

ALOIS HAAS

Darstellung und Eigenschaften von Bis-trifluormethylsulfenyl-uretidin-dion

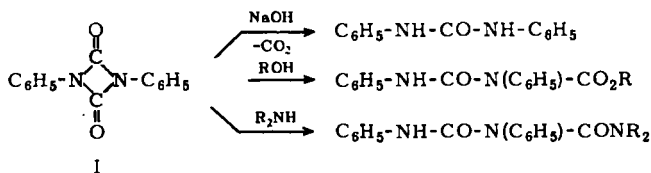
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 7. Juli 1964)

Die cyclische Dimerisierung von F_3CSNCO und die quantitative Hydrolyse des Dimeren zu *N,N'*-Bis-trifluormethylsulfenyl-harnstoff und Kohlendioxid werden untersucht. Die daraus gefolgerte Struktur eines Bis-trifluormethylsulfenyl-uretidin-dions steht im Einklang mit dem IR- sowie dem ^{19}F -NMR-Spektrum.

Organoisocyanate können auf Grund ihrer ungesättigten Struktur unter dem Einfluß von Katalysatoren polymerisieren. A. W. HOFMANN¹⁾ fand, daß Phenylisocyanat in Anwesenheit von Triäthylphosphin dimerisiert, und H. L. SNAPE²⁾ erhielt das gleiche Produkt beim Erhitzen von C_6H_5NCO mit tert. Aminen (z. B. Pyridin). Bei Verwendung von wasserfreiem Natriumacetat oder -formiat dagegen trimerisiert C_6H_5NCO zu *N*¹.*N*².*N*³-Triphenylcyanursäure³⁾. Die Röntgenstrukturanalyse des dimeren Phenylisocyanats (I) durch C. J. BROWN⁴⁾ ergab, daß die beiden Isocyanatgruppen zu einem zentralen Vierring kondensieren, der in sich planar ist. Das gesamte Molekül ist jedoch nicht planar (Raumgruppe $P2_1/c-C_{2h}$).

Die Dimerisierung von Isocyanaten ist nicht auf C_6H_5NCO beschränkt wie L. C. RAIFORD und H. B. FREYERMUTH⁵⁾ zeigen konnten. Ihnen gelang es, durch Dimerisierung verschieden substituierter Isocyanate eine ganze Reihe von Verbindungen mit einem Uretidindionring darzustellen. Durch Umsetzung von Phenylurethan mit Thionylchlorid erhielten W. H. WARREN und F. E. WILSON⁶⁾ ebenfalls 1,3-Diphenyl-uretidin-dion-(2.4) (I). *N*-Aryl-substituierte Urethane geben diese Reaktion, wie später⁷⁾ gezeigt werden konnte, nicht. Der Uretidindionring ist nur mäßig stabil und wird durch Laugen, Alkohole und sekundäre Amine aufgespalten. Natronlauge spaltete I zu *N,N'*-Diphenyl-harnstoff und CO_2 . Alkohole und sek. Amine lieferten entsprechend disubstituierte Allophansäureester bzw. trisubstituierte Biurete.



Ein perfluoriertes Uretidindion wird aus Trifluormethylsulfenylisocyanat nach 10–12 Wochen bei Raumtemperatur erhalten. Die Reaktionszeit kann auf einige

1) Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 765 [1870]; 4, 246 [1871].

2) J. chem. Soc. [London] 49, 254 [1886].

3) A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 764 [1885].

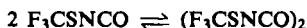
4) J. chem. Soc. [London] 1955, 2931.

5) J. org. Chemistry 8, 230 [1943].

6) Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 960 [1935].

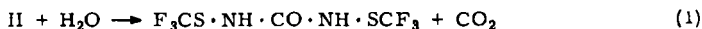
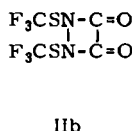
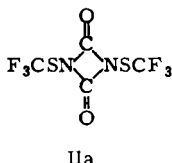
7) L. C. RAIFORD und H. B. FREYERMUTH, J. org. Chemistry 8, 174 [1943].

Stunden reduziert werden, wenn man die Dimerisierung bei 100° im Bombenrohr vornimmt. Die Ausbeute ist vom Reinheitsgrad des F_3CSNCO abhängig und überschritt bisher nie wesentlich 10–20%. Wahrscheinlich liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht vor gemäß:



Mit steigender Verunreinigung an F_3CSSCF_3 wird die Dimerisierung durch die Trimerisierung verdrängt; bei einer 50-proz. Mischung von F_3CSSCF_3 und F_3CSNCO läuft bei 100° nur noch die Trimerisierung⁸⁾ ab. Geringe Mengen wasserfreien Natriumacetats katalysieren die Trimerisierung.

Von den für ein dimeres F_3CSNCO möglichen Strukturen konnte die des linearen Dimeren $[(F_3CS)_2N \cdot CO \cdot NCO]$ ⁸⁾ durch Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen ausgeschlossen werden. Somit verbleiben noch folgende zwei möglichen Strukturen:



Die Umsetzung von II mit Wasser im Bombenrohr (100°) erfolgte quantitativ nach Gleichung (1), woraus eindeutig IIa als richtige Struktur hervorgeht, da auch I mit Wasser ganz analog reagiert. ^{19}F -NMR-Messungen⁹⁾ ergaben gleichwertige Fluoratome mit der chemischen Verschiebung 50.8 ppm (bezogen auf CCl_3F als inneren Standard), die somit zwischen den Werten von F_3CSNCO (52.6 ppm) und $(F_3CSNCO)_3$ (48.2 und 48.8 ppm) liegt. Das IR-Spektrum von II ist auffallend einfach und deutet auf eine Struktur hoher Symmetrie hin. Dem wird IIa, nicht aber IIb gerecht. Von den zu erwartenden Gruppenfrequenzen ist besonders eine sehr starke Bande bei 1824/cm ausgeprägt, die der νCO -Absorption zugeordnet werden muß. Die auffallend starke Verschiebung zu höherer Wellenzahl ist auf Ringspannungen zurückzuführen. Diese sind sicherlich auch für die chemische Instabilität des Ringes verantwortlich. Die νCO -Bande tritt in F_3CS -Harnstoffderivaten⁸⁾ im Vergleich zu IIa zwischen 1647 und 1687/cm auf. Durch die F_3CS -Gruppen¹⁰⁾ werden die Absorptionen 1168, 1108 ($\nu C-F$), 754 (δ sym. CF_3 mit $\nu C-S$ gekoppelt), 561, 540 (δ asym. CF_3) und 466/cm ($\nu C-S$), hervorgerufen. Die verbleibenden starken Banden bei 1270/cm und 989/cm sind vermutlich C—N-Ringvalenzschwingungen zuzuordnen.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSEr möchte ich für seine großzügige Unterstützung herzlich danken. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für die finanzielle Förderung.

⁸⁾ H. J. EMELÉUS und A. HAAS, J. chem. Soc. [London] 1963, 1272.

⁹⁾ Für die Durchführung der Messungen danke ich Herrn Dr. E. A. V. EBSWORTH von der University Chemical Laboratories der Universität Cambridge (England) recht herzlich.

¹⁰⁾ S. N. NABI und N. SHEPPARD, J. chem. Soc. [London] 1959, 3439.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das IR-Spektrum der festen Substanz wurde als Nujol- bzw. Hostafionölpaste von einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mittels eines Varian Associates V-4300 B High Resolution Spectrometers unter Verwendung der sample spinning technique bei einer Frequenz von 40 MHz gemessen (innerer Standard Trichlorfluormethan).

1. *1,3-Bis-trifluormethylsulfenyl-uretidin-dion-(2.4) (IIa)*: Schmilzt man etwa 1 g F_3CSNCO ⁸⁾ in ein Bombenrohr ein, so werden nach etwa 14 Tagen bereits farblose Blättchen ausgeschieden. Mit zunehmender Reaktionsdauer wächst die Menge fester Substanz, und nach etwa 10–12 Wochen ist die Reaktion beendet. Beim Umkristallisieren aus siedendem Schwefelkohlenstoff erhält man schön ausgebildete, glitzernde Blättchen.

Durch Erhitzen beliebiger Mengen F_3CSNCO (eingeschmolzen in ein Bombenrohr) im 100°-Wasserbad entstehen schon nach wenigen Stunden wechselnde Mengen an Bis-trifluormethylsulfenyl-uretidin-dion. Etwa 5–10 g F_3CSNCO ergaben so in einem etwa 20 ccm fassenden Bombenrohr nach 3stdg. Erhitzen auf 100° etwa 1 g $(F_3CSNCO)_2$. Schmp. 79°.

$C_4F_6N_2O_2S_2$ (286.2) Ber. C 16.86 F 39.84 N 9.79 Gef. C 16.8 F 39.2 N 9.9
Mol.-Gew. 302 (Dampfdruckerniedrigung in CH_2Cl_2)

2. *Umsetzung von IIa mit Wasser*: 95.5 mg (0.334 mMol) $(F_3CSNCO)_2$ (IIa) wurden mit 298.4 mg (16.6 mMol) Wasser in ein etwa 5 ccm fassendes Bombenrohr eingeschmolzen. Das Gemisch wurde im Wasserbad 1 Stde. auf 100° erhitzt und über Nacht stehengelassen. Unter Luftausschluß wurde das Bombenrohr i. Vak. geöffnet, die flüchtigen Bestandteile sodann in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle vorsichtig abdestilliert. Der feste, farblose Rückstand, der keine flüchtigen Bestandteile mehr enthielt, wog 86.4 mg (entspr. 0.331 mMol $F_3CS \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot SCF_3$). Schmp. 180° (Lit.⁸⁾: 182°). Das IR-Spektrum stimmte mit dem aus F_3CSNCO und H_2O dargestellten Präparat⁸⁾ überein. Das Gesamtgewicht der flüchtigen Bestandteile (einschl. überschüssigem Wasser) betrug 305.0 mg. Bei der fraktionierten Vak.-Destillation konnte bei –50° ein farbloses Gas in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert werden, nach Mol.-Gewichtsbestimmung und IR-Aufnahmen als CO_2 identifiziert.

CO_2 (44.0) Mol.-Gew. 44.6 (Regnault's Methode)

Die erhaltene CO_2 -Menge betrug 12 mg (0.273 mMol). Die überschüss. Menge Wasser konnte aus der Differenz (Gesamtflüchtige – mg CO_2) zu 293.0 mg H_2O ermittelt werden. Somit betrug der H_2O -Verbrauch 5.4 mg (0.30 mMol). Die nach Gleichung (1) berechneten Mengen sind: 86.8 mg $F_3CS \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot SCF_3$, 14.7 mg CO_2 und 6.0 mg H_2O .

IR-Spektrum von IIa: 3738 (s), 3261 (s), 3220 (s), 2922 (s), 2852 (s), 2721 (s), 2525 (s), 2263 (sbr), 2082 (m), 2005 (m), 1917 (ssh), 1824 (sst), 1788 (shbr), 1731 (ssh), 1700 (ssh), 1681 (ssh), 1585 (s), 1552 (sbr), 1493 (s), 1453 (s), 1432 (s), 1416 (ss), 1401 (s), 1385 (ss), 1300 (sh), 1270 (st), 1188 (sh), 1168 (sst), 1158 (sh), 1108 (sst), 1018 (s), 989 (st), 890 (sbr), 796 (s), 777 (st), 763 (s), 754 (st), 720 (s), 655 (ss), 561 (m), 540 (mbr), 466 (st)/cm.

¹⁹F-NMR-Spektrum von IIa in Dioxan: $\delta = 50.8$ ppm (bez. auf CCl_3F als inneren Standard).