

Horst Bayreuther und Alois Haas

Pseudohalogenverbindungen, XV¹⁾

Darstellung und Eigenschaften von Trichlormethylthiosulfonyl-isocyanat

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

(Eingegangen am 14. Mai 1971)

Trichlormethylthiosulfonylchlorid reagiert mit AgOCN zu Cl_3CSSNCO (**1**), das zu *N,N'*-Bis-(trichlormethylthiosulfonyl)-harnstoff (**2**) und Kohlendioxid hydrolysiert. Alkohole, z. B. Methanol und Cyclohexanol, werden vom Isocyanat zu den entsprechenden Carbamid-säureestern **3** addiert. Mit Anilin entsteht *N*-(Trichlormethylthiosulfonyl)-*N'*-phenyl-harnstoff (**4**). Die IR- und Massenspektren der neuen Verbindungen werden angegeben.

Pseudohalogeno Compounds, XV¹⁾

Preparation and Reactions of Trichloromethylthiosulfonylisocyanate

Trichloromethylthiosulfonylchloride reacts with AgOCN to form Cl_3CSSNCO (**1**) which hydrolyzes to *N,N'*-bis(trichloromethylthiosulfonyl)urea (**2**) and carbon dioxide. Alcohols, e.g. methanol and cyclohexanol, were added by the isocyanate to the corresponding carbamates **3**. With anilin *N*-(trichloromethylthiosulfonyl)-*N'*-phenylurea (**4**) is formed. I. r. and mass spectra of the new compounds are reported.

Trichlormethylthiosulfonylchlorid, das als Ausgangssubstanz zur Synthese fungizider Verbindungen Interesse besitzt, ist nach mehreren Verfahren hergestellt worden:

1. Chlorierung von Hexachlordimethyldisulfan bzw. Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Jod²⁾.
2. Umsetzung von Thiophosgen mit Dichlorsulfan in Anwesenheit von Jod²⁾.
3. Chlorierung eines Gemisches von Trichlormethansulfensäurechlorid und Schwefel in Gegenwart von Trialkylphosphaten³⁾.
4. Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Dichlordisulfan in Anwesenheit von Metallchloriden⁴⁾.

Fluordichlormethylthiosulfonylchlorid konnte analog zu Cl_3CSSCl aus Bis(fluordichlormethyl)-polysulfanen ($\text{FCl}_2\text{CS}_n\text{CCl}_2\text{F}$, $n \geq 2$) und Chlor hergestellt werden⁴⁾.

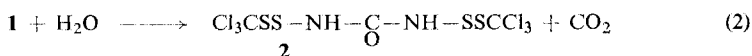
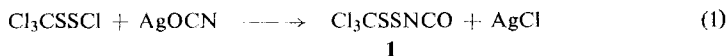
¹⁾ XIV. Mitteil.: P. Gielow und A. Haas, Chemiker-Ztg. **95**, 423 (1971).

²⁾ W. Friedrich, H. J. Dietz, D. Nusch und H. J. Haase, J. prakt. Chem. **35**, 177 (1967).

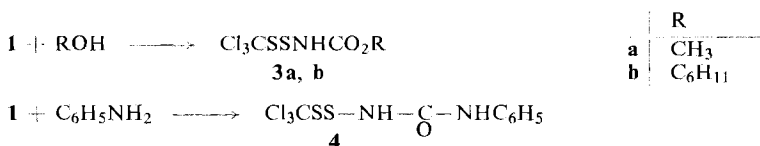
³⁾ Chevron Research Co. (Erf. J. E. Moore und G. K. Kohn) Amer. Pat. 3234272, C. A. **64**, 17426 (1966).

⁴⁾ Farbenfabriken Bayer AG (Erf. W. Ludovici) Dtsch. Bundes-Pat. 1294370, C. A. **71**, 90814 (1969).

Während Cl_3CSCl und AgOCN ohne Lösungsmittel nicht miteinander reagieren – in Lösung entsteht $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3^{5)}$ –, erhält man mit Cl_3CSSCl unter den gleichen Bedingungen das monomere Trichlormethylthiosulphenylisocyanat (**1**) nach Gl. (1).



Die erstmals hergestellte Verbindung zeigt die typischen Isocyanatreaktionen und ergibt mit Wasser nach (2) den disubstituierten Harnstoff **2** und CO_2 . Glatt verläuft auch die Addition von Alkoholen und Aminen zu den entsprechenden Derivaten **3a**, **b** bzw. **4**.



Letztere Umsetzung muß in einem Lösungsmittel, z.B. CS_2 , durchgeführt werden und Anilin stets im Unterschub im Reaktionsgemisch vorhanden sein, da sonst der Cl_3C -Rest durch das Anilin in unübersichtlicher Weise zerstört wird.

Die IR-Spektren der neu hergestellten Verbindungen, einschließlich Cl_3CSSCl , zeigen lediglich im Bereich von 800–735/cm charakteristische intensive Banden, die den C–Cl-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Es ist außerordentlich schwierig, weitere Gruppenfrequenzen dem Cl_3CSS -Rest zuzuordnen, da die noch zu erwartenden Absorptionen unterhalb von 600/cm liegen. In diesem Bereich treten jedoch keine auffälligen Banden auf, die zwingend dem Cl_3CSS -Rest zugeordnet werden könnten.

Den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, möchten wir für Chemikalienspenden und Herrn Dr. D. Müller vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum für die Aufnahme der Massenspektren herzlich danken.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren fester Substanzen wurden als Nujol- oder Hostaflon-Pasten bzw. in KBr, die der Flüssigkeiten in Kapillarschicht mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen.

Die Massenspektren wurden bei 70 eV, 100 A, 120°, mit einem Varian MAT CH-5 Massenspektrometer aufgenommen.

Trichlormethylthiosulphenylisocyanat (1): 10.0 g (46.3 mMol) Cl_3CSSCl werden in einem Bombenrohr zu 20.0 g (133.3 mMol) AgOCN i. Vak. einkondensiert. Das Reaktionsgemisch reagiert in einem Kühlbad von -80° innerhalb von 12–14 Std. Anschließend wird das Reaktionsgefäß etwa 30 Min. bei 20° geschüttelt, um möglichst vollständige Umsetzung

⁵⁾ A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **98**, 3353 (1965).

zu erzielen. Das Reaktionsprodukt wird bei 60° (Badtemp.)/0.1 Torr in einen Destillierkolben kondensiert und anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. destilliert. Sdp._{0.1} 38°, Ausb. 9.5 g (92%).

$C_2Cl_3NOS_2$ (224.5) Ber. C 10.70 Cl 47.37 N 6.24 S 28.56

Gef. C 10.41 Cl 48.11 N 6.40 S 29.02

IR: 2210 (vs), 1810 (ms), 1730 (ms), 1605 (w), 1367 (ms), 1310 (ms), 1265 (w), 1225 (w), 1180 (w), 1155 (w), 1070 (w), 1060 (w), 793 (vs), 770 (vs), 740 (vs), 670 (w), 660 (w), 565 (s), 516 (w), 438/cm (w).

N,N'-Bis(trichlormethylthiosulfenyl)-harnstoff (**2**): Läßt man 1.8 g (8.1 mMol) **1** an feuchter Luft stehen, so hydrolysiert es innerhalb von 3 Stdn. zu **2**, das aus Chloroform umkristallisiert wird. Hierbei fällt **2** als gelbe, wachsartige Substanz aus. Schmp. 150°, Ausb. 1.45 g (92%).

$C_3H_2Cl_6N_2OS_4$ (423.0) Ber. C 8.52 H 0.48 Cl 50.28 N 6.62 S 30.32

Gef. C 8.10 H 0.49 Cl 50.25 N 6.41 S 29.48

IR: 3330 (s), 3210 (s), 2910 (ms), 2870 (ms), 1666 (vs), 1465 (s), 1410 (s), 1167 (s), 1045 (w), 908 (w), 797 (s), 765 (s), 735 (s), 708 (w), 645 (w), 525 (w), 505 (w), 438 (w), 415/cm (w).

Das Massenspektrum zeigt M^+ ($m/e = 423$) und die typischen Fragmente $Cl_2CSSNH\overset{O}{C}NHSSCCl_3^+$ (388), $Cl_3CSSNH\overset{O}{C}NHSS^+$ (306), $Cl_3CSSNH\overset{O}{C}NH^+$ (274), $CCl_3SSNH_2^+$ (197), Cl_3CSS^+ (181), Cl_3C^+ (117).

N-Trichlormethylthiosulfenyl-carbamidsäure-methylester (**3a**): In ein 10-ccm-Bombenrohr werden 2.3 g (10 mMol) **1** und 0.98 g (30 mMol) *Methanol* einkondensiert und bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 20 Min. wird das überschüss. Methanol abdestilliert. Zurück bleibt eine zähflüssige, gelbe Substanz, die i. Vak. destilliert wurde. Sdp._{0.1} 81.8°, Ausb. 2.5 g (98%).

$C_3H_4Cl_3NO_2S_2$ (256.6) Ber. C 14.04 H 1.57 Cl 41.46 N 5.46 S 25.00

Gef. C 13.06 H 1.41 Cl 42.64 N 4.79 S 26.33

IR: 3390 (w), 3260 (s), 3005 (w), 2955 (m), 2850 (w), 1725 (vs), 1447 (vs), 1410 (m), 1395 (m), 1314 (m), 1230 (vs), 1098 (m), 1070 (m), 960 (m), 946 (m), 935 (m), 853 (m), 788 (vs), 754 (vs), 650 (sh), 500 (w), 482 (w), 442 (w), 418/cm (w).

Das Massenspektrum zeigt neben M^+ ($m/e = 256$) die typischen Fragmente $Cl_2CSSNHCO_2CH_3^+$ (221), Cl_3CSS^+ (181), Cl_2CSS^+ (146), Cl_3C^+ (117), $ClCSS^+$ (111), CCl_2^+ (82), CSS^+ (76).

N-Trichlormethylthiosulfenyl-carbamidsäure-cyclohexylester (**3b**): Wie vorstehend werden 1.6 g (7 mMol) **1** mit 2.0 g (20 mMol) *Cyclohexanol* umgesetzt. Nach 30 Min. wird der überschüss. Alkohol abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl durch Destillation gereinigt. Sdp._{0.1} 103°, Ausb. 1.9 g (86%).

$C_8H_{12}Cl_3NO_2S_2$ (324.7) Ber. C 29.59 H 3.73 Cl 32.76 N 4.31 S 19.75

Gef. C 30.46 H 3.85 Cl 33.13 N 4.19 S 20.39

IR: 3510 (w), 3405 (w), 3335 (w), 3187 (m), 2930 (vs), 2860 (vs), 1710 (vs), 1687 (vs), 1556 (w), 1537 (w), 1518 (w), 1504 (w), 1464 (w), 1450 (w), 1432 (m), 1420 (m), 1400 (w), 1356 (m), 1346 (m), 1205 (w), 1190 (w), 1155 (w), 1121 (w), 1090 (w), 1055 (w), 1031 (w), 1007 (m), 942 (m), 897 (m), 890 (m), 887 (w), 885 (w), 837 (w), 784 (vs), 767 (vs), 750 (vs), 684 (m), 534 (m), 512 (m), 490/cm (m).

Das Massenspektrum zeigt u. a. die Bruchstücke $Cl_2CSSNHCO_2C_6H_{11}^+$ ($m/e = 290$), $SSNHCO_2C_6H_{11}^+$ (173), $SNHCO_2C_6H_{11}^+$ (141), Cl_3C^+ (117).

N-Trichlormethylthiosulfenyl-*N'*-phenyl-harnstoff (**4**): In einem 50-ccm-Rundkolben werden zu 4.5 g (20 mMol) **1** 1.9 g (20 mMol) frisch dest. *Anilin* — gelöst in 20 ccm Schwefelkohlenstoff — langsam unter Rühren zugetropft. Nach einer Reaktionsdauer von 1 Stde. wird der ausgefallene Harnstoff abfiltriert, in Chloroform gelöst, mit Aktivkohle behandelt und umkristallisiert: Ausb. 6.0 g (93 %) farblose, blättrige Kristalle vom Schmp. 142°.

$C_8H_7Cl_3N_2OS_2$ (317.6) Ber. C 30.25 H 2.22 Cl 33.48 N 8.82 S 20.19

Gef. C 29.79 H 2.25 Cl 33.27 N 8.79 S 20.29

IR: 3290 (s), 3235 (s), 1695 (w), 1650 (vs), 1604 (s), 1550 (s), 1537 (s), 1496 (m), 1448 (s), 1430 (m), 1384 (w), 1310 (m), 1295 (m), 1250 (m), 1187 (s), 1154 (w), 1105 (w), 1080 (m), 1038 (s), 1025 (s), 910 (m), 897 (w), 818 (w), 800 (w), 784 (w), 762 (vs), 750 (m), 738 (vs), 690 (vs), 667 (w), 585 (w), 504 (m), 493 (m), 442 (w), 416 (w), 405/cm (w).

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 318$), $SSNHCONHC_6H_5^+$ (199), $SNHCONHC_6H_5^+$ (167), $NHCONHC_6H_5^+$ (135), $CONHC_6H_5^+$ (120), $NHC_6H_5^+$ (92), $C_6H_5^+$ (77).

IR-Daten von Cl_3CSSCl : 793 (vs), 772 (vs), 748 (vs), 536 (w), 530 (w), 467 (s), 443 (w), 417 (w), 405/cm (w).

[185/71]