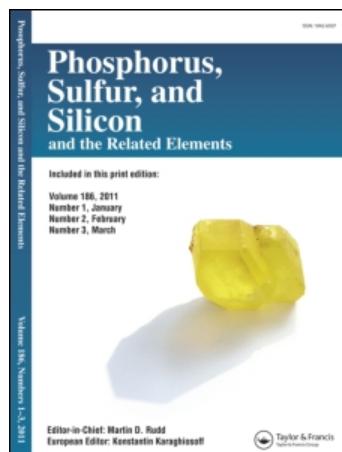


This article was downloaded by:  
On: 29 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### POLYSULFONYLAMINE: TEIL XXXIV.<sup>1</sup>

### DIMESYLMINOSULFONYLISOCYANAT: DARSTELLUNG, FESTKÖRPERSTRUKTUR UND ADDITIONSREAKTIONEN MIT ALKOHOLEN

A. Blaschette<sup>a</sup>; J. Dalluhn<sup>a</sup>; H. H. Pröhl<sup>a</sup>; P. G. Jones<sup>a</sup>; P. Bubenitschek<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Deutschland

**To cite this Article** Blaschette, A. , Dalluhn, J. , Pröhl, H. H. , Jones, P. G. and Bubenitschek, P.(1992) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL XXXIV.<sup>1</sup> DIMESYLMINOSULFONYLISOCYANAT: DARSTELLUNG, FESTKÖRPERSTRUKTUR UND ADDITIONSREAKTIONEN MIT ALKOHOLEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 70: 1, 91 — 97

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509208049155

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208049155>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# POLYSULFONYLAMINE: TEIL XXXIV.<sup>1</sup> DIMESYLAMINOSULFONYLISOCYANAT: DARSTELLUNG, FESTKÖRPERSTRUKTUR UND ADDITIONSREAKTIONEN MIT ALKOHOLEN

A. BLASCHETTE,\* J. DALLUHN, H. H. PRÖHL, P. G. JONES\*  
und P. BUBENITSCHEK

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,  
Hagenring 30, 3300 Braunschweig, Deutschland*

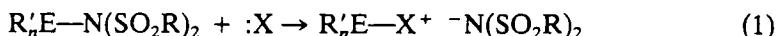
(Received March 23, 1992)

The title compound  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NCO}$  (**1**) is obtained from  $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{NCO}$  and  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in benzene. It is instantaneously and completely hydrolyzed by excess water to form  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ . The addition of alcohols to the isocyanate function of **1** leads to N-substituted urethanes  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{OR}$  with R = Me, Et or <sup>1</sup>Pr. **1** crystallizes in the triclinic space group  $\bar{P}\bar{1}$  with  $a = 532,4(3)$ ,  $b = 747,8(5)$ ,  $c = 1259,6(6)$  pm,  $\alpha = 79,90(5)$ ,  $\beta = 86,30(5)$ ,  $\gamma = 77,49(5)^\circ$ ,  $V = 0,4818(3)$  nm<sup>3</sup> (at -95°C),  $Z = 2$ . The bonding parameters and the conformational properties of the molecule are discussed and compared with those of the known electron-diffraction structure of  $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{NCO}$  in the vapour phase.

**Key words:** Dimesylaminosulfonyl isocyanate; chlorosulfonyl isocyanate; N-dimesylaminosulfonyl urethanes; X-ray structure.

## EINLEITUNG

In kovalenten N-Substitutionsderivaten von Disulfonylaminen  $\text{R}'\text{E}-\text{N}(\text{SO}_2\text{R})_2$  ist das Zentrum E wegen der Elektronegativität und des  $\pi$ -Akzeptorvermögens der geminalen Sulfonylgruppen elektrophil aktiviert. Mit Nukleophilen reagieren diese Verbindungen in der Regel glatt unter  $\text{R}'\text{E}^+$ -Transfer auf das nukleophile Zentrum:



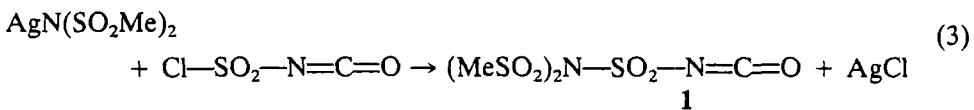
Wir haben zahlreiche Substanzen des genannten Typs mit E = Si, Ge, Sn, P, S, Se, Hal u.a. synthetisiert und hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Reaktivität untersucht.<sup>2</sup> Dabei waren die Substituenten  $\text{R}'\text{E}$  im allgemeinen so gewählt, daß die Reste R' keine reaktiven Funktionen aufwiesen.

Trisulfonylamine  $\text{R}'\text{SO}_2-\text{N}(\text{SO}_2\text{R})_2$  sind sowohl in der aliphatischen Reihe (R und R' = Alkyl)<sup>3,4</sup> wie in der aromatischen Reihe (R und R' = Aryl)<sup>5</sup> bekannt. Mit der Titelverbindung erhielten wir jetzt erstmalig ein Trisulfonylamin, das in einem der drei Substituenten über eine hochreaktive Funktion verfügt und sich daher als potentielles Edukt für weitergehende Derivatisierungen am intakten  $\text{N}(\text{SO}_2)_3$ -Gerüst anbietet.

\*Korrespondenzautoren.

## SYNTHESЕ, HYDROLYSE UND ADDITION VON ALKOHOLEN

Dimesylaminosulfonylisocyanat (**1**) entsteht mit quantitativem Umsatz und guter Reinausbeute durch Reaktion von Chlorsulfonylisocyanat mit einer Suspension von Silber-dimesylamid in siedendem Benzol:



Als Medium für Silbersalz-Metathesen dieser Art empfiehlt sich im allgemeinen Acetonitril,<sup>2</sup> weil Silber-disulfonylamide darin gut löslich sind. Im vorliegenden Fall wurde bei Vorversuchen festgestellt, daß MeCN gegenüber **1** nicht hinreichend inert ist; die Reaktion nach Gleichung (3) wird von Zersetzungsvorgängen unter Gelbfärbung und Bildung von Dimesylamin  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (<sup>1</sup>H-NMR-Evidenz) begleitet. Aus diesem Grund wurde auf die heterogene Reaktionsführung in Benzol ausgewichen.

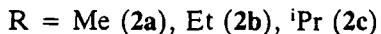
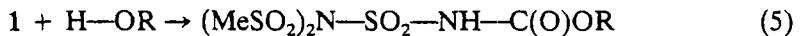
**1** ist ein farbloser, bei 87°C schmelzender, extrem hydrolyseempfindlicher Festkörper. Beim Eintragen in Wasser erfolgt in heftiger exothermer Reaktion eine Totalhydrolyse gemäß Gleichung (4); nach dem Verkochen des Kohlendioxids lassen sich pro Formeleinheit zwei Äquivalente Säure alkalimetrisch titrieren:



**1** zeigt weder bei längerer Lagerung noch bei wiederholtem Schmelzen und Erstarrenlassen eine Tendenz zur Cyclotrimerisierung (in Analogie zur bekannten Umwandlung Isocyanäsäure → Cyanursäure). Der monomere Charakter des neuen Isocyanats wird durch eine kryoskopische Molmassenbestimmung und durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse belegt.

Das Verhalten von **1** gegenüber Wasser ließ erwarten, daß es mit anderen protonenaktiven Spezies H—X, in denen X z.B. eine Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelfunktion ist, auf zwei unterschiedliche Weisen reagieren kann: (a) Addition von H—X an die Isocyanatgruppe; (b) Protolyse der  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{S}$ -Bindung unter Abspaltung von Dimesylamin gemäß Gleichung (2). Für Chlorsulfonylisocyanat sind beide Reaktionstypen gut belegt.<sup>6</sup>

Ausführliche Untersuchungen über die Reaktivität von **1** sind im Gange. Als erstes Ergebnis beschreiben wir hier die selektive Addition einiger Alkanole an die Isocyanatfunktion, wodurch erstmalig Vertreter aus der Substanzklasse der N-(Disulfonylaminosulfonyl)-urethane (**2**) zugänglich wurden:



Alternativ können die Verbindungen **2** auch als N,N-Dimesyl-N'-alkoxycarbonyl-sulfamide angesehen werden.

## FESTKÖRPERSTRUKTUR

Kristalldaten:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_3$ ,  $M = 278,3 \text{ g mol}^{-1}$ , triklin, Raumgruppe P1,  $a = 532,4(3)$ ,  $b = 747,8(5)$ ,  $c = 1259,6(6) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 79,90(5)$ ,  $\beta = 86,30(5)$ ,  $\gamma =$

$77,49(5)^\circ$ ,  $V = 0,4818(3)$  nm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{ber} = 1,918$  Mg m $^{-3}$ ,  $F(000) = 284$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073$  pm,  $\mu = 0,757$  mm $^{-1}$ ,  $T = 178$  K.

Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tabelle I, die Bindungslängen und -winkel in Tabelle II aufgeführt (Abbildung 1). In der Kristallpackung treten keine

TABELLE I  
Atomkoordinaten ( $\times 10^3$ ) und äquivalente isotrope  
Auslenkungsparameter (pm $^2$ ) für Verbindung 1

	x	y	z	U(eq)*
S(1)	39892(8)	59098(5)	27973(3)	192(1)
S(2)	17004(7)	39094(5)	14273(3)	168(1)
S(3)	38261(7)	19459(5)	35598(3)	193(1)
O(1)	-10523(29)	94549(19)	15871(15)	462(6)
O(2)	52491(23)	67769(16)	18972(9)	235(4)
O(3)	50866(28)	54980(18)	38257(10)	323(5)
O(4)	14436(23)	57618(16)	8561(9)	238(4)
O(5)	-5350(22)	32240(17)	17988(10)	246(4)
O(6)	63361(24)	16399(18)	39650(11)	301(4)
O(7)	31770(26)	5548(16)	30555(10)	291(4)
N(1)	10508(29)	70910(21)	29395(12)	269(5)
N(2)	34499(27)	38813(18)	25521(10)	197(4)
C(1)	336(34)	82946(25)	22111(17)	290(6)
C(2)	38136(34)	23916(25)	7076(13)	251(5)
C(3)	15148(34)	26004(25)	45417(14)	251(5)

\*Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

TABELLE II  
Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für Verbindung 1

S(1)-O(2)	141.0 (2)	S(1)-O(3)	141.2 (2)
S(1)-N(1)	163.7 (2)	S(1)-N(2)	168.6 (2)
S(2)-O(4)	142.7 (1)	S(2)-O(5)	141.6 (2)
S(2)-N(2)	174.0 (2)	S(2)-C(2)	174.7 (2)
S(3)-O(6)	141.9 (2)	S(3)-O(7)	142.2 (2)
S(3)-N(2)	173.5 (2)	S(3)-C(3)	174.3 (2)
O(1)-C(1)	114.3 (2)	N(1)-C(1)	122.8 (2)
O(2)-S(1)-O(3)	120.7(1)	O(2)-S(1)-N(1)	110.4(1)
O(3)-S(1)-N(1)	106.9(1)	O(2)-S(1)-N(2)	110.0(1)
O(3)-S(1)-N(2)	105.5(1)	N(1)-S(1)-N(2)	101.6(1)
O(4)-S(2)-O(5)	119.5(1)	O(4)-S(2)-N(2)	104.1(1)
O(5)-S(2)-N(2)	107.5(1)	O(4)-S(2)-C(2)	109.3(1)
O(5)-S(2)-C(2)	111.9(1)	N(2)-S(2)-C(2)	102.9(1)
O(6)-S(3)-O(7)	118.6(1)	O(6)-S(3)-N(2)	107.8(1)
O(7)-S(3)-N(2)	103.8(1)	O(6)-S(3)-C(3)	110.4(1)
O(7)-S(3)-C(3)	111.0(1)	N(2)-S(3)-C(3)	104.0(1)
S(1)-N(1)-C(1)	121.2(1)	S(1)-N(2)-S(2)	118.5(1)
S(1)-N(2)-S(3)	120.5(1)	S(2)-N(2)-S(3)	118.8(1)
O(1)-C(1)-N(1)	175.0(2)		

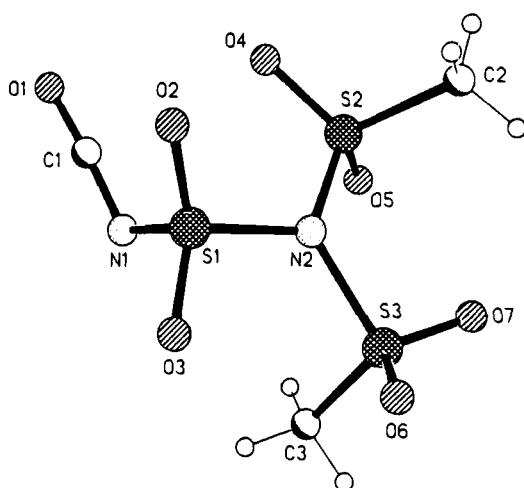


ABBILDUNG 1 Das Moleköl von 1 im Kristall. Radien sind willkürlich.

auffallend kurzen intermolekularen Kontakte auf; der kürzeste ist  $O(3)\cdots O(3')$  ( $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ) mit 292 pm.

Das trikoordinierte Stickstoffatom N(2) besitzt eine nahezu planare Bindungsgeometrie mit S—N—S-Winkel im Bereich 118,5–120,5°. Die Winkelsumme beträgt 357,8°, die Auslenkung des N-Atoms aus der  $S_3$ -Ebene 15,0 pm. Die S—N-Bindungsabstände in der  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}$ -Gruppe (Mittelwert 173,8 pm) sind praktisch gleich dem Standardwert von 174 pm für eine Schwefel-Stickstoff-Einfachbindung. Auffallend ist der mit 168,6 pm deutlich kürzere S(1)—N(2)-Abstand zur dritten Sulfonylgruppe (Pauling-Bindungsgrad 1,20).

Die drei Schwefelatome des Moleküls sind erwartungsgemäß tetraedrisch koordiniert. Die Abweichungen der Bindungswinkel vom idealen Wert, insbesondere die verhältnismäßig großen O=S=O-Winkel von etwa 120°, entsprechen dem üblicherweise in Sulfonen beobachteten Muster.<sup>7</sup> Die kürzeste S—N-Bindung ist mit 163,7 pm (Pauling-Bindungsgrad 1,40) die am dikoordinierten Stickstoffatom der Isocyanatgruppe. Trotz der beiden relativ kurzen S—N-Abstände an S(1) wird keine Dehnung der S(1)=O-Bindungen beobachtet [Mittelwerte (pm): 141,1 an S(1); 142,2 an S(2); 142,1 an S(3)].

Die Isocyanatgruppe weicht nur geringfügig von der Linearität ab:  $O=C=N$  175,0°. Der C=N—S-Winkel zwischen der Isocyanatgruppe und der sie bindenden Sulfonylgruppe beträgt 121,2° und entspricht der zu erwartenden  $sp^2$ -Hybridisierung des N(1)-Atoms.

Die Molekölstruktur von 1 im Kristall und die durch Elektronenbeugung ermittelte Struktur von gasförmigem Chlorsulfonylisocyanat (CSI)<sup>8</sup> weisen sehr ähnliche Bindungsparameter für die ihnen gemeinsame Isocyanatosulfonyl-Gruppe auf (Tabelle III). Die Elektronenbeugungsuntersuchung ergab für die inneren Bindungsabstände der als linear angenommenen OCN-Kette zwei Werte von 115–116 bzw. 122–123 pm, die sich den Bindungen O=C bzw. C=N nicht eindeutig zuordnen ließen. Nimmt man an, daß die elektronischen Effekte des Chloratoms in CSI und der Dimesylamino-Gruppe in 1 nicht sehr unterschiedlich sind, erscheint es plausibel, den kürzeren Abstand der C=O-Bindung von CSI zuzuordnen.

Aufgrund der Elektronenbeugungsdaten für CSI konnte das Konformationsverhalten der gasförmigen Verbindung auf zwei Weisen charakterisiert werden (Abbildung 2): (a) durch eine (2/1)-Mischung von zwei Konformeren mit Rotationswinkeln  $\varphi$  von 109(4) bzw. 70(10) $^\circ$ ; (b) durch ein einziges Konformer mit  $\varphi = 86(3)^\circ$  und großen Torsionsamplituden um die S(1)—N(1)-Bindung. Im Kristall von **1** liegt eine einheitliche Konformation vor, wobei alle Atome niedrige Auslenkungsparameter aufweisen (Tieftemperaturmessung). Der Torsionswinkel

TABELLE III  
Vergleich der Bindungsabstände (pm) und -winkel  
( $^\circ$ ) von **1** und Chlorsulfonylisocyanat (CSI)<sup>a</sup>;  
Atomnumerierung wie in Abbildung 1

	<b>1</b>	CSI
S(1)—O	141,1(2) <sup>a</sup>	141,7(3)
S(1)—N(1)	163,7(2)	165,6(4)
N(1)—C(1)	122,8(2)	<sup>b</sup>
C(1)—O(1)	114,3(2)	<sup>b</sup>
O(2)—S(1)—O(3)	120,7(1)	122,8(24)
O—S(1)—X <sup>c</sup>	107,8(1) <sup>a</sup>	107,8(7)
O—S(1)—N(1)	108,7(1) <sup>a</sup>	108,3(22)
N(1)—S(1)—X <sup>c</sup>	101,6(1)	98,0(30)
S(1)—N(1)—C(1)	121,2(1)	123,8(38)
N(1)—C(1)—O(1)	175,0(2)	(180) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Mittelwert; <sup>b</sup>siehe Text; <sup>c</sup>X = N(2) für **1** bzw.  
X = Cl für CSI.

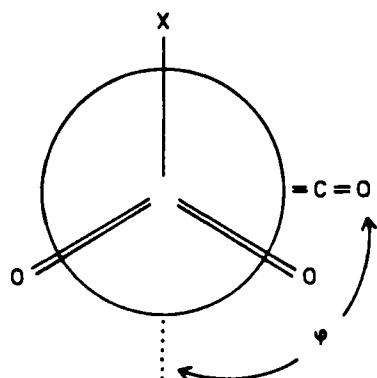


ABBILDUNG 2 Newman-Projektion von **1** [X = N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] bzw. Chlorsulfonylisocyanat (X = Cl) mit Blickrichtung längs der S(1)—N(1)-Bindung. Der Rotationswinkel  $\varphi = 0$  entspricht einer Form, in welcher die S—X-Bindung *anti* zur OCN-Kette angeordnet ist.

$N(2)-S(1)-N(1)-C(1)$  beträgt  $|102,2\%$ , was einem nach Abbildung 2 definierten Rotationswinkel von  $\varphi = 77,8^\circ$  entspricht. Ferner ergibt sich aus dem kleinen Torsionswinkel  $O(2)-S(1)-N(1)-C(1)$  von  $|14,5\%$ , daß in 1 die fünfatomige Sequenz  $O(2)S(1)N(1)C(1)O(1)$  nahezu planar ist, woraus intramolekular ein kurzer nichtbindender Abstand  $O(2)\cdots C(1)$  von 279,4 pm resultiert. Für CSI wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls Planarität der genannten Sequenz mit einem kurzen nichtbindenden ( $O\cdots C$ )-Abstand gefunden.

## EXPERIMENTELLES

Alle Experimente (mit Ausnahme der Hydrolyse von 1) wurden unter striktem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Chlorsulfonylisocyanat (Fluka) wurde käuflich erworben,  $AgN(SO_2Me)_2$  nach Literaturangaben<sup>9</sup> hergestellt.

NMR-Spektren: Bruker AC 200 ( $^1H$ : 200 MHz,  $^{13}C$ : 50,3 MHz, TMS jeweils als interner Standard). Schmelzpunkte (nicht korr.): Büchi B 530. Elementaranalysen: Analytischer Gaschromatograph der Firma Carlo Erba.

### Darstellung der Verbindungen

**Dimesylaminosulfonylisocyanat (1).** Zu einer Suspension von 5,60 g (20,0 mmol)  $AgN(SO_2Me)_2$  in 80 ml Benzol wird unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,83 g (20,0 mmol) frisch destilliertem  $CISO_2NCO$  in 30 ml Benzol getropft. Das Gemisch wird 6 h unter Lichtausschluß zum Rückfluß erhitzt und dann weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das  $AgCl$  wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und mit 20 ml Benzol gewaschen. Die vereinigten Benzolphasen werden im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Umkristallisation des Rohprodukts aus Dichlormethan/Petrolether 30/40 (4:1) ergibt farblose Kristalle, Fp. 87°C; Ausbeute 4,3 g (77%).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern):  $C_5H_6N_2O_7S_3$  (278,29 g mol<sup>-1</sup>); C 12,65 (12,95); H 2,31 (2,17); N 9,86 (10,07); S 34,35 (34,57). Molare Masse (kryoskopisch in Benzol): Gef. 264,5 g mol<sup>-1</sup>.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3,59$  (s;  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 45,39$  ( $CH_3$ ); 105,85 ( $C=O$ ).

### Hydrolyse von 1

a) Proben von 100–150 mg wurden eingewogen und in Wasser gegeben. Nach Verkochen des  $CO_2$  wurden die Lösungen alkalimetrisch titriert. Basenäquivalent: Gef. 19,88, ber. 20,00 ml 0,1 M NaOH/mmol 1.

b) 1 g 1 wurde in wasserfreiem Acetonitril gelöst und die Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt. Es trat eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung ein. Absorption des Gases in  $Ba(OH)_2$ -Lösung ergab einen weißen, säurelöslichen  $BaCO_3$ -Niederschlag.

c) 1 g 1 wurde mit entionisiertem Wasser hydrolysiert. Nach Verkochen des  $CO_2$  ergab eine Probe des Hydrolysats auf Zusatz von  $BaCl_2$ -Lösung einen farblosen, in heißen konz. Schwefelsäure löslichen  $BaSO_4$ -Niederschlag. In einer anderen Probe wurde  $NH_4^+$  mit Neßlers Reagens nachgewiesen.

d) 1 g 1 wurde in 5 ml Wasser gegeben, die Lösung mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt und 3 Tage bei  $-12^\circ C$  stehengelassen. Die entstandenen Kristalle wurden als Dimesylamin identifiziert: Fp. 155°C (Lit.<sup>10</sup>: Fp. 154,5–155,5°C);  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 3,20$  (s; 6 H,  $CH_3S$ ); 8,00 (s, sehr breit; 1 H, NH).

**N-(Dimesylaminosulfonyl)-methylurethan (2a).** Zu einer Lösung von 1,0 g (3,6 mmol) 1 in 10 ml  $CH_2Cl_2$  werden bei  $20^\circ C$  0,14 ml (3,6 mmol) MeOH getropft. Nach beendeter Zugabe fällt schlagartig ein farbloser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 1 h zum Rückfluß erwärmt. Der Festkörper wird abfiltriert, mit 5 ml  $CH_2Cl_2$  gewaschen und im Vakuum getrocknet; Fp. 125°C; Ausbeute 0,9 g (81%).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern):  $C_4H_{10}N_2O_8S_3$  (310,33 g mol<sup>-1</sup>); C 15,07 (15,48); H 3,27 (3,25); N 8,83 (9,03); S 30,76 (31,00).  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 3,57$  (s; 6 H,  $CH_3S$ ); 3,80 (s; 3 H,  $CH_3O$ ); 9,80 (s; 1 H, NH).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 45,85$  ( $CH_3S$ ); 55,12 ( $CH_3O$ ); 151,63 ( $C=O$ ).

Bei der Messung der NMR-Spektren wurde beobachtet, daß 2a nicht völlig inert gegen Acetonitril ist. Mit frisch bereiteten Meßproben werden einwandfreie NMR-Spektren erhalten. Nach einigen Stunden ist die ursprünglich farblose Lösung gelb und ergibt im  $^1H$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei  $\delta = 3,20$  (s), das auf die Bildung von  $HN(SO_2Me)_2$  hindeutet. Eine Lösung von 2a in deuterierter Aceton verfärbt sich bereits in wenigen Minuten von Gelb über Dunkelbraun nach Schwarz. Die Lösungen von 2b bzw. 2c in den genannten Solventien sind stabil.

*N-(Dimesylaminosulfonyl)-ethylurethan (2b).* Bei 0°C werden 0,42 ml (7,2 mmol) EtOH zu einer Lösung von 2,0 g (7,2 mmol) 1 in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Die Mischung wird 3 h unter Eiskühlung gerührt, auf -80°C abgekühlt und der nach ca. 30 min entstandene farblose Niederschlag mit einer auf -70°C gekühlten Umkehrfritte abgetrennt; Fp. 88°C; Ausbeute 0,9 g (39%). Gut löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Versuche, 2b aus der Reaktionslösung durch Einengen oder Zugabe eines schlechteren Lösemittels abzutrennen, ergaben reproduzierbar ein farbloses Öl, dessen NMR-Spektren Verunreinigungssignale aufwiesen.

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>3</sub> (324,37 g mol<sup>-1</sup>); C 18,48 (18,52); H 3,82 (3,73); N 8,56 (8,64); S 29,69 (29,66). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,35 (*t*; 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 3,61 (*s*; 6 H, CH<sub>3</sub>S); 4,31 (*q*; 2 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 7,90 (*s*; 1 H, NH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14,10 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 45,22 (CH<sub>3</sub>S); 64,49 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 149,54 (C=O).

*N-(Dimesylaminosulfonyl)-isopropylurethan (2c).* Zu einer Lösung von 2,0 g (7,2 mmol) 1 in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei Raumtemperatur 0,55 ml (7,2 mmol) PrOH getropft. Die Lösung wird 3 h bei gleicher Temperatur gerührt, im Vakuum vom Lösemittel befreit und der farblose Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether 30/40 (4:1) umkristallisiert; Fp. 101°C; Ausbeute 1,5 g (62%). Gut löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>3</sub> (338,39 g mol<sup>-1</sup>); C 21,10 (21,30); H 4,17 (4,17); N 8,22 (8,28); S 28,57 (28,43). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,33 (*d*; 6H, CH<sub>3</sub>C); 3,60 (*s*; 6 H, CH<sub>3</sub>S); 5,10 (sept; 1 H, Me<sub>2</sub>CH); 8,00 (*s*; 1 H, NH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21,61 (CH<sub>3</sub>C); 45,24 (CH<sub>3</sub>S); 73,25 (Me<sub>2</sub>CH); 149,22 (C=O).

#### Röntgenstrukturanalyse

Ein farbloses Prisma ca. 1,00 × 0,35 × 0,35 mm (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether) wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Bis 2θ<sub>max</sub> = 55° wurden 2457 Reflexe gemessen, von denen 2218 unabhängig (R<sub>int</sub> 0,019) und 2049 signifikant [F > 4σ(F)] waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkel von 49 Reflexen im Bereich 2θ = 20–25° verfeinert. Zur Stukturlösung und -verfeinerung wurde das Programmsystem "Siemens SHELLXTL PLUS" verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop (starre Methylgruppen) auf einen R-Wert von 0,028 (wR 0,042) verfeinert. Das Gewichtsschema war w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(F) + 0,0003F<sup>2</sup>; 142 Parameter; S = 2,0; max. Δ/σ = 0,001; max. Δρ = 0,32 · 10<sup>-6</sup> e pm<sup>-3</sup>.

Weitere Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD 56266 angefordert werden.

#### DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

#### LITERATUR

1. Teil XXXIII: A. Blaschette, O. Hiemisch, P. G. Jones und A. Fischer, *J. prakt. Chem.*, zur Veröffentlichung eingesandt.
2. Siehe vorhergehende Teile der Reihe "Polysulfonylamine."
3. A. Blaschette und E. Wieland, *Chemiker-Ztg.*, **107**, 208 (1983).
4. A. Blaschette, E. Wieland, D. Schomburg und M. Adelhelm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **533**, 7 (1986).
5. H. Stetter und H. Hansmann, *Chem. Ber.*, **90**, 2728 (1957).
6. J. K. Rasmussen und A. Hassner, *Chem. Rev.*, **76**, 389 (1976).
7. I. Hargittai, *The Structure of Volatile Sulphur Compounds*, (D. Reidel Publ. Co., Dordrecht 1985) S. 209 ff.
8. J. Brunvoll, I. Hargittai und R. Seip, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 299 (1978).
9. H. K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette und M. Nägeke, *Thermochim. Acta*, **151**, 171 (1989).
10. B. Helferich und H. Grünert, *Liebigs Ann. Chem.*, **545**, 178 (1940).