

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 LVI.¹ DIMESYLAMINOSULFONYLSOCYANAT: ADDITIONSREAKTIONEN MIT OH-, SH- UND NH-FUNKTIONELLEN MOLEKÜLEN; FESTKÖRPERSTRUKTUR VON N-(DIMESYLAMINOSULFONYL)- METHYLURETHAN

J. Dalluhn^a; A. Blaschette^a; P. G. Jones^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Dalluhn, J. , Blaschette, A. and Jones, P. G.(1994) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL LVI.¹ DIMESYLAMINOSULFONYLSOCYANAT: ADDITIONSREAKTIONEN MIT OH-, SH- UND NH-FUNKTIONELLEN MOLEKÜLEN; FESTKÖRPERSTRUKTUR VON N-(DIMESYLAMINOSULFONYL)-METHYLURETHAN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 86: 1, 85 – 92

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408018392

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408018392>

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 LVI.¹ DIMESYLAMINOSULFONYLISOCYANAT: ADDITIONSREAKTIONEN MIT OH-, SH- UND NH-FUNKTIONELLEN MOLEKÜLEN; FESTKÖRPERSTRUKTUR VON N-(DIMESYLAMINOSULFONYL)-METHYLURETHAN

J. DALLUHN, A. BLASCHETTE* und P. G. JONES*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,
Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Germany*

(Received December 20, 1993)

Addition reactions of $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NCO}$ (**1**) with alkanols, phenols, alkane or arene thiols afforded the following N-dimesylaminosulfonyl urethanes or thiourethanes: $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ (**2**), where $\text{R} = \text{tBu}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}, 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$; $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{SR}$, where $\text{R} = \text{Et}, \text{tPr}, \text{tBu}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}, 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$. By a similar reaction of **1** with methane sulfonamide, the novel urea $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{SO}_2\text{Me}$ was obtained. The methyl urethane **2** ($\text{R} = \text{Me}$), the synthesis of which was described previously, crystallizes in the monoclinic system, space group $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 750.6(2)$, $b = 1054.5(3)$, $c = 1429.7(4)$ pm, $\beta = 94.38(3)^\circ$, $V = 1.1283(5)$ nm³ (at -130°C), $Z = 4$. The bonding parameters are compared with those of **1**. The trisulfonylated nitrogen atom has a trigonal-planar S_3 environment. The sulfonylcarbamate moiety displays *syn-syn*-conformation. In the crystal, the molecules are linked into chains by a weak intermolecular hydrogen bond $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{N}\cdots\text{O}$ 301 pm) to an oxygen atom of the $\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}$ group.

Key words: Dimesylaminosulfonyl isocyanate; N-dimesylaminosulfonyl urethanes (carbamates); N-dimesylaminosulfonyl thiourethanes (thiocarbamates); N-methyl-N'-dimesylaminosulfonyl urea; X-ray structure.

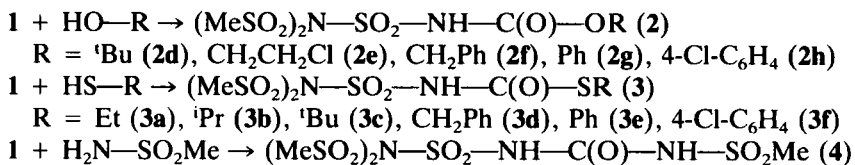
EINLEITUNG

In einer früheren Mitteilung² beschrieben wir die Synthese der Verbindung $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (**1**), die Festkörperstruktur dieses neuen Sulfonylisocyanats und seine Additionsreaktionen mit einigen Alkoholen. Auf diese Weise erhielten wir die ersten Repräsentanten aus der Substanzklasse der N-Dimesylaminosulfonylurethane $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ (**2**), wobei $\text{R} = \text{Me}$ (**2a**), Et (**2b**) bzw. tPr (**2c**) war. Die Konstitutionszuordnung für **2a–2c** stützte sich auf ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische sowie elementaranalytische Daten. Zur endgültigen Absicherung wird im folgenden das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse des Methylurethans **2a** vorgestellt. Ferner berichten wir über die Additionsreaktionen von **1** mit weiteren Alkoholen, mit Phenolen, Alkan- und Arenthiolen sowie mit Methansulfonamid. Analoge Additionen an die Isocyanatgruppe des mit **1** verwandten Chlorsulfonylisocyanats ($\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) sind ausführlich untersucht.³

*Korrespondenzautoren.

ADDITIONSREAKTIONEN

Das Isocyanat **1** ist protolyselabil; der Verlauf seiner Totalhydrolyse wurde früher beschrieben.² Setzt man es mit Phenolen oder Thiolen, die acider als Alkohole sind, bei Temperaturen $\geq 20^\circ\text{C}$ um, so konkurriert die protolytische Spaltung der $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{S}$ -Bindung mit der Addition an die Isocyanatfunktion. Durch Temperaturniedrigung auf 0°C werden die protolytischen Prozesse weitgehend zugunsten der Addition unterdrückt. Abweichend von der für **2a** und **2c** angegebenen Verfahrensweise² wurden die folgenden Reaktionen grundsätzlich bei 0°C in Dichlormethan bzw. 1,2-Dichlorethan (bei **2h**) durchgeführt:



Generell fallen die Urethane **2**, die Thiourethane **3** und der Harnstoff **4** mit befriedigender Reinheit an. Auf eine Umkristallisation der Verbindungen, die wegen ihrer Polarität und ihrer Protolyseempfindlichkeit ein dafür sehr ungünstiges Löseverhalten aufweisen, kann im allgemeinen verzichtet werden. Schmelzpunkte (unter Zersetzung), elementaranalytische und NMR-spektroskopische Daten (^1H , ^{13}C) finden sich unter "Experimentelles." Die Verbindungen zersetzen sich rasch bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit.

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON
N-(DIMESYLAMINOSULFONYL)-METHYLURETHAN

Kristalldaten: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_3$, $M = 310.32 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 750.6(2)$, $b = 1054.5(3)$, $c = 1429.7(4) \text{ pm}$, $\beta = 94.38(3)^\circ$, $V = 1.1283(5) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.827 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 640$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 0.69 \text{ mm}^{-1}$, $T = 143 \text{ K}$.

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle I, die Bindungslängen und -winkel in Tabelle II aufgeführt. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur. Die Moleküle sind in der Kristallpackung (Abbildung 2) über schwache Wasserstoffbrücken zwischen der NH-Gruppe und einem Sauerstoffatom der zentralen Sulfonylgruppe zu Ketten in Richtung der y-Achse assoziiert:

$\text{N}(2) \cdots \text{O}(5) \ 301.4$, $\text{H}(2) \cdots \text{O}(5) \ 218 \text{ pm}$, $\text{N}(2)-\text{H}(2) \cdots \text{O}(5) \ 157^\circ$ mit $\text{O}(5)$ bei $-x, -0.5 + y, 0.5 - z$.

Durch die Umwandlung der Isocyanat- in die Carbamat-Funktion werden die Bindungsabstände und -winkel innerhalb des $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2$ -Fragments, welches den Molekülen **1** und **2a** gemeinsam ist, nicht stark verändert. Insbesondere bleiben am trisulfonylierten Stickstoffatom die relativ großen MeSO_2-N -Abstände von $173-174 \text{ pm}$ (Pauling-Bindungsordnung 1.0) und der deutlich kürzere dritte $\text{N}-\text{SO}_2$ -Abstand von 169 pm (Bindungsordnung 1.2) erhalten. Ein etwas größerer Unterschied betrifft die Bindungswinkel in der trigonalen NS_3 -Einheit. Bei **1** betragen

TABELLE I

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **2a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
S (1)	3826.4 (6)	7888.5 (4)	2102.6 (3)	20.0 (1)
S (2)	3036.0 (6)	5646.4 (4)	890.9 (3)	18.3 (1)
S (3)	410.3 (6)	6362.1 (4)	2209.4 (3)	18.0 (1)
N (1)	2408 (2)	6641.3 (14)	1778.4 (10)	15.7 (3)
N (2)	650 (2)	5063 (2)	2821.8 (11)	24.0 (3)
O (1)	2891 (2)	8729.1 (15)	2664.9 (11)	30.5 (3)
O (2)	4441 (2)	8344 (2)	1248.4 (11)	34.4 (4)
O (3)	2175 (2)	4468.4 (13)	1038.9 (10)	27.0 (3)
O (4)	4933 (2)	5705 (2)	949.6 (11)	31.3 (4)
O (5)	56 (2)	7373.5 (14)	2816.3 (10)	25.2 (3)
O (6)	-793 (2)	6056.4 (15)	1430.4 (10)	25.7 (3)
O (7)	2598 (2)	5818.3 (15)	3990.5 (11)	31.9 (3)
O (8)	1249 (2)	3911 (2)	4089.5 (11)	34.2 (4)
C (1)	5554 (3)	7157 (2)	2784 (2)	30.3 (5)
C (2)	2117 (3)	6367 (2)	-130.3 (13)	24.1 (4)
C (3)	1616 (3)	4999 (2)	3683.8 (14)	24.2 (4)
C (4)	2224 (4)	3670 (3)	4990 (2)	40.8 (6)

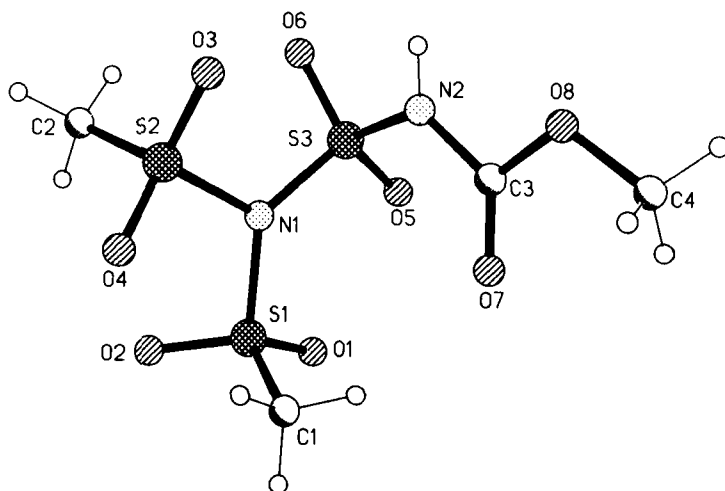
TABELLE II

Bindungsabstände (pm), Bindungswinkel ($^\circ$) und ausgewählte Torsionswinkel ($^\circ$) von **2a**.

N(1)–S(1)	173.3(2)	N(1)–S(3)	169.0(2)
S(1)–O(1)	141.8(2)	S(3)–O(5)	141.3(2)
S(1)–O(2)	142.2(2)	S(3)–O(6)	141.6(2)
S(1)–C(1)	174.1(2)	S(3)–N(2)	162.8(2)
N(1)–S(2)	173.9(2)	N(2)–C(3)	138.3(3)
S(2)–O(3)	142.3(2)	C(3)–O(7)	119.7(3)
S(2)–O(4)	142.1(2)	C(3)–O(8)	132.4(3)
S(2)–C(2)	174.1(2)	O(8)–C(4)	145.4(3)
S(1)–N(1)–S(2)	117.24(9)	N(1)–S(3)–N(2)	106.15(9)
S(1)–N(1)–S(3)	125.37(9)	N(1)–S(3)–O(5)	107.85(8)
S(2)–N(1)–S(3)	117.29(9)	N(1)–S(3)–O(6)	106.44(8)
N(1)–S(1)–O(1)	107.77(8)	O(5)–S(3)–O(6)	121.06(9)
N(1)–S(1)–O(2)	105.06(9)	N(2)–S(3)–O(5)	108.84(9)
N(1)–S(1)–C(1)	103.27(10)	N(2)–S(3)–O(6)	105.61(9)

TABELLE II (Fortsetzung)

O(1)—S(1)—C(1)	109.85(10)	S(3)—N(2)—C(3)	123.32(14)
O(2)—S(1)—C(1)	110.71(11)	N(2)—C(3)—O(8)	108.7(2)
O(1)—S(1)—O(2)	118.88(11)	N(2)—C(3)—O(7)	123.9(2)
N(1)—S(2)—O(3)	105.46(8)	O(7)—C(3)—O(8)	127.4(2)
N(1)—S(2)—O(4)	104.89(8)	C(3)—O(8)—C(4)	115.6(2)
N(1)—S(2)—C(2)	103.69(9)	C(4)—O(8)—C(3)—O(7)	-3.2(3)
O(3)—S(2)—C(2)	110.50(10)	C(4)—O(8)—C(3)—N(2)	177.4(2)
O(4)—S(2)—C(2)	111.19(10)	S(3)—N(2)—C(3)—O(7)	-12.7(3)
O(3)—S(2)—O(4)	119.55(10)	S(3)—N(2)—C(3)—O(8)	166.7(2)

ABBILDUNG 1 Das Molekül von **2a** im Kristall. Radien sind willkürlich.

sie 118.5, 118.8 und 120.5° mit einer Summe von 357.8° und einem Abstand des N-Atoms zur S₃-Ebene von 15.0 pm. Im Vergleich dazu weicht das analoge Stickstoffatom in **2a** weniger stark von der Planarität ab (Winkelsumme 359.9°, Auslenkung aus der S₃-Ebene 3.1 pm), dafür streuen die S—N—S-Winkel über einen größeren Bereich (117.2, 117.3, 125.4°). Obwohl der Winkel S(1)—N(1)—S(3) stark aufgeweitet ist, beträgt der intramolekulare nichtbindende Abstand zwischen den Sauerstoffatomen O(1) und O(5) nur 258.6 pm.

An der zentralen Sulfonylgruppe bewirkt die Umfunktionalisierung eine Aufweitung des N—S—N-Winkels von 101.6° in **1** auf 106.2° in **2a**. Der S—N-Abstand zur Isocyanatgruppe beträgt 163.7, der zur Carbamatgruppe 162.8 pm (Pauling-Bindungsordnung 1.5). Trotz dieser kurzen S—N-Abstände sind in beiden Molekülen die S—O-Bindungen in der zentralen Sulfonylgruppe nicht länger als die in den Mesylgruppen.

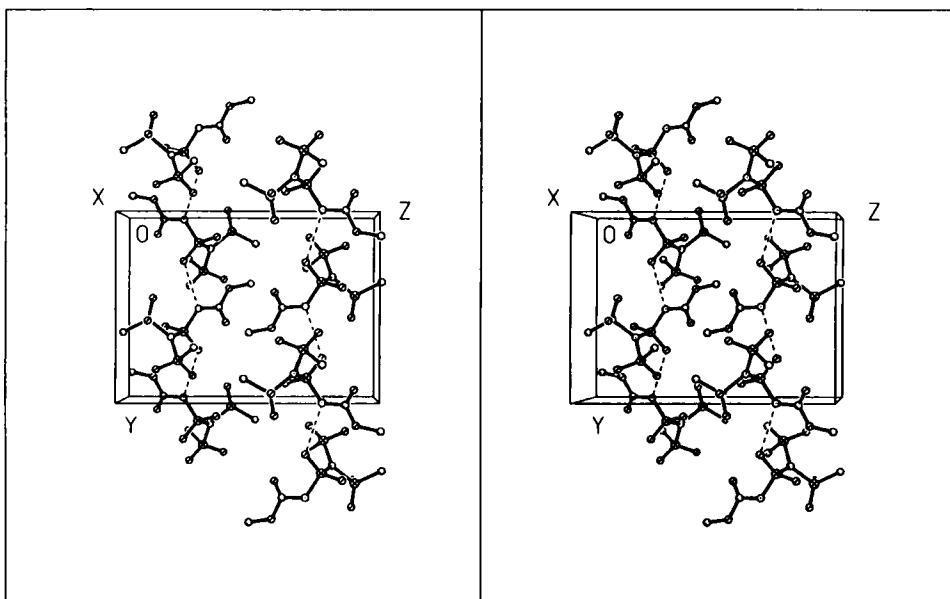


ABBILDUNG 2 Stereographisches Packungsbild von **2a** mit Blickrichtung parallel zur x-Achse (ohne Wasserstoffatome). Wasserstoffbrücken sind durch gebrochene Linien dargestellt.

Die Sulfonylcarbamatgruppe von **2a** besitzt *syn-syn*-Konformation (Torsionswinkel in Tabelle II). Dabei ist die Sulfonylgruppe stärker aus der idealen *syn*-Anordnung herausgedreht als die Methylgruppe, was möglicherweise auf die sterische Abstoßung der Sauerstoffatome O(5) und O(7) zurückzuführen ist, deren nichtbindender Abstand in der beobachteten Konformation 294.3 pm beträgt. Das Carbonyl-Kohlenstoffatom weist eine ideal planare Umgebung auf (Winkelsumme 360.0°, Abstand zur NO₂-Ebene 0.4 pm). Die relativ lange N—C(O)-Bindung von 138.3 pm ist charakteristisch für Sulfonylaminocarbonyl-Gruppen,⁴ der C—OMe-Abstand von 132.4 pm entspricht dem statistischen Mittelwert für Estergruppen (133.6 pm),⁵ zur Bewertung des C=O-Abstands (119.7 pm) wird auf Lit. 4 hingewiesen. Die Winkel S(3)—N(2)—C(3) und N(2)—C(3)—O(7) von 123–124° finden sich mit nahezu gleichen Werten in den chemisch äquivalenten Molekülteilen des ebenfalls *syn-syn*-konformierten N,N'-Dimesylharnstoffs.⁴ Auffällig in der Struktur von **2a** ist die starke Aufweitung des Winkels O(8)—C(3)—O(7) auf Kosten des N(2)—C(3)—O(8)-Winkels (127.4 vs. 108.7°).

EXPERIMENTELLES

Wegen Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen **1–4** wurden alle Versuche unter striktem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (¹H: 200 MHz, ¹³C: 50 MHz; Solvens: CD₃CN; TMS als interner Standard). Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi B 530. Elementaranalysen: Analytischer Gaschromatograph der Firma Carlo Erba.

Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen. Die Schmelzpunkte und elementaranalytischen Daten sind in Tabelle III zusammengestellt.

TABELLE III
Schmelzpunkte (°C, unter Zersetzung) und analytische Daten von 2, 3 und 4.

Nr.	Fp.	Summenformel	M_r	Analyse (%; ber. Werte in Klammern)			
				C	H	N	S
2d	90-92	$C_{77}H_{16}N_{20}O_8S_3$	352.42	23.44 (23.86)	4.67 (4.58)	8.02 (7.95)	27.11 (27.30)
2e	108	$C_{55}H_{11}ClN_{20}O_8S_3$	358.81	16.54 (16.74)	3.10 (3.09)	7.62 (7.81)	26.41 (26.81)
2f	105	$C_{10}H_{14}N_{20}O_8S_3$	386.43	31.19 (31.08)	3.83 (3.65)	7.20 (7.25)	25.05 (24.89)
2g	107	$C_9H_{12}N_{20}O_8S_3$	372.41	28.97 (29.03)	3.35 (3.25)	7.52 (7.52)	25.73 (25.83)
2h	91	$C_9H_{11}ClN_{20}O_8S_3$	406.85	26.12 (26.57)	2.83 (2.73)	6.55 (6.88)	22.92 (23.65)
3a	84	$C_5H_{12}N_{20}O_7S_4$	340.43	17.54 (17.64)	3.62 (3.55)	8.33 (8.23)	-
3b	84	$C_6H_{14}N_{20}O_7S_4$	354.45	20.23 (20.33)	3.93 (3.98)	7.85 (7.90)	36.13 (36.19)
3c	83	$C_7H_{16}N_{20}O_7S_4$	368.48	22.00 (22.82)	4.41 (4.38)	7.62 (7.60)	34.15 (34.81)
3d	84	$C_{10}H_{14}N_{20}O_7S_4$	402.49	29.41 (29.84)	3.58 (3.51)	6.77 (6.96)	30.83 (31.87)
3e	99	$C_9H_{12}N_{20}O_7S_4$	388.47	27.73 (27.83)	3.11 (3.11)	7.15 (7.21)	32.79 (33.02)
3f	102	$C_9H_{11}ClN_{20}O_7S_4$	422.91	25.54 (25.56)	2.59 (2.62)	6.51 (6.62)	30.32 (30.33)
4	117	$C_4H_{11}N_{30}O_9S_4$	373.40	12.92 (12.87)	2.87 (2.97)	11.13 (11.25)	34.67 (34.35)

Allgemeine Vorschrift. Eine im Eisbad auf ca. 0°C gekühlte Lösung von 3.00 g (10.8 mmol) **1** in 40 ml Dichlormethan (bei **2h**: 1,2-Dichlorethan; siehe unten) versetzt man mit der äquimolaren Menge der zu addierenden Verbindung (rein oder im gleichen Solvens gelöst). Die Mischung wird 3–5 h bei 0°C gerührt. Dabei fallen **2e**, **2g**, **2h** und **3b** als farblose, **3e** als blaßgelber Festkörper aus. Die Feststoffe werden abfiltriert, durch zweimaliges Suspendieren in Petrolether von anhaftenden Verunreinigungen befreit und im Feinvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Varianten bei der Isolierung der übrigen Verbindungen sind dort beschrieben.

N-(Dimesylaminosulfonyl)-tert.-butylurethan (2d). Mit 0.80 g (10.8 mmol) frisch destilliertem ^tBuOH (rein). Zur Isolierung des Produkts wird die klar gebliebene Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Petrolether versetzt (ca. 40 ml). Nach 12 h bei –45°C ist **2d** auskristallisiert. Farbloser Festkörper; Ausbeute 2.7 g (70%).

¹H-NMR: δ = 1.48 (s; 9H, MeC); 3.56 (s; 6H, MeS); 9.57 (s; 1H, NH). ¹³C-NMR: δ = 27.95 (MeC); 45.80 (MeS); 85.97 (MeC); 149.88 (C=O).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-2-chlorethylurethan (**2e**). Mit 0.87 g (10.8 mmol) reinem $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Ausbeute 2.6 g (67%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.58 (s; 6H, MeS); 3.77 [t, $^3J(\text{H-H})$ 5.2 Hz; 2H, CH_2Cl]; 4.46 [t, $^3J(\text{H-H})$ 5.2 Hz; 2H, CH_2O]; 9.96 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 42.74 (CH_2Cl); 45.87 (MeS); 68.02 (CH_2O); 150.94 (C=O).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-benzylurethan (**2f**). Mit 1.17 g (10.8 mmol) reinem PhCH_2OH . Aus der auf -85°C abgekühlten Reaktionslösung scheidet sich **2f** in ca. 0.5 h als farbloser Feststoff aus und wird mit einer auf -30°C gekühlten Umkehrfritte abfiltriert. Ausbeute 2.4 g (58%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.52 (s; 6H, MeS); 5.25 (s; 2H, CH_2); 7.40 (s; 5H, Ph); 9.90 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 45.80 (MeS); 69.94 (CH_2); 129.26/129.70/129.73/135.86 (Ph); 151.08 (C=O).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-phenylurethan (**2g**). Mit 1.02 g (10.8 mmol) frisch sublimiertem Phenol in 6 ml CH_2Cl_2 . Ausbeute 2.8 g (70%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.58 (s; 6H, MeS); 7.18–7.50 (5H, Ph); 10.30 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 45.94 (MeS); 122.36/127.94/130.87 (Ph); 150.72 (C=O).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-4-chlorphenylurethan (**2h**). Aus 3.00 g (10.8 mmol) **1** in 40 ml 1,2-Dichlorethan und 1.39 g (10.8 mmol) frisch sublimiertem 4-Chlorphenol in 6 ml 1,2-Dichlorethan. Ausbeute 3.1 g (71%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.58 (s; 6H, MeS); 7.18–7.22 und 7.43–7.47 (2H + 2H, H_{ar}); 10.33 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 45.96 (MeS); 124.12/130.77/132.80 (C_{ar}); 149.34 (C=O).

Wird die Reaktion in CH_2Cl_2 vorgenommen, so entsteht ein kristallines Solvat von **2h**, aus welchem sich die Gitter-Solvensmoleküle auch durch längere Behandlung im Feinvakuum bei Raumtemperatur nicht entfernen lassen ($^1\text{H-NMR}$ -Evidenz).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-ethylthiourethan (**3a**). Mit 0.67 g (10.8 mmol) reinem EtSH . Die blaßgelbe Verbindung kristallisiert bei -80°C im Verlauf von 1.5 h aus und wird mit einer auf -60°C gekühlten Umkehrfritte abgetrennt. Ausbeute 2.0 g (54%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.28 [t, $^3J(\text{H-H})$ 7.4 Hz; 3H, MeCH_2]; 2.96 [q, $^3J(\text{H-H})$ 7.4 Hz; 2H, MeCH_2]; 3.57 (s; 6H, MeS); 10.29 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 15.05 (MeCH_2); 25.46 (MeCH_2); 45.92 (MeS); 168.25 (C=O).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-isopropylthiourethan (**3b**). Mit 0.82 g (10.8 mmol) frisch destilliertem PrSH (rein). Ausbeute 1.9 g (50%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.34 [d, $^3J(\text{H-H})$ 6.9 Hz; 6H, MeC]; 3.57 (s; 6H, MeS); 3.66 [sept, $^3J(\text{H-H})$ 6.9 Hz; 1H, Me_2CH]; 10.22 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 23.00 (MeC); 37.71 (MeC); 45.93 (MeS); 167.92 (C=O).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-tert.-butylthiourethan (**3c**). Mit 0.97 g (10.8 mmol) reinem tBuSH . Nach Beendigung der Reaktion gibt man 50 ml Petrolether zu, worauf **3c** als farbloser Festkörper auskristallisiert. Ausbeute 2.6 g (65%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.50 (s; 9H, MeC); 3.57 (s; 6H, MeS); 10.10 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 30.07 (MeC); 45.93 (MeS); 50.74 (MeC); 167.87 (C=O).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-benzylthiourethan (**3d**). Mit 1.34 g (10.8 mmol) reinem PhCH_2SH . Bei -80°C fällt **3d** im Verlauf von 45 min als farbloser Festkörper aus und wird mit einer auf -30°C gekühlten Umkehrfritte abfiltriert. Ausbeute 3.1 g (71%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.54 (s; 6H, MeS); 4.22 (s; 2H, CH_2); 7.33 (s; 5H, Ph); 10.38 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 34.78 (CH_2); 45.88 (MeS); 128.63/129.66/129.82/137.75 (Ph); 167.79 (C=O).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-phenylthiourethan (**3e**). Mit 1.19 g (10.8 mmol) reinem Thiophenol. Ausbeute 2.4 g (57%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.57 (s; 6H, MeS); 7.48–7.53 (5H, Ph); 10.54 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 45.96 (MeS); 125.86/130.63/131.62/136.52 (Ph); 166.88 (C=O).

N-(Dimesylaminosulfonyl)-4-chlorphenylthiourethan (**3f**). Mit 1.56 g (10.8 mmol) reinem 4-Chlorthiophenol. Aus der Reaktionslösung wird **3f** bei -45°C im Verlauf von 12 h als farbloser Festkörper ausgeschieden. Ausbeute 2.6 g (57%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.54 (s; 6H, MeS); 7.47 (s; 4H, H_{ar}); 10.56 (s; 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 45.91 (MeS); 124.59/130.58/137.40/137.87 (C_{ar}); 166.25 (C=O).

N-Mesyl-*N'*-(dimesylaminosulfonyl)-harnstoff (**4**). Zu einer auf 0°C abgekühlten Lösung von 3.00 g (10.8 mmol) **1** in 40 ml CH_2Cl_2 fügt man unter intensivem Rühren portionsweise 1.03 g (10.8 mmol) fein pulverisiertes MeSO_2NH_2 . Im Verlauf von 6 h wird das suspendierte Sulfonamid umgesetzt und **4** bildet sich in Form eines farblosen flockigen Feststoffs. Bei diesem scheint es sich um ein $4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Solvat zu handeln ($^1\text{H-NMR}$ -Evidenz), aus welchem das Solvens durch vierstündige Behandlung bei 50 – 60°C in Hochvakuum (Hg-Diffusionspumpe) entfernt werden kann. Ausbeute 2.7 g (68%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.28 (s; 3H, MeSO_2NH); 3.60 (s; 6H, $\text{MeSO}_2\text{NSO}_2$); 8.62 (s, breit; 2H, NH + *N'*H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 42.16 (MeSO_2NH); 45.93 ($\text{MeSO}_2\text{NSO}_2$); 147.82 (C=O).

Röntgenstrukturanalyse

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma ca. $1.0 \times 0.55 \times 0.3 \text{ mm}^3$ (aus viel CH_2Cl_2 bei -12°C) wurde in Inertöl (Typ RS3000, Geschenk der Firma Riedel de Haën) auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Stoe Typ STADI-4 mit Siemens LT-2-Tiefteperaturzusatz). Mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung wurden 5067 Intensitäten gemessen, von denen 2602 unabhängig waren (R_{int} 0.025). Gitterkonstanten wurden aus $\pm\omega$ -Werten von 44 Reflexen im 2θ -Bereich 20 – 23° verfeinert. *Strukturlösung und -verfeinerung*: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Das endgültige $wR(F^2)$ betrug 0.093, mit konventionellem $R(F)$ 0.032 für 157 Parameter. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (0.042P)^2 + 0.93P]$, wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; S 1.07; max. Δ/σ 0.02; max. $\Delta\rho$ 536 e nm^{-3} .

Weitere Einzelheiten (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 380013 angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln und Herrn A. Weinkauff für technische Assistenz bei der Röntgenstrukturanalyse.

LITERATUR

1. Teil LV: A. Weitze, A. Blaschette und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
2. A. Blaschette, J. Dalluhn, H.-H. Pröhl, P. G. Jones und P. Bubenitschek, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **70**, 91 (1992).
3. J. K. Rasmussen und A. Hassner, *Chem. Rev.*, **76**, 389 (1976) und dort zitierte Literatur.
4. P. G. Jones, H.-H. Pröhl und A. Blaschette, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **80**, 147 (1993).
5. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, S 1 (1987).