

Rolf Appel, Hans Wolfram Fehlhaber, Dieter Hänssgen und Robert Schöllhorn

Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, XVIII<sup>1)</sup>

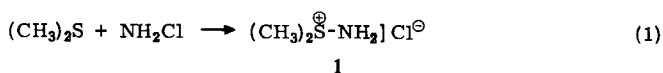
## Über die Chloraminierung von Thioäthern

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 1. April 1966)

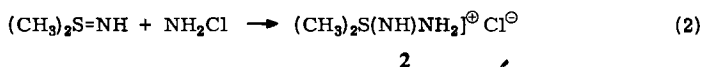
Chloramin reagiert mit in Alkoholen gelöstem Dimethyl- und Diäthylsulfid zu Monohydrochloriden der *S,S*-Dialkyl-sulfodiimine (**3a**, **b**). HCl-Abspaltung mit Natriumalkoholat oder Natriumcarbonat führt zu den in neutraler und alkalischer Lösung beständigen freien Basen **3a** und **3b**. Mit überschüssigem Chlorwasserstoff zerfällt *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin auch in wäßriger Lösung rasch in Methylchlorid, NH<sub>4</sub>Cl und verschiedene Methylschwefelverbindungen. Sulfon entsteht dabei nicht. Mit Brom bildet *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin eine Mono-*N*-brom-Verbindung, die mit Triphenylphosphin zum *N*-Triphenylphosphonio-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin-bromid (**8a**) reagiert. Die chemischen Reaktionen stehen mit einer zu den Sulfonen analogen Struktur (C) ebenso in Einklang wie mit einer Dreiring-Struktur (D). Die erste der genannten Strukturen wird auf Grund des Massenspektrums und der Beständigkeit von *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin gegenüber Jodid-Ionen in saurer Lösung für wahrscheinlicher gehalten.

Durch Einwirkung von Chloramin auf Dimethylsulfid in Äther wurde erstmals Dimethylsulfiminiumchlorid (**1**) erhalten<sup>2)</sup>:



Die Ausbeute betrug allerdings nur 2%. Sie konnte jetzt durch Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel auf 31% gesteigert werden.

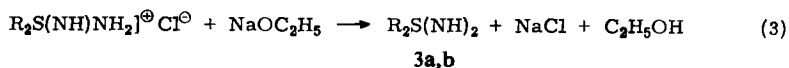
Eine weitergehende Aminierung des Thioäthers zum isolierbaren Hydrochlorid **2** beobachtet man, wenn Chloramin auf in Äthanol oder Isopropylalkohol gelöstes Dimethylsulfid einwirkt. Offensichtlich ist das in Alkoholen gut lösliche Salz **1** von dem im Überschuß vorhandenen Ammoniak zum Sulfimin deprotoniert worden, welches dann mit einem weiteren Molekül Chloramin zum Salz **2** weiterreagiert:



Durch Chlorwasserstoffabspaltung mit Alkalialkoholaten kann man aus **2** *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**3a**) vom Schmp. 106° gewinnen. Die Abtrennung vom anorganischen Salz gelingt durch Sublimation i. Vak.

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil.: R. Appel und G. Büchler, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> R. Appel und W. Büchner, Chem. Ber. 95, 849 (1962), und zwar S. 853.



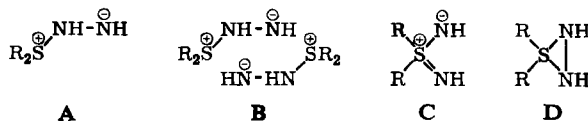
Von den beiden Stickstoffatomen ist nur eines basisch, so daß sich mit Protonsäuren die einfach protonierten Salze bilden. Außer **2** wurden noch das Bromid und Pikrat hergestellt. Der pK-Wert der Base wurde aus der Titrationskurve zu 8.6 abgeschätzt. Gegenüber wäßrigen Alkalien ist Dimethylsulfodiimin so beständig, daß es nach minutenlangem Kochen unverändert zurückgewonnen werden kann.

Bei der Chloraminierung von Diäthylsulfid in Alkoholen entstehen hauptsächlich das Hydrochlorid der Zusammensetzung 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S(NH)<sub>2</sub> · HCl und wenig S,S-Diäthyl-sulfodiimin (**3b**). Durch HCl-Abspaltung mit Natriumäthylat erhält man aus dem Hydrochlorid **3b**, das im Hochvakuum abdestilliert werden kann, bei 46–47° schmilzt und sehr hygroskopisch ist. Bei der Neutralisation mit verdünnter Salzsäure entsteht ebenfalls nur ein Monohydrochlorid.

Zur Darstellung der Sulfodiimine brauchen die Hydrochloride nicht isoliert zu werden. Das bei der Chloraminierung anfallende Reaktionsprodukt kann direkt mit wäßriger Natriumcarbonatlösung deprotoniert werden. Durch Extraktion mit Methylenechlorid wird das Sulfodiimin erhalten. Diese Ausführungsform hat den Vorzug, daß das nebenher entstehende Sulfiminiumsalz durch das wäßrige Alkali zerstört wird. Bei der zuerst genannten Aufarbeitungsmethode gelingt die Abtrennung des Sulfiminiumchlorids nur unvollständig, so daß bei der Behandlung mit Alkoholat auch Sulfimin gebildet wird, das bei der Sublimation oder Vakuumdestillation häufig zu schlagartigen Zersetzungen führt.

### Struktur der Sulfodiimine

Die präparativen Ergebnisse der Chloraminierung von Thioäthern in Alkoholen decken sich in wesentlichen Teilen mit inzwischen bekannt gewordenen Experimenten von *Cogliano* und *Braude*<sup>3)</sup>. Die Autoren nehmen an, daß der Angriff des zweiten Moleküls Chloramin am Stickstoff erfolgt und den Verbindungen die Struktur **A** bzw. **B** zukommt. Ein Übergang von der cyclischen Struktur **B** zur Sulfodiimin-Struktur **C** wird im Rahmen eines Resonanzschemas diskutiert, aber nicht näher begründet.

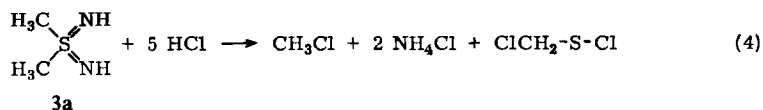


Der Strukturvorschlag stützt sich auf das ebullioskopisch zu hoch gefundene Molekulargewicht von **3b**, das durch Dimerisierung von **A** zum losen Sechsring **B** erklärt wird. Zur weiteren Stützung der Sechsring-Struktur ziehen die Autoren die H-NMR- und IR-Spektren heran, indem sie auf große Ähnlichkeiten in der Lage und Schärfe der Protonenabsorption bzw. der NH-Bande mit cyclischen Verbindungen, besonders beim Morpholin, hinweisen.

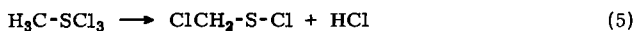
Daß die Struktur **A** bzw. **B** nicht zutreffen kann, zeigen neben dem einwandfrei monomer gefundenen Molekulargewicht von **3a** und **3b** noch folgende Überlegungen

<sup>3)</sup> J. A. *Cogliano* und G. L. *Braude*, J. org. Chemistry **29**, 1397 (1964).

und Befunde. Von einer Verbindung mit der Struktur A sollte man erwarten, daß sie — ähnlich wie die Sulfinimine<sup>4)</sup> — nicht nur am S-Atom, sondern auch noch an der Hydrazin-Gruppe oxydiert werden kann. Tatsächlich aber wird die Substanz von Oxydationsmitteln wie  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KJO}_3$  und ammoniakalischer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung nicht angegriffen. Gegen diesen Strukturvorschlag spricht ferner der Befund, daß beide  $\text{NH}$ -Gruppen als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgespalten werden, wenn überschüssiger Chlorwasserstoff auf in Methylenchlorid gelöstes **3a** einwirkt. Außerdem entstehen dabei noch Methylchlorid und Chlormethansulfonylchlorid:

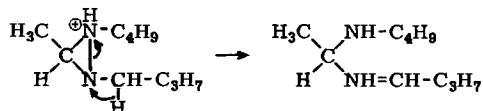


Die Ausbeute an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Methylchlorid ist nahezu quantitativ, dagegen konnten nur 70% des nach Gl. (4) zu fordernden Chlormethansulfonylchlorids nachgewiesen werden. Wir nehmen an, daß aus **3a** und überschüssigem Chlorwasserstoff neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  primär Methanschwefeltrichlorid entsteht. Dieses ist bei Raumtemperatur instabil, es spaltet  $\text{HCl}$  ab und liefert Chlormethansulfonylchlorid<sup>5)</sup>:

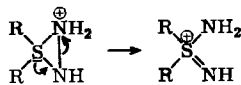


Wäre in **3a** tatsächlich eine offene  $\text{N-N}$ -Bindung vorhanden, so hätte sich bei dieser Umsetzung entweder Hydraziniumchlorid oder — im Falle einer sekundären Redox-Reaktion zwischen Hydrazin und Schwefel-Chlor-Verbindungen — noch elementarer Stickstoff, keinesfalls aber quantitativ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bilden müssen.

Nicht auszuschließen ist aufgrund dieses Befundes die Diaziridin-analoge Struktur **D**. Nach Untersuchungen von *E. Schmitz* und *Schinkowski*<sup>6)</sup> kann die  $\text{N-N}$ -Bindung der *N*-substituierten Diaziridine nur dann aufspalten, wenn bei vorangegangener Protonierung eines *N*-Atoms gleichzeitig ein Hydrid-Ion vom benachbarten *C*-Atom herüberwandert:



Bei der Dreiring-Struktur **D** kann man sich eine Aufspaltung der  $\text{N-N}$ -Bindung auch bei der am Stickstoff unsubstituierten Verbindung vorstellen, weil der nach Aufreißen der  $\text{N-N}$ -Bindung vorhandene Elektronenmangel des nichtprotonierten *N*-Atoms durch das einsame Elektronenpaar am Schwefel gedeckt werden kann:

**D**

Mit weiterem Chlorwasserstoff müßte dann ebenso wie aus Struktur **C** nur  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entstehen.

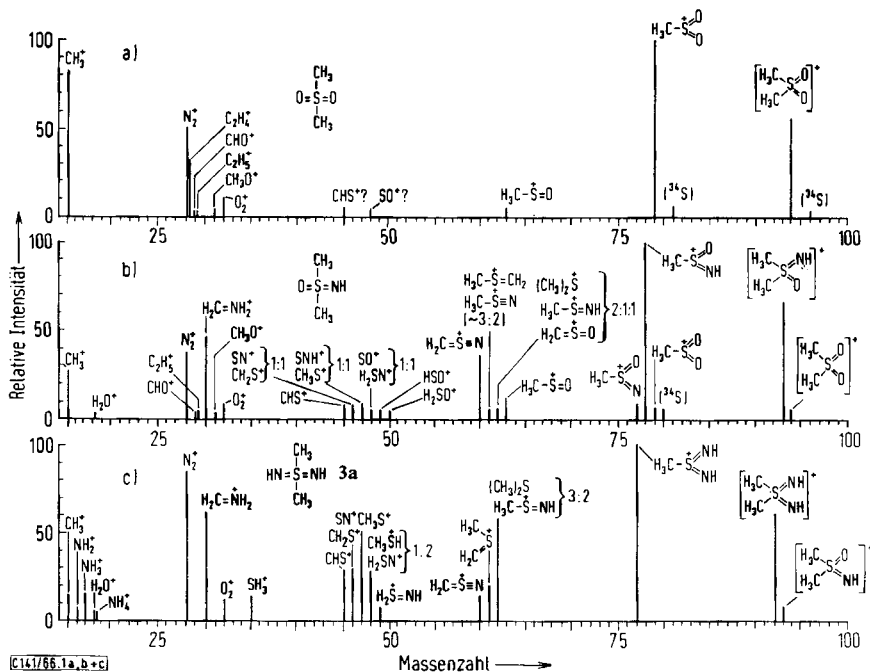
<sup>4)</sup> *R. Appel* und *W. Büchner*, Chem. Ber. **95**, 855 (1962).

<sup>5)</sup> *J. B. Douglass*, *K. R. Brower* und *F. T. Martin*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5770 (1952).

<sup>6)</sup> *E. Schmitz* und *K. Schinkowski*, Chem. Ber. **97**, 49 (1964).

Ungewöhnlich und in ihrem Mechanismus noch nicht restlos geklärt verläuft die Umsetzung von **3a** mit überschüssiger, warmer, verdünnter Salzsäure. Statt der erwarteten Hydrolyse zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Dimethylsulfon fanden wir, daß auch in wäßriger Lösung eine Methylgruppe quantitativ als Methylchlorid abgespalten wird. Der gesamte Stickstoff liegt schon nach 30 Minuten in Form von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vor, Hydrazin läßt sich nicht nachweisen. Der Schwefel findet sich in verschiedenen, noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärten Verbindungen wieder. Sicher konnten bisher nur Dimethyldisulfid und Ammonium-methansulfonat nachgewiesen werden. Sie dürften durch Folgereaktionen primär gebildeter Methansulfinsäure entstanden sein<sup>7,8)</sup>. Gelegentlich findet sich auch wenig Dimethylsulfon unter diesen Folgeprodukten. Es dürfte jedoch nicht durch Hydrolyse, sondern aus Methansulfinsäure und Methylchlorid entstanden sein.

Wegen des überraschenden Reaktionsverlaufs zwischen **3a** und verdünnter Salzsäure haben wir auch die analoge Reaktion der Sulfoximine untersucht. Die bisher



Massenspektren von a) Dimethylsulfon, b) *S,S*-Dimethyl-sulfoximin und c) *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**3a**) bei einer Elektronenenergie von 70 eV. Die den Peaks zugeordneten Strukturen ergeben sich aus der durch Hochauflösung bestimmten Elementarzusammensetzung der einzelnen Ionen. Bei Multiplets ist das abgeschätzte relative Intensitätsverhältnis angegeben<sup>9)</sup>

<sup>7)</sup> C. S. Marvel und R. S. Johnson, *J. org. Chemistry* **13**, 822 (1949).

<sup>8)</sup> L. Bauer und J. Cymerman, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 109.

<sup>9)</sup> Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem A.E.I.-Massenspektrometer Ms 9 bei einer Elektronenenergie von 70 eV. Zur Masseneinbestimmung wurde mit einer Auflösung von  $\left(\frac{M}{\Delta M}\right)_{10\% \text{ TaI}} = 11000$  gearbeitet. Der Probeneinlaß erfolgte über ein auf 150° geheiztes, emailliertes Einlaßsystem. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 200°.

erhaltenen Ergebnisse sprechen für einen ähnlichen Mechanismus, da unter den gleichen Reaktionsbedingungen kein Sulfon, aber ebenfalls Methylchlorid nachzuweisen war<sup>10)</sup>.

Eine Stütze für die Sulfodiimin-Struktur **C** liefert der Vergleich der Massenspektren von Dimethylsulfodiimin, Dimethylsulfoximin und Dimethylsulfon (Abbild.).

Kämen für **3a** die Strukturen **A**, **B** oder **D** in Betracht, so müßten sich unter den Molekülfragmenten neben verschiedenen Bruchstücken mit zwei N-Atomen mit großer Wahrscheinlichkeit auch die Fragmente  $N_2H^+$  ( $m/e$  29) und  $N_2H_2^+$  ( $m/e$  30) finden. Während bei der Massenzahl 29 nur ein (Untergrund-) Peak von weniger als 2% relat. Intensität beobachtet wurde, besteht der Peak  $m/e$  30 nach der Massenfeybestimmung ausschließlich aus Ionen der Zusammensetzung  $CH_4N^{11)}$  (gef.  $30.0342 \pm 0.0002$ ; ber. 30.0344 für  $CH_4N$  und 30.0218 für  $N_2H_2$ ). Das Massenspektrum zeigt eindeutig, daß nur bei den Massenzahlen 28 und 77 zwei Peaks erscheinen, die Molekülfragmenten mit zwei Stickstoffatomen zuzuordnen sind. Der Peak bei der Massenzahl 28 wird jedoch durch Luftstickstoff verursacht<sup>12)</sup>. Der base peak bei der Massenzahl 77 rührt von dem Bruchstück  $CH_3S(NH)_2^+$  her, es entsteht also durch Abspaltung einer der Methylgruppen. Die entsprechenden Peaks mit den Massenzahlen 78 für  $CH_3SONH^+$  und 79 für  $CH_3SO_2^+$  finden sich auch in den Spektren von Dimethylsulfoximin bzw. Dimethylsulfon als base peaks. Man wird daher mit einiger Vorsicht auf ähnliche Bindungsverhältnisse in den drei Verbindungen schließen dürfen.

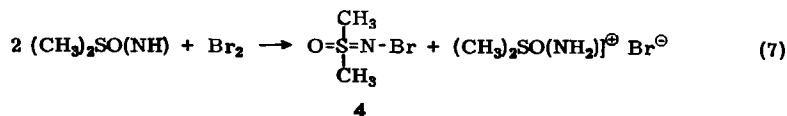
### Reaktionen von *N*-Brom-*S,S*-dimethyl-sulfoximin und *N*-Brom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin mit Triphenylphosphin und Dimethylsulfid

Bei vorangegangenen Untersuchungen war festgestellt worden, daß *N*-Halogenphosphinimine mit Phosphinen, Arsenen und Thioäthern im Sinne einer nucleophilen Verdrängungssubstitution<sup>13,14)</sup> reagieren. Dabei tritt das Halogen als Anion aus, und es entstehen resonanzstabilisierte Salze:



Es lag nahe, auch die *N*-Brom-Derivate von Dimethylsulfoximin und Dimethylsulfodiimin herzustellen und sie mit Phosphinen und Thioäthern umzusetzen.

*N*-Brom-*S,S*-dimethyl-sulfoximin (**4**) erhält man leicht durch Einwirkung von Brom auf in Äther gelöstes Dimethylsulfoximin:



<sup>10)</sup> Unveröffentlichte Versuche von *R. Pennig*.

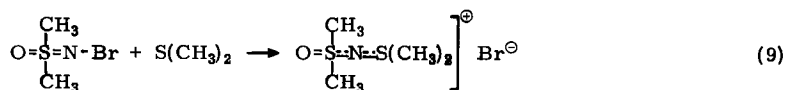
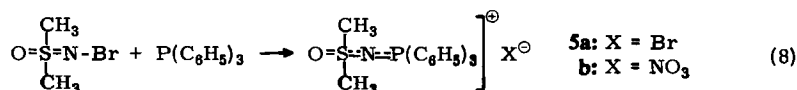
<sup>11)</sup> Entspr. einem Umlagerungsbruchstück der Struktur  $H_2C=NH_2^+$ . Dieses Ion wird in zahlreichen organischen Aminoverbindungen aufgefunden; vgl. z. B. bei *J. Collin*, Bull. Soc. roy. Sci. Liège **21**, 446 (1952).

<sup>12)</sup> Dimethylsulfodiimin wurde vorher unter  $N_2$  aufbewahrt. Dadurch ist im Spektrum c) das Intensitätsverhältnis  $N_2^+/O_2^+$  größer, als es der Zusammensetzung der Luft entspricht.

<sup>13)</sup> *R. Appel* und *G. Büchler*, Z. Naturforsch. **17b**, 422 (1962).

<sup>14)</sup> *R. Appel* und *A. Hauß*, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 296 (1961).

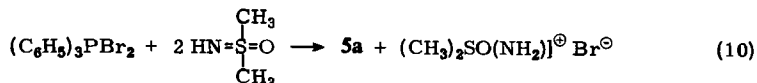
Mit Triphenylphosphin und Dimethylsulfid erhält man daraus leicht die Salze **5a** und **6**:



**6**

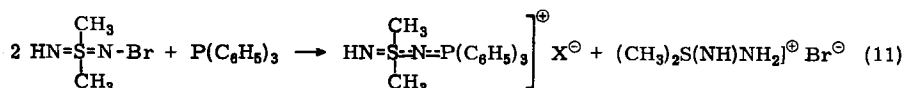
Eine Isolierung von **4** ist dabei nicht erforderlich.

**5a** kann auch durch Reaktion von Triphenylphosphindibromid mit *S,S*-Dimethylsulfoximin erhalten werden, wodurch seine Konstitution gesichert ist:



Die Salzstruktur von **5a** läßt sich durch doppelte Umsetzung mit  $\text{NaNO}_3$  zu *N*-Triphenylphosphonio-*S,S*-dimethylsulfoximin-nitrat (**5b**) beweisen.

Die Einwirkung von Brom auf **3a** liefert das Mono-*N*-brom-sulfodiimin **7**. Daß hierbei nur eine NH-Gruppe reagiert, ist wohl auf die geringe Nucleophilie des zweiten Iminstickstoffs zurückzuführen. Mit Triphenylphosphin setzt sich **7** ebenso glatt wie **4** zu dem Salz **8a** um:



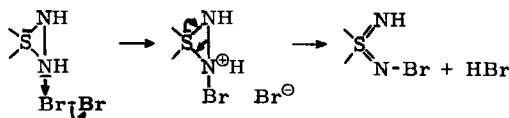
**7**

**8a, b**

**a:** X = Br      **b:** X = J

Das *N*-Brom-sulfodiimin braucht nicht isoliert zu werden. Durch doppelte Umsetzung läßt sich aus **8a** das schwer lösliche Jodid **8b** gewinnen, womit die Salzstruktur ebenfalls gesichert ist.

Eine eindeutige Entscheidung zugunsten der Sulfodiimin-Struktur **C** erlauben diese Experimente nicht, da man sich das *N*-Brom-sulfodiimin auch aus der cyclischen Struktur **D** entstanden denken kann:



Andererseits sollte man von einer Verbindung mit der Dreiring-Struktur **D** erwarten, daß sie in Analogie zu den Diaziridinen Jodid-Ionen in saurer Lösung zu Jod oxydiert und mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder Hypochlorit in die cyclische Diazoverbindung übergeführt werden kann. Beides ist nicht der Fall. Wir halten daher die Sulfodiimin-Struktur für

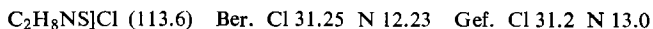
die wahrscheinlichere. Eine endgültige Lösung dieses interessanten Strukturproblems wird sich aber erst durch eine Strukturanalyse herbeiführen lassen. Sie wurde inzwischen in Angriff genommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie gebührt unser Dank für die Förderung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen. Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Mittel zur Anschaffung des Massenspektrometers.

### Beschreibung der Versuche

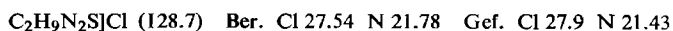
*Ausgangsmaterialien:* Thioäther bezogen wir von der Firma Dr. Theodor Schuchardt, Chloramin wurde nach l. c.<sup>15)</sup> hergestellt. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat der Fa. W. Büchi, Flawil/Schweiz, bestimmt; sie sind unkorrigiert.

a) *Chloraminierung von Dimethylsulfid in Acetonitril:* In eine Lösung von 100 g *Dimethylsulfid* (1.6 Mol) in 1.5 l Acetonitril wird 20 Stdn. ein mit Stickstoff verdünntes *Chloramin/Ammoniak-Gemisch*<sup>15)</sup> geleitet, Strömungsgeschwindigkeit 0.2 Mol Cl<sub>2</sub>/Stde. Man filtriert den Niederschlag ab und extrahiert ihn zur Abtrennung von NH<sub>4</sub>Cl mit Essigester/Methanol (10:1). Nach Eindampfen erhält man 57.1 g (31%) *Dimethylsulfiminiumchlorid* (1), Schmp. 123°.



Zur Überführung in *Dimethylsulfimin* werden 20.0 g **1** in 50.0 ccm absol. Äthanol mit 32.7 g *Kalium-tert.-butylat* versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert. Ausb. 7.5 g (55%). Mit *Pikrinsäure* wurde in wäbr. Lösung das *Pikrat* vom Schmp. 103° hergestellt. Die Mischprobe mit einem authent. Präparat<sup>16)</sup> war ohne Depression.

b) *Chloraminierung von Dimethylsulfid in Isopropylalkohol:* In einem 2-l-Zweihalskolben löst man 31 g *Dimethylsulfid* (0.5 Mol) in 1000 ccm Isopropylalkohol, sättigt die Lösung mit gasförmigem Ammoniak und leitet anschließend 10 Stdn. ein mit Stickstoff verdünntes *Chloramin/Ammoniak-Gemisch* ein. Strömungsgeschwindigkeit 0.2 Mol Cl<sub>2</sub>/Stde. Nach Filtrieren wird bei 30–40° i. Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer zu einem farblosen bis blaßgelben Sirup eingengt, der im Eisschrank teilweise kristallisiert. Einige Kristalle (**2**) wurden mit dem Spatel entnommen, mit Äther und Benzol gewaschen und getrocknet, Schmp. 115° (aus Isopropylalkohol/Aceton).



Zur Gewinnung der freien Base *S,S-Dimethyl-sulfodiimin* (**3a**) versetzt man das Reaktionsgut unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 27 g *Natriummethylat* in 250 ccm Isopropylalkohol, filtriert nach 2 Stdn., dampft das Filtrat im Rotationsverdampfer bei 50° i. Vak. ein und sublimiert schließlich die verbleibende, beim Erkalten kristallisierende Masse i. Ölpumpenvak. (80–90°/0.05–0.1 Torr). Die Substanz schmilzt scharf bei 106°. Ausb. 10 g (22%). Während der Sublimation kann es zu schlagartigen Zersetzungen kommen. Diese wurden bei der nachstehenden Aufarbeitungsvorschrift nicht beobachtet.

Der nach beendeter Chloraminierung und Abdampfen des Isopropylalkohols erhaltene Rückstand des vorstehend beschriebenen Ansatzes wird unter Rühren tropfenweise mit einer kalt gesättigten, wäbr. Natriumcarbonatlösung bis zu pH 10 versetzt. Man fügt das 5fache Volumen Methanol hinzu, nutsch den entstandenen Niederschlag ab und dampft das Filtrat im Rotationsverdampfer bei 90°/12 Torr zur Trockne ein. Die Isolierung von **3a** aus dem

<sup>15)</sup> Inorg. Syntheses, Bd. V, S. 92, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1957.

<sup>16)</sup> R. Appel, W. Büchner und E. Guth, Liebigs Ann. Chem. **618**, 53 (1958).

Rückstand kann durch Vakuumsublimation erfolgen. Zur Reindarstellung größerer Mengen verzichtet man zweckmäßig auf die langwierige Sublimation und extrahiert den Rückstand statt dessen dreimal mit je 250 ccm Methylenchlorid. Die vereinigten Extrakte werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt liefert nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol reines **3a** vom Schmp.  $106^\circ$ . Ausb. 8.5–9.5 g (19–21%) farblose, hygroskopische Kristalle.

$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$  (92.2) Ber. C 26.06 H 8.74 N 30.37 S 34.77

Gef. C 25.57 H 8.63 N 30.3 S 35.0

Mol.-Gew. 94 (kryoskop. in Benzol unter  $\text{N}_2$ )

NMR<sup>17)</sup>: Methyl- und Stickstoff-Protonen im Verhältnis 6 : 2.

IR (KBr): Scharfe NH-Bande bei 3310/cm.

**3a** löst sich sehr gut in Wasser, gut in Alkoholen und Methylenchlorid, mäßig in Benzol, Chloroform und Essigester. Die wäßr. Lösung reagiert schwach basisch und gibt mit  $\text{KMnO}_4$ - und saurer KJ-Lösung keine Reaktion. Auf Zusatz von  $\text{Ag}^+$ - und  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen scheiden sich weiße Niederschläge ab. Mit wäßr. Pikrinsäure fällt ein *Pikrat*, Schmp.  $121^\circ$  (aus Äthanol).

$\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_2\text{S}[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$  (321.3) Ber. C 29.90 H 3.46 N 21.92 S 9.99

Gef. C 30.14 H 3.36 N 22.09 S 10.6

*Bromid*: Schmp.  $99^\circ$ .

c) *Chloraminierung von Dimethylsulfid in Äthanol*: Wie vorstehend aus 124 g (2 Mol) Dimethylsulfid in 1000 ccm Äthanol. Ausb. 35 g (19%) **3a**.

d) *Chloraminierung von Diäthylsulfid in Isopropylalkohol*: In die Lösung von 90.2 g (1.0 Mol) Diäthylsulfid in 1.5 l Isopropylalkohol wird 20 Stdn. ein mit Stickstoff verdünntes Chloramin/Ammoniak-Gemisch geleitet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt eine zähe gelbe Masse zurück, die nach 2 bis 3 Tagen im Eisschrank weitgehend kristallisiert ist. Die Kristallmasse wird mit 100 ccm kaltem Aceton digeriert. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet, Schmp.  $95^\circ$  (aus Äthanol/Äther oder Acetonitril), Ausb. 23 g (16.6%).

$2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}(\text{NH})_2 \cdot 1\text{HCl}$  (276.9) Ber. Cl 12.80 N 20.25 Gef. Cl 12.5 N 19.8

Die nach Abfiltrieren der Kristalle verbliebene Acetonlösung wird eingedampft, der Rückstand mit der Alkoholatlösung aus 2.1 g Natrium in 50 ccm absol. Äthanol versetzt, das ausgeschiedene Natriumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Bei der Vakuumdestillation des Rückstandes destillieren bei  $100\text{--}102^\circ/1.5$  Torr 16.2 g *S.S.-Diäthyl-sulfodiimin* (**3b**) als klares Öl über, das in der Vorlage auskristallisiert, Schmp.  $46\text{--}47^\circ$  (aus Benzol/Cyclohexan oder Benzol/Äther). Gesamtausb. (Hydrochlorid und Diäthylsulfodiimin) 30% des eingesetzten Thioäthers.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$  (120.2) Ber. C 39.96 H 10.06 N 23.30 S 26.67

Gef. C 39.68 H 10.23 N 23.08 S 26.95

Mol.-Gew. 125 (kryoskop. in Benzol unter  $\text{N}_2$ )

**3b** ist sehr hygroskopisch, gut löslich in Wasser, Alkoholen, Benzol und THF. Beim Eindampfen der mit Salzsäure neutralisierten Lösung von 1.75 g **3b** wurden 2.0 g des *Mono-hydrochlorids* in feinen Nadeln erhalten, Schmp.  $75^\circ$  (aus Isopropylalkohol).

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}[\text{Cl}]$  (156.7) Ber. Cl 22.62 Gef. Cl 22.3

*Umsetzung von S.S.-Dimethyl-sulfodiimin (3a) mit HCl [Gl. (4)]*: In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehenen 500-ccm-Dreihalskolben werden 4.6 g (50 mMol) **3a** in 200 ccm absol. Methylenchlorid gelöst. Nachdem man das obere Ende des

<sup>17)</sup> Gemessen in  $\text{CCl}_4$  gegen TMS als inneren Standard mit einem Varian A 60-Gerät.



Kühlers über ein Natronasbest-Absorptionsrohr mit einer durch CO<sub>2</sub>/Methanol gekühlten Vorlage verbunden hat, leitet man mehrere Stdn. langsam über Phosphorpentoxid getrocknetes HCl-Gas ein. Nach 1 bis 2 Stdn. beginnt die Zersetzung von primär gebildetem *S,S*-Dimethyl-sulfodiiminiumchlorid (2). Die Reaktionslösung färbt sich gelb, und Methylchlorid, das durch Gaschromatographie (180 cm; Flexol 8 N 8; 40°; Trägergas: H<sub>2</sub>;  $p = 1.5 \text{ kg/cm}^2$ ) und Siedepunkt identifiziert werden konnte, kondensiert sich in der Kühlfalle. Nach beendeter Zersetzung unterbricht man das Einleiten von HCl, filtriert von 5.0 g (95%) reinem Ammoniumchlorid und destilliert das Filtrat. Bei 30–32°/14 Torr gehen 4.1 g (70%) Chlormethansulfenylchlorid<sup>18)</sup> über, dessen Identität durch Siedepunkt 123°/760 Torr, Brechungsindex  $n_D^{20} 1.5395$  und Elementaranalyse nachgewiesen wurde.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S (117.0) Ber. C 10.26 H 1.71 Cl 60.60 S 27.40  
Gef. C 9.82 H 1.59 Cl 60.2 S 26.7

Zur exakten quantitativen Bestimmung von Methylchlorid wurde die beschriebene Umsetzung in siedendem Benzol wiederholt, das gebildete Methylchlorid durch Stickstoff ausgetrieben und mitgerissenes Benzol in einer vorgeschalteten, auf –10° gekühlten Vorlage ausgefroren. Die auf –80° gekühlte Vorlage enthält 2.3 g Methylchlorid, entsprechend 92%.

*Hydrolyse von S,S-Dimethyl-sulfodiimin (3a) mit Salzsäure:* In einem mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehenen 250-ccm-Dreihalskolben, dessen oberes Ende über ein Natronasbest-Absorptionsrohr mit einer auf –80° gekühlten Vorlage verbunden ist, tropft man unter Rühren 3.0 g (33 mMol) 3a in 50 ccm Wasser zu 100 ccm 6*n* HCl von 80°. An der Eintropfstelle wird 3a spontan zersetzt, wobei sich Methylchlorid entwickelt. Nach beendeter Zugabe kocht man noch 3 Stdn. unter Rückfluß und treibt den Rest Methylchlorid mit einem langsamen Stickstoffstrom aus. In der Vorlage kondensieren 1.5 g Methylchlorid (88%). Das Hydrolysat wird mit Ammoniak neutralisiert und im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Im Destillat kann die Anwesenheit von Dimethyldisulfid qualitativ nachgewiesen werden<sup>19)</sup>. Der verbleibende Hydrolyserückstand wird mit Äthanol extrahiert und das Lösungsmittel nach Filtrieren abdestilliert. Der Rückstand liefert aus Acetonitril ca. 0.2 g Ammonium-methansulfonat vom Schmp. 190°.

CH<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S (113.1) Ber. N 12.38 S 28.29 Gef. N 12.51 S 27.89

*Umsetzungen der N-Brom-Verbindungen von S,S-Dimethyl-sulfoximin und S,S-Dimethyl-sulfodiimin (3a) mit Triphenylphosphin und Dimethylsulfid*

*Reaktion von N-Brom-S,S-dimethyl-sulfoximin (4) mit Triphenylphosphin [Gl. (8)]:* Zu einer Suspension von 7.9 g *S,S*-Dimethyl-sulfoximin in 40 ccm Benzol und 10 ccm THF tropft man innerhalb 30 Min. unter Rühren 5.5 g Brom in 20 ccm Benzol, wobei sich Dimethylsulfoximinbromid als Öl abscheidet, das langsam kristallisiert. Das Salz wird auf einer Fritte abgesaugt. Auf Zusatz von 11.1 g Triphenylphosphin erwärmt sich die zitronengelbe Lösung bis zum beginnenden Sieden, gleichzeitig scheidet sich ein farbloser kristalliner Niederschlag ab. Durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril erhält man aus dem Niederschlag 4 g Dimethylsulfoximinbromid und 13.3 g *N*-Triphenylphosphonio-*S,S*-dimethyl-sulfoximinbromid (5a).

Dimethylsulfoximinbromid löst sich gut in Wasser. Die nadelförmigen Kristalle schmelzen bei 152° (Zers.).

C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>NOS]Br (174.1) Ber. C 13.79 H 4.63 Br 45.93 N 8.05 S 18.42  
Gef. C 14.14 H 4.85 Br 46.4 N 8.04 S 18.14

<sup>18)</sup> I. B. Douglass, J. Amer. chem. Soc. 73, 5787 (1951):  $n_D^{20} 1.5404$ , Sdp.<sub>14</sub> 30–32°.

<sup>19)</sup> H. Roth, A. Schöberl und A. Wagner, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 575, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

**5a** löst sich in heißem Wasser. Der Schmp. ist unscharf; **5a** wurde daher mit einer heißen, wäßr.  $\text{NaNO}_3$ -Lösung in das Nitrat (**5b**) übergeführt, Schmp.  $151^\circ$  (aus Äthanol/Essigester und Äther).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NOPSJNO}_3$  (416.4) Ber. C 57.64 H 5.08 N 6.73 P 7.45 S 7.70  
Gef. C 57.38 H 4.95 N 7.01 P 7.01 S 7.80

**5a** aus Dimethylsulfoximin und Triphenylphosphindibromid [Gl. (10)]: Zu einer Lösung von 5.5 g Triphenylphosphin in 40 ccm Benzol tropft man 1.4 g Brom in 8 ccm Benzol. Die Suspension des Triphenylphosphindibromids wird darauf mit einer Lösung von 3.7 g Dimethylsulfoximin in 10 ccm THF versetzt. Unter leichter Erwärmung scheidet sich ein schmieriger Niederschlag ab, der langsam kristallisiert. Das ausgefallene Salzgemisch wird mit 30 ccm warmem Acetonitril behandelt. Man filtriert die warme Lösung vom unlöslichen Dimethylsulfoximiniumbromid und läßt erkalten. Es fallen 2.7 g (70%) **5a** aus.  $\text{NaNO}_3$  liefert mit der heißen wäßr. Lösung von **5a** farblose Kristalle vom Schmp.  $151^\circ$ . Mischprobe mit dem vorstehend erhaltenen **5b** ohne Depression.

Reaktion von **4** mit Dimethylsulfid [Gl. (9)]: In die Suspension von 12.3 g *S,S*-Dimethylsulfoximin in 30 ccm Benzol und 10 ccm THF tropft man unter Rühren langsam 10.6 g Brom in 50 ccm Benzol. Unter Erwärmung fällt *S,S*-Dimethylsulfoximiniumbromid aus. Die Lösung wird vom Niederschlag dekantiert und mit 15 ccm Dimethylsulfid versetzt. Unter Erwärmung scheiden sich 5.4 g farbloses *N*-Dimethylsulfonio-*S,S*-dimethylsulfoximin-bromid (**6**) ab. Aus Äthanol Schmp.  $158^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NOS}_2\text{Br}$  (234.2) Ber. C 20.55 H 5.17 Br 34.12 N 5.98 S 27.38  
Gef. C 20.88 H 5.27 Br 33.6 N 6.30 S 26.97

Reaktion von *N*-Brom-*S,S*-dimethylsulfodiimin (**7**) mit Triphenylphosphin [Gl. (11)]: Zu einer Suspension von 3.15 g Dimethylsulfodiimin (**3a**) und 70 ccm Benzol läßt man unter Rühren 1.4 g Brom in 5 ccm Benzol tropfen. Im Laufe der Reaktion fällt *S,S*-Dimethylsulfodiiminiumbromid in weißen Flocken aus, die Lösung färbt sich schwach gelb. Man fügt 4.5 g Triphenylphosphin zu, läßt noch 3 Stdn. unter Rühren stehen, saugt ab und digeriert den Niederschlag mit 50 ccm Acetonitril. Es bleiben 0.8 g hygroskopisches *S,S*-Dimethylsulfodiiminiumbromid zurück, Schmp.  $99^\circ$  (aus Acetonitril).

$\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_2\text{SBr}$  (173.1) Ber. C 13.89 H 5.24 Br 46.19 N 16.18 S 18.52  
Gef. C 13.90 H 5.24 Br 45.5 N 16.59 S 18.86

Aus der Acetonitril-Lösung lassen sich durch Zugabe von Äther 3.3 g (85%) *N*-Triphenylphosphonio-*S,S*-dimethylsulfodiimin-bromid (**8a**) ausfällen. Das Salz löst sich in Wasser, aus Äthanol/Essigester Schmp.  $165^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PSJBr}$  (433.3) Ber. N 6.46 P 7.15 Gef. N 6.6 P 6.82

Auf Zusatz von Kaliumjodid zu der wäßr. Lösung von **8a** fällt das schwer lösliche *N*-Triphenylphosphonio-*S,S*-dimethylsulfodiimin-jodid (**8b**) aus, Schmp.  $173^\circ$  (Zers.) (aus Wasser).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PSJ}$  (480.3) Ber. C 50.05 H 4.62 N 5.84 P 6.45 S 6.67  
Gef. C 50.12 H 4.59 N 5.88 P 6.76 S 6.68