

Zur Chemie des Bis(methylsulfonyl)-amins (Dimesylamins), V [1]

N-Chlorsulfonyl-methansulfonamid: Ein Produkt der Reaktion von Tetramethylsilan mit Imido-bis(schwefelsäurechlorid)

Investigations on Bis(methylsulphonyl)-amine (Dimesylamine), V [1]

N-Chlorosulphonyl-methanesulphonamide: A Reaction Product from Tetramethylsilane and Imido-bis(sulphuryl chloride)

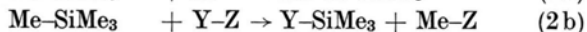
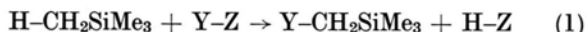
Armand Blaschette* und Gerlinde Seurig
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **38b**, 793–794 (1983);
eingegangen am 28. Februar 1983

Tetramethylsilane,
Imido-bis(sulphuryl chloride),
N-Chlorosulphonyl-methanesulphonamide

Tetramethylsilane reacts with $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ (1) in a complex manner, the nature of the product mixture depending strongly on the reaction conditions. Refluxing 1 with TMS in excess, using CH_2Cl_2 as a diluent, affords in high yield the new compound $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})(\text{SO}_2\text{Me})$ (2) according to eq. (3). Hydrolysis of the crystalline, moisture sensitive compound 2 is described by eq. (4).

Der „inerte“ ^1H -NMR-Standard Tetramethylsilan (TMS) kann von geeigneten Substraten unter Spaltung von H-C-Bindungen (Gl. (1)) oder von C-Si-Bindungen (Gl. (2a) und (2b)) angegriffen werden:



Beispiele für den Reaktionstyp (1) sind die Metallierung von TMS mit Li-Alkylen [2], die photochemische Chlorierung [3] bzw. Sulfochlorierung [4] zu $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_3$ bzw. zu $\text{ClSO}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ und die thermische Iodierung zu $\text{ICH}_2\text{SiMe}_3$ [5]. Mit Schwefeltrioxid in CH_2Cl_2 bei 10 °C [6] oder mit Trimethylsilylchlorosulfat bei 130 °C [7] setzt sich TMS im Sinne der Insertion (2a) zu Trimethylsilylmethansulfonat um. Besonders gut belegt ist die C-Si-Bindungsspaltung nach Gl. (2b). Beispielsweise wird TMS bei Raumtemperatur durch Chlor in Gegenwart katalytischer Mengen I_2 [8], durch ICl [8] oder

durch SbCl_5 [9] unter Bildung von ClSiMe_3 und MeCl , bei höheren Temperaturen durch niedermolekulare Elementhalogenide der dritten Hauptgruppe (EY_3 mit $\text{E} = \text{B}$ und $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ [10] bzw. $\text{E} = \text{Ga}$ und $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ [11]) unter Bildung von YSiMe_3 und MeEY_2 gespalten. Mit Alkylchloriden und -bromiden RY reagiert TMS in Gegenwart von AlCl_3 oder AlBr_3 zu YSiMe_3 und Me-R [12], mit HCl in Gegenwart von AlCl_3 [13] oder Al_2O_3 [14] zu ClSiMe_3 und CH_4 . Durch starke Sauerstoffsäuren wie konz. Schwefelsäure [15, 7], Trifluormethansulfonsäure [16] und Chloroschwefelsäure [7] erfolgt bei Raumtemperatur rasche Spaltung des TMS in CH_4 und $\text{XS}_2\text{O}-\text{O}-\text{SiMe}_3$ [$\text{X} = \text{HO}, \text{CF}_3, \text{Cl}$]. Mit überschüssiger Chloroschwefelsäure in der Hitze wird als Sekundärprodukt auch MeSO_2Cl erhalten [7]. Hingegen greifen Trifluoressigsäure und Methansulfonsäure das TMS selbst bei höherer Temperatur nicht an [16].

Das Molekül von Imido-bis(schwefelsäurechlorid) [17], $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ (1), enthält zwei S-Cl-Bindungen und ein H-Atom hoher Acidität [18] als potentielle Reaktionszentren für Bindungsspaltungen am TMS-Molekül. Tatsächlich setzt sich 1 mit TMS unter den verschiedensten Bedingungen zu Produktgemischen um, deren Zusammensetzung vom Stoffmengenverhältnis 1:TMS, von Reaktionstemperatur und -zeit sowie vom Medium (Verwendung eines Lösungsmittels wie CCl_4 , CHCl_3 bzw. CH_2Cl_2 oder Umsetzung der reinen Edukte) abhängt. Die deutlich exotherme Primärreaktion liefert im wesentlichen Me_3SiCl und $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})(\text{SO}_2\text{Me})$ (2). Unter den Produkten sich überlagernder Folgereaktionen sind $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (3) und $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ massen- und ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Wie im System $\text{TMS}/\text{ClSO}_3\text{H}$ [7] entsteht auch hier MeSO_2Cl neben nicht identifizierten höhermolekularen Stoffen, wenn 1 im Einschlußrohr bei Temperaturen oberhalb 50 °C auf TMS einwirkt.

Das Primärprodukt 2 wird mit praktisch quantitativer Ausbeute isoliert, wenn man die Folgereaktionen durch geeignete Wahl der Bedingungen unterdrückt.

Experimentelles

Darstellung von N-Chlorsulfonyl-methansulfonamid (2)

Unter trockenem N_2 wird eine Suspension von 20,7 g (97 mmol) 1 in 20 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert und mit 50 ml (360 mmol) TMS zum Rückfluß (30 °C) erhitzt. Nach etwa 6 h beginnt die Abscheidung eines farblosen Festkörpers aus der homogenen Lösung. Nach 18 h Reaktionsdauer wird das feste Produkt unter Feuchtigkeitsausschluß aus der erkalteten Suspension abfiltriert und aus abs. CCl_4 umkristallisiert. Man erhält 18,2 g (97%) nadel-förmiger Kristalle. Im Filtrat befinden sich 94 mmol Me_3SiCl (^1H -NMR-Spektrum, gravimetrische Chlorbestimmung).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Blaschette.

CH₄ClNO₄S₂ (193,62)

Ber. C 6,20 H 2,08 Cl 18,31 N 7,24 S 33,12,
Gef. C 6,2 H 2,7 Cl 18,2 N 7,2 S 33,6.

MS (50 °C, 70 eV): *m/e* 193 (15%) (M⁺ für ³⁵Cl); 141 (12%) (MeSO₂NH⁺); 113 (40%) (ClSO₂N⁺ für ³⁵Cl); 93 (72%) (MeSO₂N⁺); 80 (100%) (H₂NSO₂⁺).

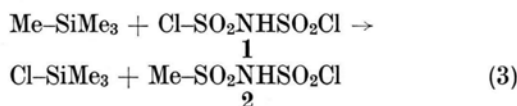
¹H-NMR (CD₃CN): δ(Me) = 3,38 (I = 3); δ(HN) = 10,4 (breit; I = 1).

Hydrolyse: Die Lösung einer schonend mit Wasser/Methanol hydrolysierten Probe (+ Ba²⁺ → BaSO₄; + Ag⁺ → AgCl) wurde im Vakuum eingeeengt, der Rückstand mit wenig kaltem CH₂Cl₂ gewaschen und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Schuppige Kristalle, Schmp. und Mischschmp. 89 °C (Lit. [19] für MeSO₂NH₂: 89–90 °C); ¹H-NMR (CD₃CN): δ(Me) = 2,98 (I = 3); δ(H₂N) = 5,40 (I = 2).

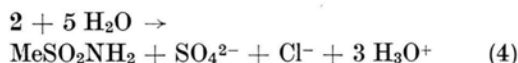
Acidimetrische Titration: Die unter Feuchtigkeitsausschluß eingewogenen Proben (200–300 mg) wurden in 10 ml Methanol/Wasser (25:1) gelöst, nach 1 h mit einem Überschuß von 0,1 N NaOH versetzt und mit 0,1 N HCl gegen Phenolphthalein titriert. Gef. Basenäquivalent für 193,6 mg 2: 29,95 ml 0,1 N NaOH (ber. 30,00 ml).

Ergebnisse und Diskussion

1 reagiert mit überschüssigem TMS in CH₂Cl₂ bei 30 °C quantitativ unter Me/Cl-Austausch im Sinne von Gl. (2b):



Wegen der praktischen Unlöslichkeit von 2 in TMS/CH₂Cl₂-Gemischen treten keine Folgeprodukte auf. Die neue Verbindung 2, deren flüssiges Analogon F₃CSO₂NHSO₂Cl von Roesky und Giere [20] neben OPCl₃ bei der Umsetzung von F₃CSO₂N=PCL₃ mit ClSO₃H erhalten wurde, bildet farblose, an feuchter Luft zerfließende Nadeln vom Schmp. 92 °C (in geschlossener Kapillare). Die Substanz ist gut löslich in MeCN, löslich in heißem CCl₄ sowie siedendem CHCl₃ und CH₂Cl₂, unlöslich in Benzol. Die heftig verlaufende Hydrolyse führt zu Methansulfonamid, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure:



Die chemische Verschiebung des HN-Protons weist 2 als starke Protonensäure aus, vergleichbar den symmetrischen Analoga 1 und 3. Seine Hydrolysebereitschaft entspricht der von 1, die zu Amidosulfat, Sulfat und Chlorid führt [17], während das Dimesylamin (3) hydrolysebeständig ist und lediglich ein kristallines Monohydrat HN(SO₂Me)₂ · H₂O bildet [21]. Der Schmp. von 2 liegt ziemlich genau zwischen denen von 1 (33 °C [18]) und 3 (155 °C [21]).

Versuche, 2 mit Hilfe von TMS bei erhöhter Temperatur in 3 zu überführen, blieben erfolglos, da die Bildung von MeSO₂Cl als die schnellere Reaktion überwiegt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

- [1] IV. Mitt.: A. Blaschette, G. Seurig und E. Wieland, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, C. L. Raston und A. H. White, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1982**, 1323.
- [3] J. D. Roberts und S. Dev, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1879 (1951).
- [4] G. D. Cooper, J. Org. Chem. **21**, 1214 (1956).
- [5] A. M. Doncaster und R. Walsh, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 **72**, 2901, 2908 (1976).
- [6] H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **15**, 77 (1968).
- [7] M. Birot, J. Dunoguès, N. Duffaut, R. Calas, P. Lapouyade und M. Lefort, Bull. Soc. Chim. Fr. 1 **1978**, 442.
- [8] M. Bordeaux, S. M. Djamei, J. Dunoguès und R. Calas, Bull. Soc. Chim. Fr. **2** **1982**, 159.
- [9] T. J. Pinnavaia und L. J. Matienzo, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3982 (1971).
- [10] W. Haubold, A. Gemmler und U. Kraatz, Z. Naturforsch. **33b**, 140 (1978).
- [11] H. Schmidbaur und W. Findeiss, Chem. Ber. **99**, 2187 (1966).
- [12] G. I. Bolestova, Z. N. Parnes, F. M. Latypova und D. N. Kursanov, Zh. Org. Khim. **17**, 1357 (1981); J. Org. Chem. USSR **17**, 1203 (1981).
- [13] W. Deinhammer, V. Frey, M. Wick und R. Riedle (Consortium für Elektrochem. Ind. GmbH), D.O.S. 2546919 (1977); C.A. **87**, 135889 p (1977).
- [14] Dynamit Nobel A.-G., Jap. Kokai 78105431 (1978); C.A. **89**, 196963 w (1978).
- [15] R. E. Reavill, J. Chem. Soc. **1964**, 519.
- [16] M. Demuth und G. Mikhail, Synthesis **1982**, 827.
- [17] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur achten Auflage, Bd. **82**, S. 54, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977.
- [18] R. C. Paul, P. Kapoor, R. Kapoor und R. D. Verma, J. Inorg. Nucl. Chem. **40**, 2005 (1978) u. zit. Lit.
- [19] W. M. Lauer und C. M. Langkammerer, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2360 (1935).
- [20] H. W. Roesky und H. H. Giere, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 171 (1971).
- [21] B. Helferich und H. Grünert, Liebigs Ann. Chem. **545**, 178 (1940).