß, DBP 1224720 (11. Nov. 1964), Farbenfabriken Bayer AG.

Während die Verbindungen (9) der aliphatischen Reihe meistens instabile und nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen zu handhaben sind (Destillation unter Stickstoff), sind die Vertreter der aromatischen und acylierten Reihe hinreichend beständig (Tabelle 1).

Tabelle 1. Iminochlormethansulfonylchloride (9) [a].

R	Kp (°C/Torr) (Fp (°C))	Lit.	Ausb. (%) [b]
CH <sub>3</sub>	38/12	[10]	31
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63–65/22	[10]	54
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80–81.5/11	[10]	54
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	76–78/0.2	[10]	61
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84–86/0.15	[3, 11]	97
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	109–112/0.25	[10]	73
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	(91–92)	[12]	12
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO	(115–116)	[13]	70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C(=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(189–190)	[14]	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub>	104–105/0.075	[3]	
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	[c]	[3]	

[a] Arylendi(iminochlormethansulfonylchloride)

ClS-C(Cl)=N-R-N=C(Cl)-SCl: R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Fp = 82–83 °C [11];

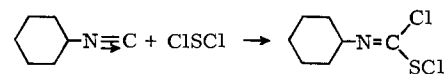
R = 4-CH<sub>3</sub>-1,3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Fp = 75–75.5 °C [11];

R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(p), Fp = 158–160 °C [3].

[b] Ausbeuten nicht optimiert.

[c] Als Derivat charakterisiert.

Einen Strukturbeweis für die Verbindungen (9) bietet ihre Synthese aus Schwefeldichlorid und Isocyaniden, z. B. aus Cyclohexylisocyanid.

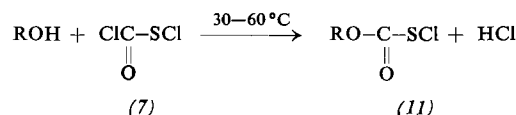


## 3. Umwandlungen des Chlorcarbonylsulfonylchlorids

### 3.1. Offenkettige Reaktionsprodukte

Sowohl die Chlorsulfonyl- als auch die Chlorcarbonylgruppierung des Chlorcarbonylsulfonylchlorids (7) bieten sich für nucleophile Substitutionen z. B. mit Alkoholen, Thiolen und Aminen an; diese Umsetzungen sind z. T. auch selektiv durchführbar.

Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7) im Molverhältnis 1 : 1 entstehen die Alkoxy-carbonylsulfonylchloride (11) [15] (Tabelle 2).



Man erzielt bei dieser Reaktion recht gute Ausbeuten, wenn man den Alkohol bei 30–60 °C zum vorgelegten Chlorcarbonylsulfonylchlorid gibt und dafür sorgt,

[10] G. Zumach, unveröffentlicht.

[11] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 77, 427 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 432 (1965).

[12] Z. M. Ivanova, N. A. Kirsanova u. G. I. Derkač, Ž. org. Chim. 1, 2186 (1965).

[13] R. Neidlein u. W. Haussmann, Pharmaz. Arch. 300, 609 (1967).

[14] G. I. Derkač u. N. A. Kirsanova, Ž. org. Chim. 3, 1144 (1967).

[15] E. Mühlbauer u. W. Weiß, Dtsch. Pat.-Anm. P 1 568 633.5 (2. Dez. 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

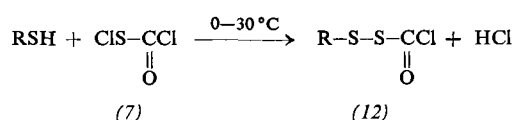
Tabelle 2. Alkoxycarbonylsulphenylchloride (11).

R	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%) [a]	R	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%) [a]
CH <sub>3</sub>	73–74/100	74	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	99–104/19	69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45–47/15–16	78	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	155–159/14	63
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	99/100	95.5	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	93–96/20	56
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	89–93/0.3	78			

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

daß am Ende der Reaktion noch ein wenig Chlorcarbonylsulphenylchlorid vorhanden ist.

Im Gegensatz zu den Alkoholen reagieren aliphatische Thiole mit Chlorcarbonylsulphenylchlorid in äquimolaren Mengen am Chlorsulphenylrest unter Bildung der Alkyl-chlorcarbonyldisulfide (12) [16].



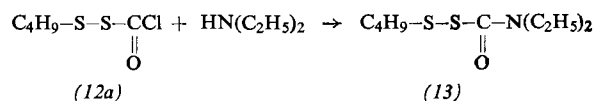
Diese Reaktion verläuft so selektiv, daß sie auch bei Thiol-Überschuß auf der Stufe der Disulfide (12) stehenbleibt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Alkyl-chlorcarbonyldisulfide (12).

R	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%) [a]
CH <sub>3</sub>	55–22	42
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59–60/11	92
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	54–55/0.2	76

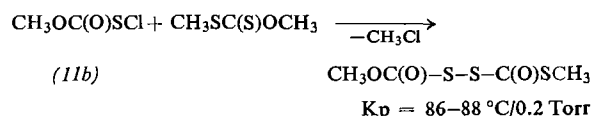
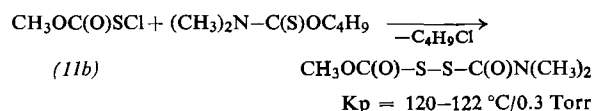
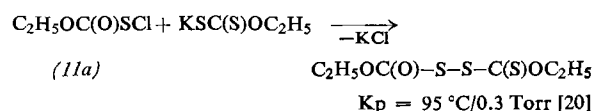
[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Die Struktur der Verbindungen (12) ergibt sich aus der bei relativ niedrigen Wellenlängen auftretenden Carbonylbande bei 5.6 µm sowie aus der Umsetzung mit einem Amin, z. B.



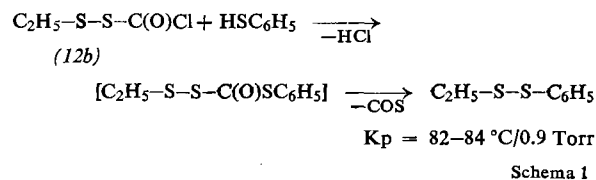
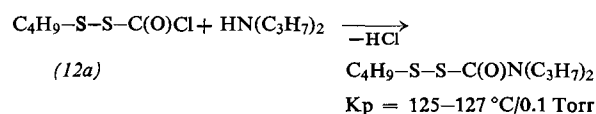
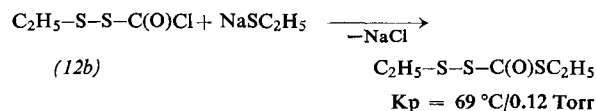
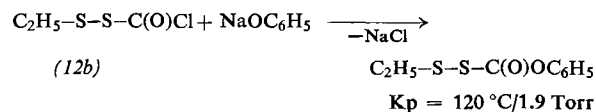
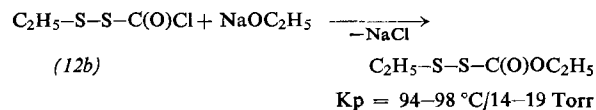
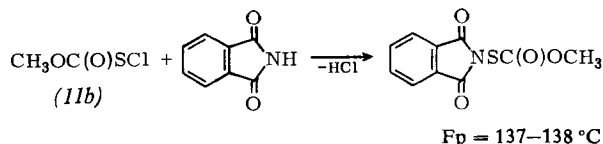
Das Butyl-*N,N*-diäthylcarbamoyl-disulfid (13) zeigt eine Carbonylbande bei 6.0 µm und liefert im Massenspektrometer Tetraäthylharnstoff, Dibutyl-disulfid und Dibutyltrithioäthylharnstoff, Dibutyl-disulfid und Dibutyltrithioäthylharnstoff [17].

Einige weitere Umwandlungen der Alkoxycarbonylsulphenylchloride (11) und Alkyl-chlorcarbonyldisulfide (12) sind in Schema 1 zusammengestellt.

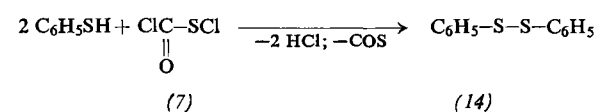


[16] E. Mühlbauer u. W. Weiß, DBP 1219925 (20. März 1965), Farbenfabriken Bayer AG.

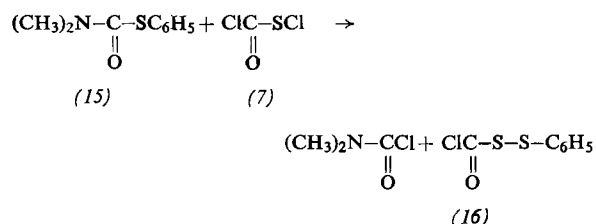
[17] Untersuchungen von Dr. W. Meise, Leverkusen.



Thiophenole werden vom Chlorcarbonylsulphenylchlorid (7) zu Diaryldisulfiden (14) oxidiert.



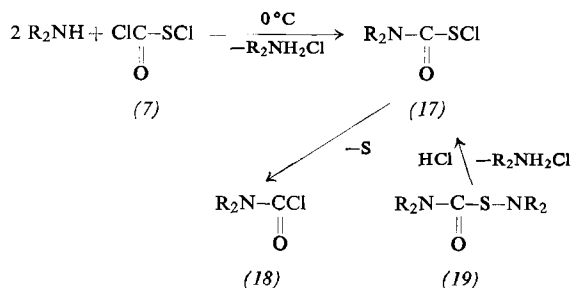
Auf anderem Wege lassen sich auch die Aryl-chlorcarbonyldisulfide herstellen. Läßt man nämlich Chlorcarbonylsulphenylchlorid (7) auf einen Thio-carbamidsäure-S-arylester, z. B. (15), einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Carbamidsäurechlorid ein Aryl-chlorcarbonyldisulfid, z. B. (16) [18], Kp = 86–88 °C/0.7 Torr.



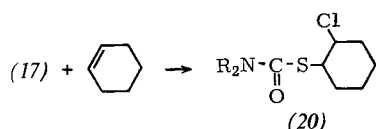
Mit aliphatischen Aminen setzt sich Chlorcarbonylsulphenylchlorid (7) in der Kälte wie mit Alkoholen zunächst am Chlorcarbonylrest um, jedoch zerfallen die hierbei entstehenden Carbamoylsulphenylchloride (17) leicht unter Schwefelabspaltung zu den Carbamidsäurechloriden (18). Auch die an sich schonende

[18] G. Zumach u. E. Kühle, Dtsch. Pat.-Anm. P 1947952.8 (23. Sept. 1969), Farbenfabriken Bayer AG.

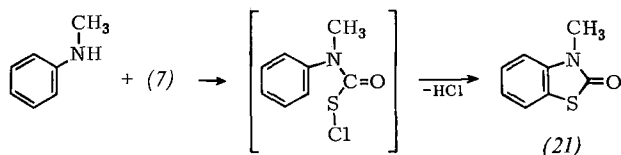
Spaltung der Carbamoylsulphenylamide (19) mit Chlorwasserstoff liefert die gleichen Produkte<sup>[19]</sup>.



Es gelingt aber, das unbeständige Carbamoylsulphenylchlorid (17) mit Cyclohexen abzufangen, z. B. zu Verbindung (20) (R = CH<sub>3</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5329).



Mit aromatischen Aminen findet diese „Abfangreaktion“ intramolekular unter Cyclisierung statt. So reagiert Chlorcarbonylsulphenylchlorid (7) mit *N*-Methylanilin praktisch quantitativ zum *N*-Methylbenzthiazolon (21)<sup>[20]</sup>, K<sub>p</sub> = 140 °C/2 Torr.



Im Molverhältnis 2 : 1 reagieren primäre und sekundäre Amine mit Chlorcarbonylsulphenylchlorid (7) glatt zu den stabilen Carbamoylsulphenylamiden (19) (Tabelle 4).

Tabelle 4. Carbamoylsulphenylamide R-C-SR (19).

R	K <sub>p</sub> (°C/Torr) (Fp (°C))	Ausb. (%) [a]	R	K <sub>p</sub> (°C/Torr) (Fp (°C))	Ausb. (%) [a]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	85–86/14	65	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NH	(113)	23.5
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N	122–124/0.13	60	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-NH	(ab 200 Zers.)	100
Morpholino	(119)	70	Anilino	(133–134)	86

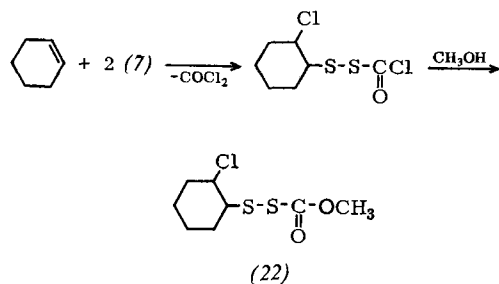
[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Außer Substitutionen vermag Chlorcarbonylsulphenylchlorid (7) auch Additionen einzugehen, von denen wir zwei Typen vorstellen.

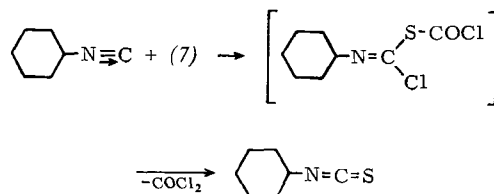
Die Addition von Verbindung (7) an Olefine im Molverhältnis 2 : 1 führt unter Phosgenabspaltung zu 2-Chloralkyl-chlorcarbonyldisulfiden. Chlorcarbonyl-(2-chlorcyclohexyl)disulfid reagiert mit Methanol zur Verbindung (22), K<sub>p</sub> = 143–145 °C/1.8 Torr.

[19] Das bei der Chlorolyse von Tetramethylthiuramdisulfid intermediär entstehende Dimethylthiocarbamid-sulphenylchlorid geht ebenfalls sofort unter Schwefelabspaltung in Dimethylthiocarbamidsäurechlorid über; vgl. E. J. Ritter, US-Pat. 2466276 (2. Febr. 1946), Sharples Chem. Inc.

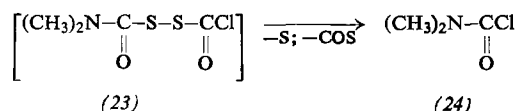
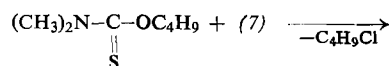
[20] E. Mühlbauer, Leverkusen, unveröffentlicht.



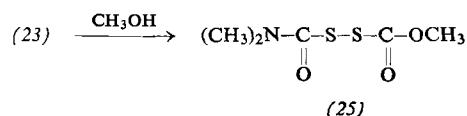
Durch Anlagerung von Chlorcarbonylsulphenylchlorid (7) an Isocyanide entstehen – ebenfalls unter Phosgenabspaltung – Isothiocyanate.



Bei der Umsetzung des Chlorcarbonylsulphenylchlorids (7) mit einem *N,N*-Dialkylthiocarbamidsäure-*O*-alkylester wird in Analogie zu einer von Harris<sup>[21]</sup> beschriebenen Reaktion Chloralkan abgespalten. Das zu erwartende Chlorcarbonyl-*N,N*-dialkylcarbamoyldisulfid, z. B. (23), zersetzt sich aber bereits bei 0 °C unter Abgabe von Schwefel und Kohlenoxysulfid zum *N,N*-Dialkylcarbamidsäurechlorid, hier (24).



Mitunter gelingt es auch, das instabile Zwischenprodukt (23) als Ester oder Amid abzufangen, z. B. als Ester (25), K<sub>p</sub> = 120–122 °C/0.3 Torr.

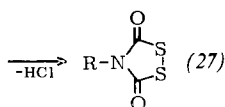
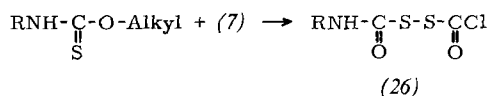


### 3.2. Ringschlußreaktionen

Im Gegensatz zur Umsetzung von Chlorcarbonylsulphenylchlorid (7) mit *N,N*-Dialkylthiocarbamidsäure-*O*-estern, bei der das instabile Zwischenprodukt (23) in Dialkylcarbamidsäurechlorid (24) übergeht, können sich die bei der Reaktion von Verbindung (7) mit *N*-monosubstituierten Thiocarbamidsäure-*O*-alkylestern bildenden Carbamoyl-chlorcarbonyldisulfide (26) unter Cyclisierung zu 1,2,4-Dithiazolidin-3,5-dionen (27) stabilisieren (Methode a in Tabelle 5)<sup>[22]</sup>.

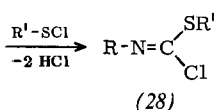
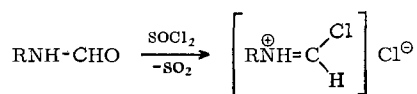
[21] J. F. Harris, J. Amer. chem. Soc. 82, 155 (1960).

[22] G. Zumach, W. Weiß u. E. Kühle, Belg. Pat. 682991 (23. Juni 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

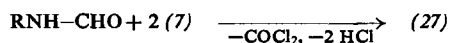


Besonders glatt verläuft diese Reaktion mit *N*-Arylthiocarbamidsäure-*O*-alkylestern in Gegenwart eines tert. Amins als Chlorwasserstoffacceptor.

*N*-Monosubstituierte Formamide reagieren in Gegenwart von Thionylchlorid mit Sulfonylchloriden zu den Iminokohlensäurederivaten (28) [23].



Mit Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7) wird aber nicht (28) mit  $R' = \text{COCl}$  erhalten; stattdessen reagieren zwei mol (7) mit einem mol des monosubstituierten Formamids zum Heterocyclus (27) (Methode b in Tabelle 5) [24].

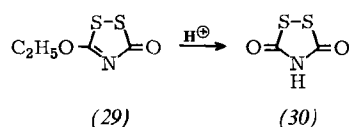
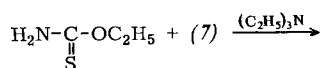


**Tabelle 5.** 1,2,4-Dithiazolidin-3,5-dione (27). Methode a und b s. Text.

R	Fp (°C) (Kp (°C/ Torr))	Ausb. (%) [a]	
		nach Meth. a	nach Meth. b
CH <sub>3</sub>	38—39 (80/0.2)	67	40
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(90—92/0.15)	83	
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	87—88	41	42
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub>	93—94	35	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	168	75.5	28
p-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	109—110	41	
3,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	166—168	79	35
3-Cl-4-CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	183—184	70	39

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

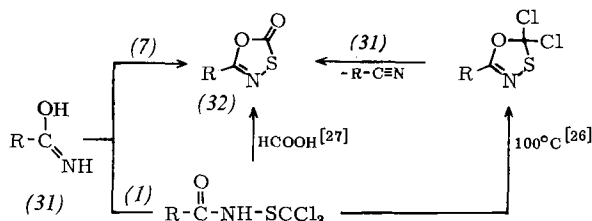
Das unsubstituierte 1,2,4-Dithiazolidin-3,5-dion (30),  $F_p = 142\text{--}144^\circ\text{C}$ , ist nach den beiden beschriebenen Verfahren nicht zugänglich. Man erhält es aus Thio-carbamidsäure-*O*-äthylester mit (7) in Gegenwart von Triäthylamin und anschließende Hydrolyse des Zwischenproduktes (29) mit konzentrierter Salzsäure.



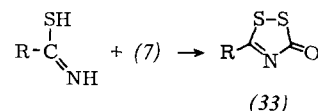
[23] E. Kühle, Angew. Chem. 74, 861 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 647 (1962).

[24] G. Zumach, W. Weiß u. E. Kühle, Belg. Pat. 682820 (20. Juni 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

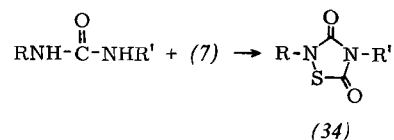
Als bifunktionelle Verbindung bietet sich Chlormethylsulfenylchlorid (7) in Kombination mit anderen bifunktionellen Reaktionspartnern zur Synthese schwefelhaltiger Heterocyclen an. So reagiert (7) mit primären Carbonsäureamiden (31) unter *N*-Sulfonylierung und gleichzeitigem Ringschluß zu 5-substituierten 2-Oxo-1,3,4-oxathiazolen (32) [25]. Diese sind aus den Amiden (31) auch mit Trichlormethylsulfenylchlorid (1) zu erhalten [26, 27].



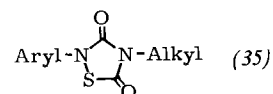
Bei Verwendung primärer Thioamide tritt die Sulfonylierung mit (7) nicht am Stickstoff, sondern am Schwefel unter Bildung 5-substituierter 3-Oxo-1,2,4-dithiazole (33) ein<sup>[10, 28]</sup>.



***N,N'*-Disubstituierte Harnstoffe** reagieren mit Verbindung (7) nicht in der Enolform, sondern in der Ketoform unter „*N,N'*-Verbrückung“ zu 2,4-disubstituierten 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dionen (34) [29].



Wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen und unabhängiger Vergleichssynthese (s. Abschnitt 4.2.3) hervorgeht, führt die Umsetzung von *N*-Alkyl-*N'*-aryl-harnstoffen mit Verbindung (7) eindeutig zu 4-Alkyl-2-aryl-1,2,4-thiadiazolidin-3,5-dionen (35). Isomere bilden sich nicht.



Eine weitere Synthese für vorzugsweise symmetrisch substituierte Verbindungen (34) ist die Addition von (7) an Carbodiimide und anschließende Hydrolyse der intermediär auftretenden 3-Chlor-5-oxo-thiadiazol-

[25] E. Mühlbauer u. W. Weiß, Belg. Pat. 680 644 (6. Mai 1966),  
Farbenfabriken Bayer AG.

[26] a) E. Kühle, unveröffentlicht; b) A. Senning u. P. Kelly, Acta chem. scand. 21, 1871 (1967).

[27] Belg. Pat. 710988 (19. Aug. 1968), Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

[28] *P. M. Hell*, Dissertation, Universität Hamburg 1968.

[29] G. Zumach, L. Eue, W. Weiß, E. Kühle u. H. Hack, Belg. Pat. 698 601 (17. Mai 1967); Belg. Pat. 709 916 (26. Jan. 1968), beide Farbenfabriken Bayer AG.

liniumchloride (36) [30]. In Tabelle 6 sind einige 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (34) zusammengestellt.

Die Verbindungen (36) zeigen im IR-Spektrum zwischen 1650 und 1750 cm<sup>-1</sup> eine aufgespaltene Absorptionsbande, deren stärkerer Ast im Bereich um 1730 cm<sup>-1</sup> der CO-Gruppe und deren schwächerer Ast um 1680 cm<sup>-1</sup> einer C=N-Doppelbindung zuzuordnen ist.

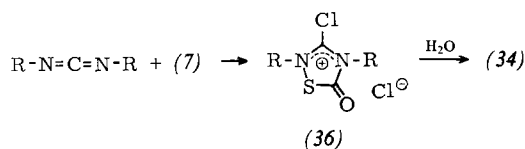

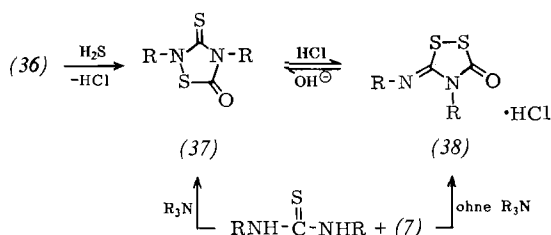


Tabelle 6. 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione.  (34)

R	R'	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	65	44
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	52–54	47
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> –COOCH <sub>3</sub>	90–91	15
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	48–49	24
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	107	52
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	114–115	36
<i>p</i> -CF <sub>3</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	154	35
3,4-Cl <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	158–159	67
3-Cl-4-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	179–180	44.5

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

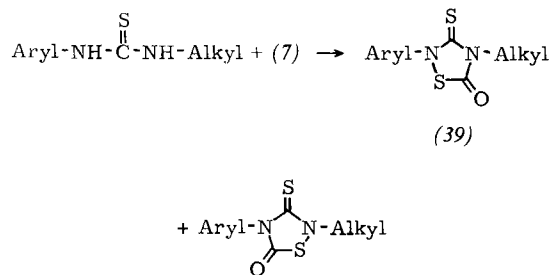
Die Reaktion von (36) mit Schwefelwasserstoff oder Phosphorpentasulfid in aprotischen Lösungsmitteln führt zu 3-Imino-5-oxo-1,2,4-dithiazolidin-hydrochloriden (38) bzw. den Thiadiazolidinen (37). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die 5-Oxo-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidine (37), die sich in Gegenwart von Chlorwasserstoff in (38) umlagern. Die Salze (38) lassen sich auch aus *N,N'*-disubstituierten Thioharnstoffen mit Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7) in Abwesenheit eines Chlorwasserstoffacceptors gewinnen, während in Gegenwart eines tert. Amins Verbindung (37) entsteht. Die den Salzen (38) zugrundeliegenden Basen sind instabil und liefern (37) zurück [31].



Die reversible Umlagerung (37) ⇌ (38) läßt sich IR-spektroskopisch durch das Auftreten und Verschwinden einer Absorptionsbande bei 1620 cm<sup>-1</sup>, die der C=N-Doppelbindung in (38) zugeordnet werden muß, verfolgen [32].

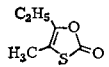
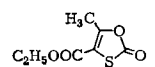
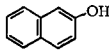
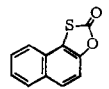
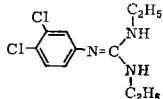
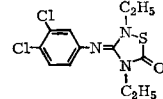
Im Gegensatz zur Reaktion von *N*-Alkyl-*N'*-arylthioharnstoffen mit Verbindung (7) bilden sich aus *N*-

Alkyl-*N'*-arylthioharnstoffen mit (7) Isomerengemische, in denen die Komponente (39) meist stark überwiegt.



Weitere Beispiele für Ringschlußreaktionen mit (7) sind summarisch in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7. Cyclisierungen mit Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7).

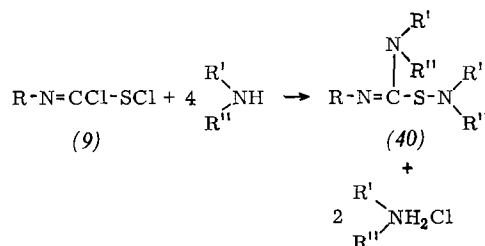
Reaktionspartner	Reaktionsprodukte	Kp (°C/Torr) (Fp (°C))	Ausb. (%) [a]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C(=O)-OH CH <sub>3</sub> -CH		68/0.9 [33]	75
CH <sub>3</sub> -C(=O)-OH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCC-CH		116/3.5 [33]	40
		170–173/ 0.15 [20] (102)	68
		(51) [10]	72

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

## 4. Umwandlungen der Iminochlormethansulfonylchloride

### 4.1. Offenkettige Reaktionsprodukte

Für die Umsetzungen der Iminochlormethansulfonylchloride (9) zu offenkettigen Produkten kommen als Reaktionspartner vorwiegend primäre und sekundäre aliphatische und aromatische Amine in Betracht. Bei Verwendung von 2 mol Amin entstehen *S*-Aminoisothioharnstoffe (40), deren Stabilität von den Substituenten abhängt (Tabelle 8).



[30] P. Fischer u. W. Weiß, Dtsch. Pat. Anm. P 1670917.4 (4. Sept. 1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[31] Eine Ausnahme bilden die bisaromatisch substituierten Vertreter, bei denen die Form des Thiadiazolidins (37) nicht bekannt ist.

[32] C. K. Bradsher, F. C. Brown, E. F. Sinclair u. S. T. Webster, J. Amer. chem. Soc. 80, 414 (1958).

[33] E. Mühlbauer u. W. Weiß, DBP 1233 882 (18. März 1965), Farbenfabriken Bayer AG.

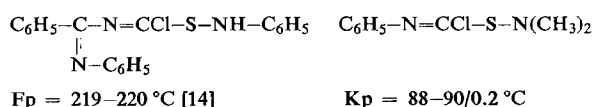
Eine Delokalisierung der Doppelbindung in (40) läßt sich in gewissen Fällen NMR-spektroskopisch nachweisen [34].

Tabelle 8. S-Amino-isothioharnstoffe (40) [35].

R	R'	R''	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Lit.	Ausb. (%) [a]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	150–150.5	[34]	71
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(88/0.015)	[10]	45
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –CO	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	102–103	[12]	63
p-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –CO	H	p-CH <sub>3</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	215–216	[13]	90

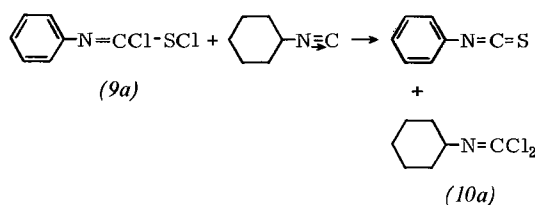
[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Auch die selektive Umsetzung der Iminochlormethansulfenylchloride (9) mit nur einem mol Amin ist möglich; dabei entstehen Sulfenylamidderivate.

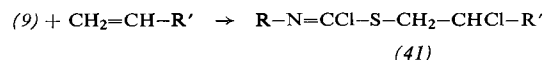


Die Umsetzung der Verbindungen (9) mit Alkanolaten führt zur Entschwefelung [14], während mit Natriumthiolaten Isothiocyanate und Diaryldisulfide entstehen [34].

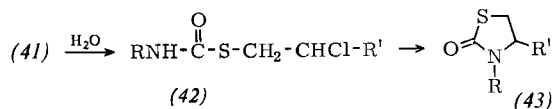
In Anwesenheit von Isocyaniden geben die Iminochlormethansulfenylchloride, z.B. (9a), das Chlor unter Rückbildung der zugrundeliegenden Isothiocyanate ab, während die Isocyanide hierbei in Isocyanidchloride, z.B. (10a), übergehen.



Als Sulfenylchloride addieren sich die Verbindungen (9) auch an die olefinische Doppelbindung [3, 36].



Die Hydrolyse der Addukte (41) führt zu den Thio-carbaminsäure-S-estern (42), die mitunter, wenn R' ein elektronegativer Rest (z.B. Phenyl) ist, zu 2-Oxo-1,3-thiazolidinen (43) cyclisieren können [36].



[34] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 79, 1062 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1072 (1967).

[35] Vgl. auch K. Ley u. U. Eholzer, Angew. Chem. 78, 672 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 674 (1966).

[36] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 78, 210 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 250 (1966).

## 4.2. Ringschlußreaktionen

### 4.2.1. Reaktion mit Vinyläthern

Ein Sonderfall der vorhin erwähnten Umsetzung von Iminochlormethansulfenylchloriden (9) mit Olefinen ist die Addition von (9) an Vinylalkyläther. Die dabei entstehenden Addukte (44) gehen schon bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Chloralkan und Chlorwasserstoff in 2-Oxo-1,3-thiazoline (45) über (Tabelle 9) [10, 37].

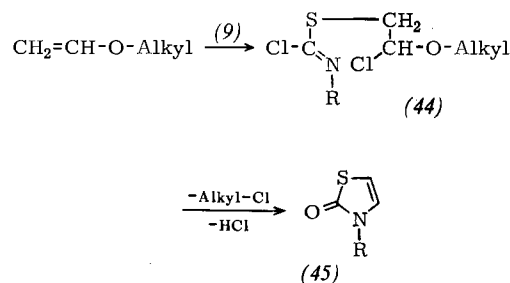


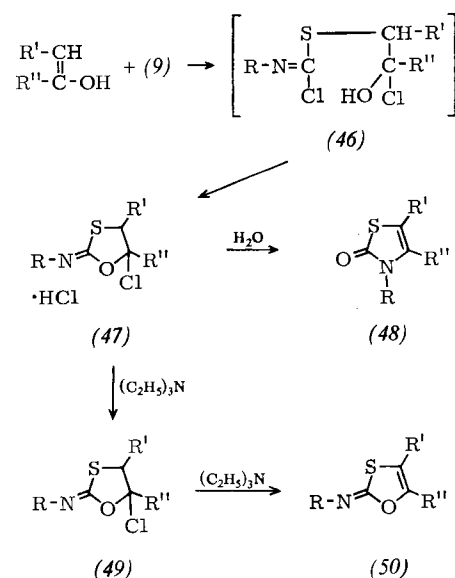
Tabelle 9. 2-Oxo-1,3-thiazoline (45).

R	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Lit.	Ausb. (%) [a]
CH <sub>3</sub>	46–47 (65–67/0.15)	[10]	51
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(81–83/0.15)	[10]	49
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70–71	[37]	81

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

### 4.2.2. Reaktion mit Ketonen und Aldehyden

Der erste Schritt der Umsetzung der Verbindungen (9) mit Ketonen besteht wahrscheinlich in der Addition der SCl-Gruppierung an die enolisierte Form des Ketons [38]. Die hypothetische Zwischenstufe (46) stabilisiert sich durch Ringschluß und intramoleku-



[37] G. Ottmann, H. Hoberecht u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 79, 1063 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1073 (1967).

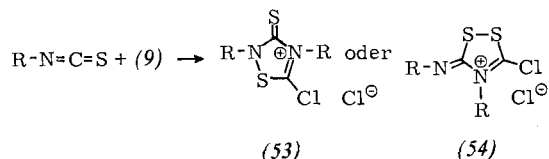
[38] G. Ottmann, G. D. Vickers u. H. Hooks jr., J. heterocyclic Chem. 4, 527 (1967).

R	R'	R''	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Ausb. (%) [a]
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	28—28.5	43
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		(117—119/0.3)	32.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	(152/0.2)	33

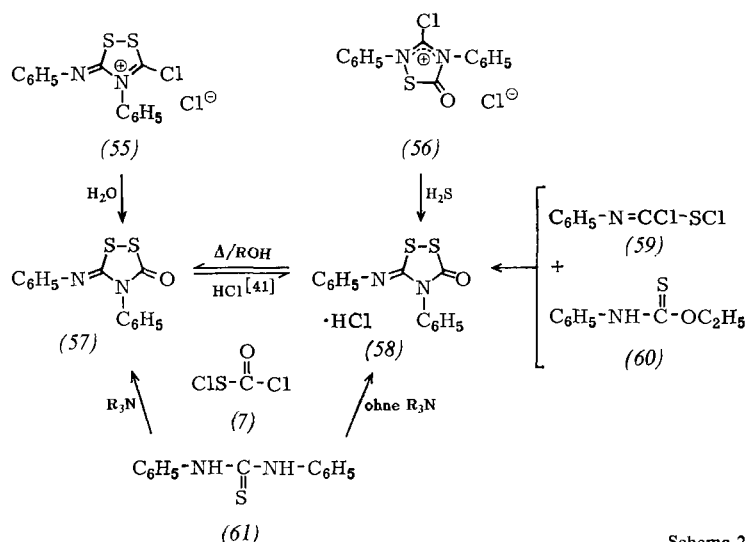
lare Neutralisation des Chlorwasserstoffs unter Bildung des Salzes (47), aus dem bereits unter 0 °C mit tert. Aminen die zugrundeliegende Base (49) freigesetzt werden kann. Mit einem weiteren mol eines tert. Amins läßt sich (49) in das Oxathiol (50) überführen (Tabelle 10). Die Verbindungen (47) und (49) lagern sich bei Berührung mit Wasser oder Alkohol augenblicklich in die 4,5-disubstituierten 2-Oxo-1,3-thiazoline (48) um (Tabelle 11).

### 4.2.3. Reaktion mit C-N-Mehrfachbindungen enthaltenden Verbindungen

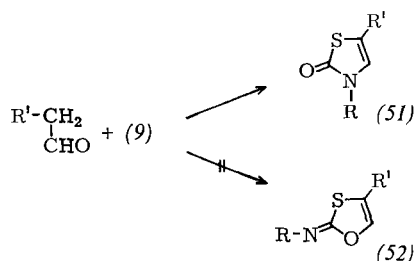
Die wohl interessanteste Eigenschaft der Iminochloromethansulphenylchloride (9) ist ihre Fähigkeit, mit einigen Verbindungen, die eine C-N-Mehrfachbindung enthalten, zu reagieren. So bilden sie mit Isothiocyanaten schwerlösliche, zersetzliche Produkte, die



unter der Bezeichnung „Senfölmonechloride“ seit langem bekannt sind und für die wir<sup>[3]</sup> die polaren Strukturen (53) und (54) zur Diskussion gestellt haben<sup>[38a]</sup>.



[ $\equiv (48)$ ,  $R'' = H$ ], die in 5-Stellung monosubstituiert sind (Tabelle 11). Die isomeren Imino-oxathiole (52) bilden sich nicht<sup>[37]</sup>.



	R	R'	R''	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Ausb. (%) [a]
(48a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	147.5–148	52
(48b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	103–103.5	39
(48c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	103.5–104.5	32.5
(48d)	<i>p</i> -Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> –		115–116	52
(51a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		83.5–84.5	87
(51b)	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>		(94/0.4)	26

Der Salzcharakter der Verbindungen erklärt ihre Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Ebenso läßt sich die Hydrolyse der „Senfölmomochloride“, z.B. (55), in die „Senföloxide“, z.B. (57), verstehen<sup>[39]</sup>.

Neben dem Abbau mit Aminen zu  $N,N',N''$ -trisubstituierten Monothiobiureten<sup>[40,41]</sup> kann die Struktur von (57) auch durch unabhängige Synthesen bewiesen werden (s. Schema 2).

Bei der Hydrolyse von (55),  $\text{CH}_3$  statt  $\text{C}_6\text{H}_5$ , haben wir ähnliche Resultate erzielt. Im Prinzip lassen sich nach den beschriebenen Methoden auch aromatisch-aliphatisch substituierte Verbindungen (57) darstellen, doch entstehen hierbei meist schwer trennbare Isomerengemische.

Wie Isothiocyanate können auch Isocyanate mit den Verbindungen (9) umgesetzt werden<sup>[42]</sup>, wobei sich ebenfalls schwerlösliche, salzartige Produkte bilden, die wir als 3-Oxo-thiadiazoliniumchloride (62) an-

[38a] Aufgrund der verschiedenen Nucleophilie von N, O und S bevorzugen wir im Fall der Isothiocyanataddukte Typ (54), bei den Isocyanataddukten Typ (53).

[39] E. Fromm u. R. Heyder, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3800 (1909).

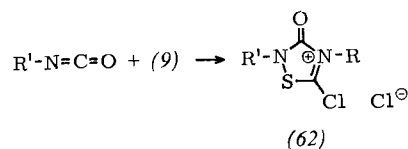
[40] *M. G. Paranjpe*, Indian J. Chem. 5, 21 (1967).

[41] M. Freund u. G. Bachrach, Liebigs Ann. Chem. 285, 198 (1895).

[42] G. Ottmann u. H. Hooks jr., *Angew. Chem.* 78, 681 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 672 (1966).



sehen [38a]. Besonders einfach und mit hohen Ausbeuten verläuft die beschriebene Synthese, wenn man die Chlorierung der Isothiocyanate in Gegenwart von Isocyanaten vornimmt [43].



Bei der Hydrolyse der sehr reaktionsfähigen Verbindungen (62) mit Wasser [42,44] entstehen 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (34), die man auch aus *N,N'*-disubstituierten Harnstoffen mit Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7) oder aus Carbodiimiden mit (7) erhält (s. Tabelle 6). Ebenso entsteht (34) aus (62) mit Alkoholen unter gleichzeitiger Abspaltung von Chloralkan oder mit primären Carbonsäureamiden unter Bildung der Nitrile. Mit Schwefelwasserstoff oder besser mit Phosphorpentasulfid reagiert (62) zu 3-Oxo-5-thioxo-1,2,4-thiadiazolidinen (63) (Tabelle 12).

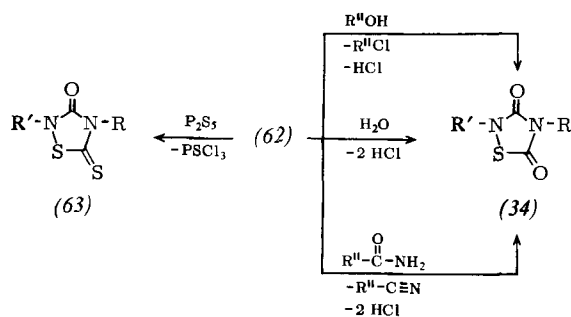


Tabelle 12. 3-Oxo-5-thioxo-1,2,4-thiadiazolidine (63).

R'	R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60	60
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	142–143	56
3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	170	63

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Die Aminolyse von (62) mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen führt zu 5-Imino-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidinen (64) (Tabelle 13) [45,46].

Ein Sonderfall der Addition von Imino-chlormethansulfenylchloriden (9) an Isocyanate ist die Addition an Silyloxysulfonylisocyanate (65) oder die entsprechende Chlorierung von Isothiocyanaten in Gegenwart von (65). Unter Abspaltung der Chlorsilane entstehen wiederum schwerlösliche Produkte, denen wir die

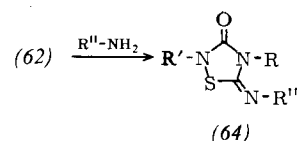


Tabelle 13. 5-Imino-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidine (64).

R	R'	R''	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Ausb. (%) [a]
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(110/0.05)	76.5
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	101–102	81
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55–56	51
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	134–135	6

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Struktur innerer Salze (66) geben. Ihre Hydrolyse liefert in 2-Stellung unsubstituierte 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (67) (Tabelle 14) [47].

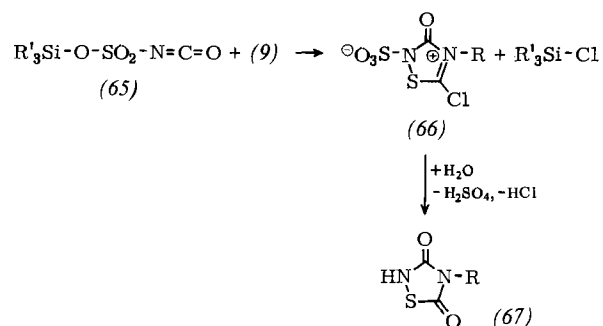
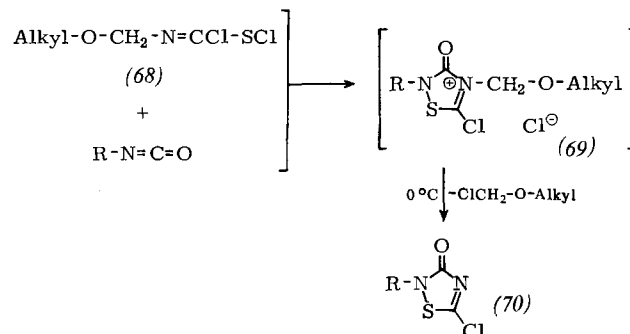


Tabelle 14. 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (67).

R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]	R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
CH <sub>3</sub>	149–150	46.5	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	128–130	43.5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64–65	74	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	218–220	79.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	67–68	45	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	225–227	61.5

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Unerwartet verläuft die Umsetzung der Alkyloxymethyliminochlormethansulfenylchloride (68) mit Iso-cyanaten. Möglicherweise bilden sich aus den erwarteten, aber nicht isolierbaren Salzen (69) unter Abspaltung der Chlormethyläther die 2-substituierten 5-Chlor-3-oxo-1,2,4-thiadiazoline (70) (Tabelle 15) [48], deren Chlor an C-5 den üblichen nucleophilen Austauschreaktionen zugänglich ist.



[43] H. Holtschmidt, G. Zumach, F. Döring u. E. Kühle, Belg. Pat. 712734 (25. März 1968), Farbenfabriken Bayer AG.

[44] G. Ottmann u. H. Hooks jr., US-Pat. 3374240 (29. Juni 1965), Olin Mathieson Chem. Corp.

[45] G. Ottmann u. H. Hooks jr., J. heterocyclic Chem. 4, 365 (1967).

[46] Nach G. Ottmann und H. Hooks jr. [45] entsteht bei der Aminolyse der Verbindungen (62), die sie als  $\text{R-N}=\text{CCl-S-NR-COCl}$  formulieren, ein Isomerengemisch. In ihrer Patentschrift (US-Pat. 3282950 (21. Jan. 1965), Olin Mathieson Chem. Corp.) beschrieben sie aber nur einen Verbindungstyp.

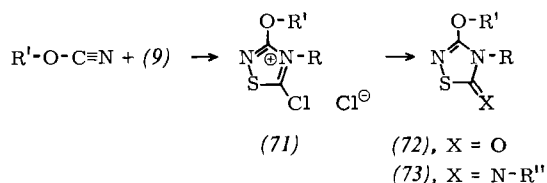
[47] G. Zumach, H. Holtschmidt, E. Kühle u. J. Pedain, Belg. Pat. 728853 (24. Febr. 1969), Farbenfabriken Bayer AG.

[48] G. Zumach, H. Holtschmidt u. E. Kühle, Dtsch. Pat.-Anm. P 1907116.0 (13. Febr. 1969), Farbenfabriken Bayer AG.

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C(=O)-N=C=S} & \xrightarrow{\text{Cl}_2} & \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C(=O)-N=CCl-SCl} \\ & & \downarrow \text{R}_3\text{N} \\ & & \text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array} \end{array}$$

R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]	R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
CH <sub>3</sub>	99—100	40	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	187—188	66
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71—72				
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	132—133	72	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	118—119	37.5
<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	204—206	53			

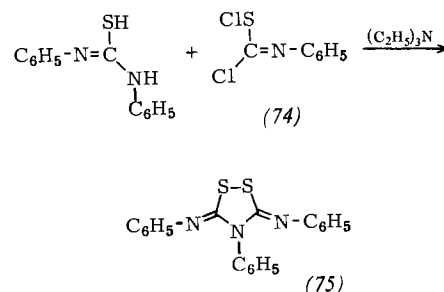
Als weiteres Beispiel für die Addition der Verbindungen (9) an die C–N-Mehrfachbindung sei ihre Umsetzung mit Cyanaten erwähnt. Wiederum entstehen dabei schwerlösliche, sehr reaktive Körper mit der wahrscheinlichen Struktur (71) [49]. Bei der Hydrolyse erhält man daraus 5-Oxo-1,2,4-thiadiazoline (72), die an C-3 einen Aryloxy- oder Alkoxyrest tragen. Bei der



	R	R'	X	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
(72a)	CH <sub>3</sub>	Cl <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub>	O	69	69
(72b)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	109-110	48.5
(72c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	O	93-94	26
(73a)	CH <sub>3</sub>	m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> -N	128-130	46
(73b)	CH <sub>3</sub>	Cl <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N	95	37

[49] G. Zumach, H. Holtschmidt u. E. Kühle, Belg. Pat. 725054 (6. Dez. 1968), Farbenfabriken Bayer AG.

Thioharnstoffe reagieren mit den Verbindungen (9) in Gegenwart eines tert. Amins glatt zu Diimino-dithiazolidinen. Beispielsweise setzt sich *N,N'*-Diphenylthioharnstoff mit *N*-Phenyliminochloromethansulfenylchlorid (74) unter Bildung von 3,5-Bis(phenylimino)-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin (75) um.


$$2 \text{ R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + 2 \text{ (74)} \xrightarrow{-4 \text{ HCl}} 2 \text{ R}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{O}=\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5) + \text{S} \quad (76)$$

Eingegangen am 3. Juli 1969 [A 738]