

N-Sulfonylsulfimide

N-Sulfonylsulfimides

Herbert W. Roesky, Minoru Aramaki* und Lothar Schönfelder

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/Main

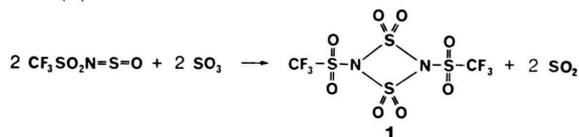
Z. Naturforsch. **33b**, 1072–1076 (1978); eingegangen am 20. Juni 1978

N-Sulfonylamide, Fluorine-Sulfur-Nitrogen Compounds

$(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2)_2$ (**1**), a compound with a four-membered ring, was prepared from $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$ and SO_3 . **1** as well as $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ form 1:1 adducts with S_4N_4 , pyridine and pyridine carbonitrile-4 (**2a–2f**). By comparison with $\text{FSO}_2\text{NCOS}_4\text{N}_4$ it was shown that a dipolar type of addition had occurred. In contrast the reaction of **1** and $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ with aromatic nitriles yields 1:2 cycloaddition products (**3a–3g**) which were characterized on the basis of mass spectra. The six-membered rings of **4a–4b** which contain carbon, nitrogen and sulfur atoms were obtained from the reaction of isocyanates with $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ or $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2)_2$. $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NCO}$ and SO_3 react in a similar way to yield **5**. The starting materials are extremely sensitive to moisture while most of the adducts can be handled in open air without decomposition.

Der Grundkörper dieser Verbindungsklasse ist das Sulfimid, $\text{HN}=\text{SO}_2$. Diese Verbindung entsteht wahrscheinlich als Zwischenprodukt bei der Synthese des cyclischen Trimeren, $(\text{HNSO}_2)_3$, aus Schwefeltrioxid und Ammoniak [1]. Am Stickstoffatom substituierte organische Derivate wurden als Zwischenprodukte bei der Dehydrohalogenierung entsprechender Sulfamoylchloride postuliert [2]. In einer Kurzmitteilung [3] hatten wir die Synthese von Addukten des N-Fluorsulfonylsulfimids beschrieben. Da das Sulfimid als Heterocumulen angesehen werden kann, sollten sowohl nukleophile, elektrophile als auch electrocyclische Reaktionen möglich sein.

Bisher war das Dimere des N-Fluorsulfonylsulfimids bekannt [4] und wir waren daran interessiert, ob auch N-Perfluoralkylsulfonylsulfimide zugänglich sind und diese eventuell als monomere Spezies wegen der stark elektronenziehenden Wirkung der Perfluoralkylgruppe vorliegen könnten. $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$, hergestellt aus $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und Thionylchlorid [5], reagiert mit Schwefeltrioxid in einer Ausbeute von 75% zum dimeren N-Trifluormethansulfonylsulfimid (**1**).

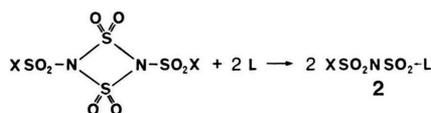


* Ständige Adresse: Central Glass Co., Ltd., Tokio, Japan.

Die Reaktion von Schwefeltrioxid mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$ sollte durch einen elektrophilen Angriff des SO_2 an die polare NS-Bindung, mit dem Stickstoffatom als negativem und dem Schwefelatom als positivem Dipolende, erfolgen. Das Zwischenprodukt zerfällt jedoch sofort unter Abspaltung von Schwefeldioxid.

1 ist ein kristalliner weißer Festkörper, der bei 58°C schmilzt und extrem feuchtigkeitsempfindlich ist. Im Massenspektrum wird der Molpeak nicht beobachtet, als höchstes Ion wird mit $m/e = 289$ $\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_2$ mit 20% relativer Intensität registriert. CF_3 tritt bei $m/e = 69$ mit 100% relativer Intensität auf.

Sowohl $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2)_2$ als auch $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ reagieren mit Pyridin, Pyridincarbonitril-4 und S_4N_4 zu Addukten der N-Sulfonylsulfimide (**2**).

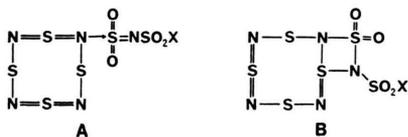


X	L	Schmp. °C
2 a F	S_4N_4	105–110 Zers.
2 b F		100
2 c F		129
2 d CF_3	S_4N_4	104 Zers.
2 e CF_3		93–97 Zers.
2 f CF_3		152 Zers.

Die Lewisbasen stabilisieren das monomere N-Sulfonylsulfimid. Im Gegensatz zu den Edukten lassen sich die Monoaddukte an trockener Luft

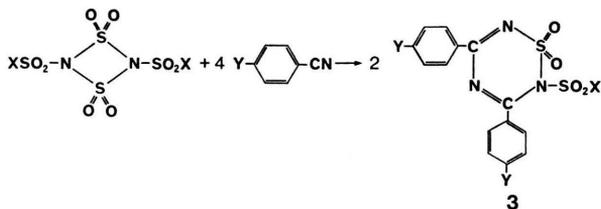
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky, Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50.

unzerstört aufbewahren. Bei den Reaktionsprodukten mit S_4N_4 sind zwei Typen von Additionen möglich:



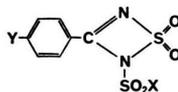
Im ersten Fall (A) wäre ein Stickstoffatom des S_4N_4 -Ringes zum Schwefelatom der Sulfimidgruppe koordiniert, im zweiten (B) würde eine 1,2-dipolare Cycloaddition erfolgen. **2a** und **2d** haben intensiv rote Farbe und sind wenig löslich in polaren Lösungsmitteln, so daß sie große Ähnlichkeiten mit dem Additionsprodukt von FSO_2NCO und S_4N_4 oder den entsprechenden Addukten mit Phosphanen haben [6–8]. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse dieser letzteren Verbindungen schließt eine Cycloaddition aus. Aufgrund der übereinstimmenden physikalischen und chemischen Eigenschaften nehmen wir deshalb für **2a** und **2d** ebenfalls den Typ A an.

Das Pyridincarbonitril-(4) fungiert als Lewisbase wie das Pyridin in **2b** und **2e** und bildet kein Cycloadditionsprodukt an der Nitrilgruppe. Im Gegensatz dazu fanden wir, daß mit einer Reihe von aromatischen Nitrilen 1:2 Cycloadditionen möglich sind.



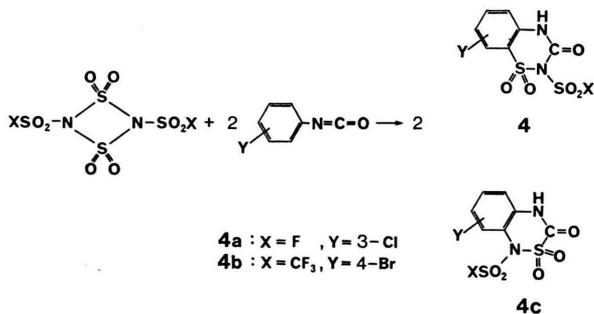
X	Y	Schmp. [°C]
3a F	H	145
3b F	Cl	145–150 Zers.
3c F	NO ₂	165–176 Zers.
3d F	OCH ₃	131
3e CF ₃	H	139 Zers.
3f CF ₃	Cl	196–198
3g OCH ₃	OCH ₃	117–119

Ob bei diesen Reaktionen zunächst der gespannte Vierring entsteht, der dann mit einem weiteren Molekül Nitril zum sechsgliedrigen Ring reagiert,



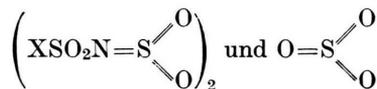
konnte nicht nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung von **3** wurde durch die Massenspektren gesichert. Man findet für **3a–3g** in der Gasphase die Molekülionen, die teilweise mit 100% relativer Intensität auftreten. Die Elementaranalysen bestätigen, daß es sich bei **3** stets um 1:2 Addukte handelt. Die Verbindungen **3** sind an der Luft unbegrenzt haltbar.

Wie oben erwähnt, reagiert FSO_2NCO und S_4N_4 nicht unter Cycloaddition. Jedoch die ausgeprägte Cyclisierungstendenz bei der Reaktion des dimeren N-Sulfonylsulfimids mit Nitrilen veranlaßte uns, aromatische Isocyanate einzusetzen. 3-Chlorphenylisocyanat und 4-Bromphenylisocyanat reagieren mit $(FSO_2NSO_2)_2$ und $(CF_3SO_2NSO_2)_2$ zu einem sechsgliedrigen Cycloadditionsprodukt **4**. Dabei



findet die Wanderung eines Protons vom Phenylring zum Stickstoffatom der Isocyanatgruppe statt. Das Proton kann sowohl schwingungsspektroskopisch als auch durch 1H -NMR-Messungen nachgewiesen werden. Aufgrund des Auftretens von FSO_2NCO^+ im Massenspektrum, zwar mit geringer Intensität, nehmen wir an, daß sich hierbei ausschließlich das Isomere **4** bildet. Gegen die Bildung von **4c** sprechen vor allen Dingen mechanistische Überlegungen. Der Ringschluß am Carbonylkohlenstoffatom ist nur durch einen nukleophilen Angriff möglich und dieser kann durch den Stickstoff, aber nicht durch den Schwefel der SO_2 -Gruppe erfolgen.

Die formale Ähnlichkeit zwischen



Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Verbindungen **3**, **4** und **5**

Zu 50 mmol Nitril oder Isocyanat und 30 ml CH_2Cl_2 werden 12 mmol $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$, **1** oder SO_3 verdünnt mit 10 ml CH_2Cl_2 , getropft. Die kristallinen weißen Reaktionsprodukte lassen sich aus CH_3CN , CH_2Cl_2 oder C_6H_6 umkristallisieren.

Addukt von $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ an $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ **3a**.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (367,39)

Ber. C 45,77 H 2,75 F 5,17 N 11,44 S 17,45,
Gef. C 46,1 H 2,9 F 5,3 N 11,3 S 17,5.

Ausbeute: 60%.

^{19}F -NMR: $\delta = -59,9$ (C_6H_6) ppm-MS (*m/e*) 367: M (60%), 103: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (100%).

Addukt von $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ an 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**3b**).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FN}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (436,27)

Ber. C 38,54 H 1,85 N 9,63,
Gef. C 39,9 H 2,0 N 9,9.

Ausbeute: 62%.

^{19}F -NMR: $\delta = -60,5$ (CH_3CN) ppm-MS (*m/e*) 435: M (8%), 137: $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (100%).

Addukt von $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ an 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**3c**).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{FN}_5\text{O}_8\text{S}_2$ (457,39)

Ber. C 36,76 H 1,77 N 15,32,
Gef. C 36,3 H 1,8 N 15,3.

Ausbeute: 60%.

^{19}F -NMR: $\delta = -62,0$ (CH_3CN) ppm-MS (*m/e*) 457: M (14%), 148: $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ (42%), 104: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}$ (100%).

Addukt von $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ an 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**3d**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FN}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (427,43)

Ber. C 44,95 H 3,31 F 4,44 N 9,83 S 15,00,
Gef. C 45,0 H 3,5 F 4,4 N 9,8 S 14,8.

Ausbeute: 65%.

^{19}F -NMR: $\delta = -58,9$ (CH_3CN) ppm-MS (*m/e*) 427: M (1%), 133: $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (100%).

Addukt von **1** an $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (**3e**).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (417,38)

Ber. C 43,17 H 2,40 F 13,65 N 10,07 S 15,36,
Gef. C 43,2 H 2,6 F 13,3 N 10,1 S 15,2.

Ausbeute: 10%.

^{19}F -NMR: $\delta = 71,3$ (CH_2Cl_2) ppm-MS (*m/e*) 417: M (33%), 103: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (100%).

Addukt von **1** an 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**3f**).

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (426,28)

Ber. C 37,05 H 1,66 Cl 14,58 F 11,71 S 13,19,
Gef. C 37,1 H 1,7 Cl 14,7 F 11,9 S 13,2.

Ausbeute: 44%.

^{19}F -NMR: $\delta = 71,3$ (CH_2Cl_2) ppm-MS (*m/e*) 486: M (32%), 163: $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{N}_2$ (100%).

Addukt von **1** an 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**3g**)

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (477,44)

Ber. C 42,77 H 2,96 F 11,93 N 8,82 S 13,43,
Gef. C 41,6 H 2,9 F 12,4 N 8,8 S 14,1.

Ausbeute: 58%.

^{19}F -NMR: $\delta = 71,5$ (CH_2Cl_2) ppm-MS (*m/e*) 477: M (2%), 133: CF_3SO_2 oder $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (100%).

Addukt von $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ an 3- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NCO}$ (**4a**).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClFN}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (314,70)

Ber. C 26,71 H 1,28 F 6,04 N 8,90 S 20,37 Cl 11,26,
Gef. C 26,8 H 1,3 F 6,1 N 8,9 S 20,5 Cl 11,4.

Ausbeute: 23%, Schmp. 134 °C (Zers.).

^{19}F -NMR: $\delta = -64,9$ (CH_2Cl_2) ppm, ^1H -NMR: $\delta_{2\text{-H}} = 7,6$ ppm.

($J_{2\text{-H-4-H}} = 2,0$ Hz) $\delta_{4\text{-H}} = 7,8$ ppm

($J_{2\text{-H-4-H}} = 2,0$ Hz, $J_{4\text{-H-5-H}} = 8,5$ Hz),

$\delta_{5\text{-H}} = 8,2$ ppm ($J_{4\text{-H-5-H}} = 8,5$ Hz),

$\delta_{\text{N-H}} = 8,8$ (CH_2Cl_2) ppm. - MS (*m/e*) 314: M (45%) (^{35}Cl), 125: $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}$ (100%).

Addukt von **1** an 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NCO}$ (**4b**).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (409,17)

Ber. C 23,48 H 0,99 F 13,93 N 6,85 S 15,67 Br 19,53,
Gef. C 23,5 H 0,97 F 13,7 N 6,9 S 15,6 Br 19,6.

Ausbeute: 22%, Schmp. 166–167 °C (Zers.).

^{19}F -NMR: $\delta = 73,6$ (CH_2Cl_2) ppm, ^1H -NMR: $\delta_{2\text{-H}} = 7,5$ ppm ($J_{2\text{-H-3-H}} = 8,5$ Hz).

$\delta_{3\text{-H}} = 8,2$ ppm

($J_{2\text{-H-3-H}} = 8,5$ Hz, $J_{3\text{-H-5-H}} = 2,0$ Hz),

$\delta_{5\text{-H}} = 8,4$ ppm, ($J_{3\text{-H-5-H}} = 2,0$ Hz), $\delta_{\text{N-H}} = 8,7$ (CH_2Cl_2) ppm. - MS (*m/e*) 408: M (75%) (^{79}Br), 169: $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}$ (100%).

Addukt von SO_3 an 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NCO}$ (**5**): Umkristallisiert aus CH_3CN .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{BrNO}_4\text{S}$ (278,09)

Ber. C 30,23 H 1,45 N 5,04 S 11,53 Br 28,74,
Gef. C 30,3 H 1,5 N 5,1 S 11,6 Br 28,7.

Ausbeute: 62%, Schmp. 216 °C (Zers.).

^1H -NMR: $\delta_{2\text{-H}} = 7,1$ ppm ($J_{2\text{-H-3-H}} = 9,0$ Hz),

$\delta_{3\text{-H}} = 7,8$ ppm

($J_{2\text{-H-3-H}} = 2,2$ Hz, $J_{3\text{-H-5-H}} = 9,0$ Hz),

$\delta_{5\text{-H}} = 8,4$ ppm ($J_{3\text{-H-5-H}} = 2,2$ Hz), $\delta_{\text{NH}} = 9,4$ (CH_3CN) ppm. - MS (*m/e*) 277: M (27%) (^{79}Br), 169: $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}$ (100%).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] R. Appel und M. Goehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **271**, 171 (1953).
- [2] G. M. Atkins (Jr.) und E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6135 (1972).
- [3] H. W. Roesky und M. Aramaki, *Angew. Chem.* **90**, 127 (1978).
- [4] K. D. Schmidt, R. Mews und O. Glemser, *Angew. Chem.* **88**, 646 (1976).
- [5] H. W. Roesky, G. Holtsehneider und H. H. Giere, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 252 (1970).
- [6] A. Gieren, Chr. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky und N. Amin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [7] H. W. Roesky und G. Sidiropoulos, *Angew. Chem.* **88**, 759 (1976).
- [8] R. Appel, M. Montenarh und I. Ruppert, *Chem. Ber.* **108**, 582 (1975).