Umsetzung zwischen Pentafluor-schwefelchlorid bzw. Schwefeltetrafluorid und Aminen [1]

Von B. Cohen und Prof. Dr. A. G. MacDiarmid [2]

John Harrison Laboratory of Chemistry,
University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa. (USA)

Pentafluor-schwefelchlorid reagiert mit primären, sekundären und tertiären Methylaminen bei niedriger Temperatur. Im Falle des Trimethylamins entsteht bei −78 °C ein weißes, festes Addukt der Zusammensetzung $SF_5Cl \cdot 2N(CH_3)_3$. Erwärmt man auf Zimmertemperatur, so wird ein Mol SF_4 freigesetzt, und es hinterbleibt eine feste Substanz. Analoge Reaktionen laufen offenbar mit Dimethylamin und Methylamin ab, doch sind die Addukte mit diesen Aminen sehr viel weniger stabil, und das bei niedriger Temperatur freigesetzte SF_4 setzt sich leicht mit überschüssigem Amin um. Im Falle des CH_3NH_2 entsteht die neue Verbindung $CH_3N{=}SF_2$. Für die angenommene Reaktionsfolge spricht, daß CH_3NH_2 bei niedriger Temperatur mit SF_4 direkt reagiert, wobei gute Ausbeuten an $CH_3N{=}SF_2$ erhalten werden:

$$3\ CH_3NH_2 + SF_4 \rightarrow CH_3N{=}SF_2 + 2\ CH_3NH_2 \cdot HF$$

$CH_3N{=}SF_2$ ist eine farblose Flüssigkeit vom Fp = −123 °C und Kp = 16 °C. IR- und Massenspektrum, Molekulargewicht und Analyse stimmen mit der angegebenen Struktur überein. Die nicht ganz reine Verbindung polymerisiert bei Zimmertemperatur rasch. Mit überschüssigem CH_3NH_2 reagiert $CH_3N{=}SF_2$ weiter zu $CH_3N{=}S{=}NCH_3$:

$$CH_3N{=}SF_2 + 3\ CH_3NH_2 \rightarrow CH_3N{=}S{=}NCH_3 + 2\ CH_3NH_2 \cdot HF$$

Auch diese Substanz polymerisiert im Vakuum bei Zimmertemperatur langsam.

Eingegangen am 14. Dezember 1962 [Z 423]

[1] Beitrag aus dem Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania. Die Arbeit wurde unterstützt durch die Advanced Research Projects Agency, Office of the Secretary of Defense.

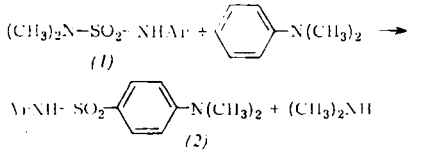
[2] Alfred P. Sloan Fellow.

Darstellung von Sulfonamiden aus trisubstituierten Sulfamiden

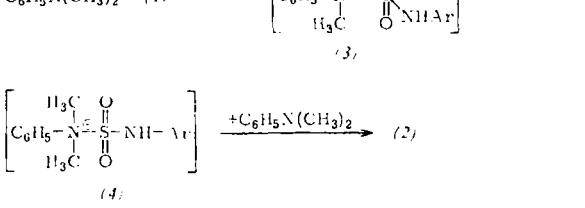
Von Prof. Dr. F. L. Scott und Dr. W. A. Heaphy

Department of Chemistry, University College, Cork (Irland)

Trisubstituierte Sulfamide *(1)* geben mit überschüssigem N.N-Dimethylanilin (6 h, Rückfluß) 4-Dimethylaminobenzolsulfonanilide *(2)*; Ausbeuten für Ar = p-Anisyl 42 %, Ar = Phenyl 59 %, Ar = m-Chlorphenyl 60 % und Ar = 2-Pyridyl 87 %. ortho-Substituenten im Rest Ar hindern die Reaktion offenbar nicht, denn mit Ar = o-Chlorphenyl bzw. o-Tolyl betrugen die Ausbeuten an *(2)* 61 bzw. 44 %.



Der wahrscheinlichste Mechanismus für diese und verwandte [1] Reaktionen besteht in einer Substitution am Sulfonyl-Schwefelatom [2]. Der durch *(3)* beschriebene Aktivierungsprozeß ist mit dem entspr. Schritt bei der Hydrolyse ähnlicher Schwefel-Verbindungen verwandt [3]. Das Onium-Salz *(4)* ist ein Analogon zu SO_3-Amin-Komplexen.



Die Reaktionsfolge erklärt, warum die Umsetzung durch Säuren katalysiert wird, da eine Protonierung die Bindungslösung in *(3)* erleichtert. Sie erklärt ferner, warum die Ausbeute an *(2)* besonders groß ist, wenn Ar eine elektronenanziehende Gruppe enthält (das Schwefelatom wird dadurch elektrophiler, so daß die Bildung von *(3)* erleichtert wird). Auch die Tatsache, daß tetrasubstituierte Sulfamide unter unseren normalen Reaktionsbedingungen nicht reagieren, ist mit dem vorgeschlagenen Mechanismus zu vereinbaren; die Annäherung der Base im Aktivierungsprozeß *(3)* wird hier sterisch behindert.

Eingegangen am 18. Dezember 1962 [Z 430]

[1] *F. L. Scott, C. W. Schaumann* u. *J. P. King*, J. org. Chemistry *26*, 985 (1961).

[2] *(1)* bildet in dem basischen Lösungsmittel sicher das Anion $(CH_3)_2N{-}SO_2{-}\overset{\ominus}{N}{-}Ar$. Dieses ist gegen einen weiteren Angriff durch die Base sehr stabil. Indessen dürfte das Sulfamid-Anion unter Eliminierung in $ArNSO_2$ übergehen, das sofort zur konjugierten Base von *(4)*, $Ar{-}\overset{\ominus}{N}{-}SO_2(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}C_6H_5$, solvatisiert werden sollte.

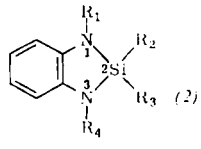
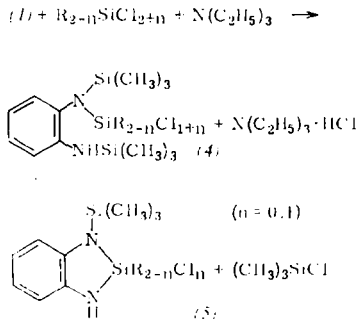
[3] Das Ausbleiben eines Sauerstoff-Austauschs (a) bei der Hydrolyse von Äthylensulfit (*C. A. Bunton* et al., J. chem. Soc. (London) *1958*, 4751), (b) zwischen Wasser und Diphenylsulfon bzw. Phenyl-benzolsulfonat (*D. R. Christman* u. *S. Oae*, Chem. and Ind. *1959*, 1251) spricht für eine Substitution am Schwefel und gegen die Folge Addition-Eliminierung.

2-Silabenzimidazoline

Von Dr. D. Kummer und Prof. Dr. E. G. Rochow

Harvard Universität, Cambridge, Mass. (USA)

N.N'-Bis-(trimethylsilyl-)o-phenylendiamin *(1)* gibt mit mehrfunktionellen Chlorsilanen in Gegenwart von Triäthylamin und Äther als Lösungsmittel Verbindungen mit dem Gerüst des 2-Silabenzimidazolins *(2)*



So entsteht mit $(CH_3)SiHCl_2$ *(3)* ($R_1{=}R_4{=}{-}Si(CH_3)_3$; $R_2{=}{-}CH_3$; $R_3{=}{-}H$; Kp = 85–86 °C/1 mm; n_D^{20} = 1,5278). Mit $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)SiCl_3$ und $C_6H_{11}SiCl_3$ verlaufen die Reaktionen selbst mit überschüssigem Triäthylamin anders.