

Rolf Appel und Rainer Helwerth

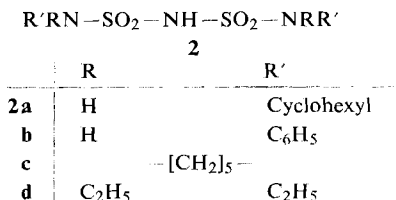
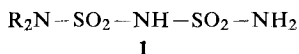
Symmetrisch di- und tetra-*N*-substituierte Imidobissulfamide

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

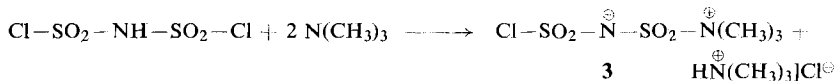
(Eingegangen am 8. Dezember 1967)

Durch Einwirkung von Trimethylamin auf Imidobisschwefelsäurechlorid wird Chlorsulfonyl-trimethylammoniosulfonyl-imid (**3**) erhalten. Dieses reagiert mit primären und sekundären Aminen glatt zu den Organylammoniumsalzen **4a–d** der beidseitig di- und tetra-*N*-substituierten Imidobissulfamide. Mit Salzsäure können daraus die in Wasser schwer löslichen freien Imidobissulfamide **2a–d** gewonnen werden. Die Eigenschaften dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

Nach der Darstellung der einseitig substituierten Derivate des Imidobissulfamids (**1**)¹⁾ gelang es uns jetzt, auch für die symmetrisch di- und tetra-*N*-substituierten Imidobissulfamide (**2**) ein Verfahren auszuarbeiten, das die Synthese beliebiger 1.5- und 1.1.5.5-substituierter Imidobissulfamide erlaubt. Bisher waren nur vereinzelte Vertreter dieser Stoffklasse bekannt^{2,3)*}.



Man geht bei dieser Synthese von dem leicht zugänglichen Imidobisschwefelsäurechlorid^{4,5)} aus, das sich mit Trimethylamin glatt zum Chlorsulfonyl-trimethylammoniosulfonyl-imid (**3**) umsetzt:



*) *Anm. b. d. Korr.* (21. 2. 1968): Unabhängig haben inzwischen *W. Schneider* und *H. A. Lehmann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **354**, 235 (1967), über die Synthese von 1.5- und 1.1.5.5-substituierten Imidobissulfamiden durch direkte Umsetzung von Imidobisschwefelsäurechlorid mit Aminen berichtet. Eigene Versuche weisen ebenso wie die von den Autoren mitgeteilten Analysenwerte und Äquivalentgewichte darauf hin, daß dieses Verfahren keine reinen Substanzen liefert.

1) *R. Appel* und *R. Helwerth*, *Angew. Chem.* **79**, 937 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 952 (1967).

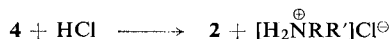
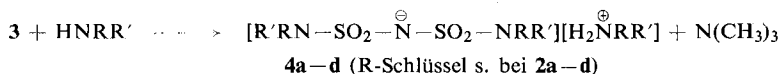
2) *A. W. Kirsanow* und *Zu. M. Solotow*, *Z. obic. Chim.* **28**, 343 (1958), zit. nach *C. A.* **52**, 13664a (1958).

3) *H. Yamaguchi* und *K. Nakano*, *Jap. Pat.* 1962 (1963), vgl. *C. A.* **60**, 2800h (1960).

4) *R. Appel*, *M. Becke-Goehring*, *G. Eisenhauer* und *J. Hartenstein*, *Chem. Ber.* **95**, 625 (1962).

5) *R. Appel* und *G. Eisenhauer*, *Chem. Ber.* **95**, 1753 (1962).

Die Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf **3** im Molverhältnis 4:1 führt fast quantitativ zu den entsprechenden Organylammoniumsalzen von **2**. Durch Zusatz der berechneten Menge Mineralsäure können daraus die freien Imidobissulfamide **2** gewonnen werden. Sie sind in kaltem Wasser erstaunlicherweise schwer löslich und fallen daher beim Ansäuern der Salze aus.



3 kristallisiert in farblosen Nadeln und ist auf Grund der Betainstruktur fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Methanol, Äthanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Äther, gut löslich in Aceton, Methylenchlorid, THF und Acetonitril. Mit heißem Wasser, Methanol und Äthanol reagiert die Substanz zunächst unter HCl-Abspaltung, worauf weitere Hydrolyse erfolgt.

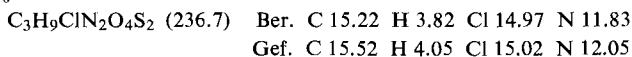
Die Struktur der Verbindung folgt aus der Analyse, dem IR-Spektrum, in dem keine NH-Schwingungen zu erkennen sind, dem ¹H-NMR-Spektrum und der glatten Überführbarkeit in die Verbindungen **4**. Mit wasserfreiem Ammoniak erhält man das Ammoniumsalz des unsubstituierten Imidobissulfamids.

Die freien Imidobissulfamide **4** sind gut kristallisierende Substanzen, die in Wasser sauer reagieren und beim Neutralisieren mit Alkalilauge vollständig in Lösung gehen. In heißem Wasser, kaltem Aceton, Acetonitril, niederen Alkoholen, Chloroform, sind die Verbindungen gut, in Äther und Benzol teilweise löslich.

Beschreibung der Versuche

Chlorsulfonyl-trimethylammoniosulfonyl-imid (3): Zu einer Lösung von 10.7 g (0.05 Mol) *Imidobisschwefelsäurechlorid* in 150 ccm Acetonitril läßt man bei -40° unter Rühren 5.9 g (0.1 Mol) absol. *Trimethylamin* tropfen. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung feinkörniger Kristalle, die nach ca. 1.5 Stdn. beendet ist. Die auf -40° gekühlte Lösung wird unter Luftabschluß durch eine Fritte filtriert und anschließend bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer auf 1/3 eingengt. Man gießt den Kolbeninhalt in kalte, stark verdünnte wäßr. Acetonitril-Lösung (10:1), wobei sich **3** in farblosen Nadeln abscheidet. Der Kristallbrei wird auf einer Fritte abgesaugt, mit Eiswasser neutral und chloridfrei gewaschen und danach mit -40° kaltem Äthanol vom anhaftenden Wasser befreit. Nach Trocknen i. Ölpumpenvak. über P₂O₅ erhält man 8.6 g **3** (66%). Die analysenreine Substanz scheidet sich nach Eingießen einer konzentrierten Lösung von **3** in Acetonitril in die 3–4fache Menge 99proz. Äthanol ab. Gut ausgebildete, farblose Nadeln, Schmp. 122–125°.

Führt man die Umsetzung bei 0° unter sonst gleichen Bedingungen durch, so beträgt die Ausb. ca. 50%.



Das IR-Spektrum ist frei von NH-, NH₂- und HN(CH₃)₃-Absorptionen. Die symmetrischen und asymmetrischen S—O-Schwingungen liegen bei 1150 und 1350, die CH-Schwingungen oberhalb 3000/cm.

Das ¹H-NMR-Spektrum einer in D₃C—CN vermessenen Probe zeigt die Gleichwertigkeit aller Methylprotonen durch ein Singulett bei 3.24 ppm, bez. auf Trimethylsilan.

Organylammoniumsalze der symmetrisch di- und tetra-N-substituierten Imidobissulfamide (4a–d): In die auf 0° gekühlten Lösungen von 0.02 Mol **3** in 50 ccm Acetonitril läßt man die Lösungen von 0.08 Mol der *Stickstoffbasen* in 30 ccm Acetonitril langsam aus einem Tropftrichter einfließen. Nach beendeter Zugabe wird noch 1/2 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt. Man filtriert die ausgefallenen Basenhydrochloride ab und engt die Lösungen am Rotationsverdampfer zur Trockne ein (Badtemperatur 30°). Zur restlosen Entfernung des noch anhaftenden Hydrochlorids wird mit Eiswasser gewaschen. Die Salze können aus heißem Wasser oder Acetonitril umkristallisiert werden, Ausbeuten über 90%. Alle Salze, mit Ausnahme des Diäthylderivats **4d**, kristallisieren gut.

4a: Farblose Blättchen (aus Wasser), Schmp. 166–168° (Lit.³⁾: 174–179°.

$C_{12}H_{24}N_3O_4S_2[C_6H_{14}N]$ (438.6) Ber. C 49.29 H 8.72 N 12.77
Gef. C 49.06 H 8.36 N 12.99

4b: Farblose Blättchen (aus Acetonitril), Schmp. 155.5–156.5°.

$C_{12}H_{12}N_3O_4S_2[C_6H_8N]$ (420.5) Ber. C 51.41 H 4.78 N 13.32
Gef. C 51.22 H 4.67 N 13.63

4c: Farblose Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 134.5–135.5°.

$C_{10}H_{20}N_3O_4S_2[C_5H_{12}N]$ (396.5) Ber. C 45.46 H 8.12 N 14.12
Gef. C 45.55 H 8.31 N 14.00

4d ist ölig, es wurde nicht analysiert, sondern direkt in das freie Imidobissulfamid **2d** übergeführt.

Zur Gewinnung der *freien Imidobissulfamide 2a–d* werden die heiß gesättigten, wäbr. Lösungen der vorstehenden Salze mit der berechneten Menge *2n HCl* versetzt. Dabei scheiden sich die freien Säuren augenblicklich in über 90proz. Ausbeute ab. Die gut kristallisierenden Stoffe sind in kaltem Wasser nur wenig löslich. Sie können mit 0.1*n* NaOH titriert werden, dabei gehen sie in Lösung.

1.5-Dicyclohexyl-imidobissulfamid (2a): Farblose Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 187° (Zers.), gut löslich in Acetonitril, Aceton, Äthanol, Methanol und Chloroform.

$C_{12}H_{25}N_3O_4S_2$ (339.4) Ber. C 42.46 H 7.41 N 12.37 S 18.89
Gef. C 42.39 H 7.23 N 12.25 S 19.10

1.5-Diphenyl-imidobissulfamid (2b): Farblose Nadeln (aus Benzol), Schmp. 149.5–150.5°, sehr gut löslich in Acetonitril Äther, Aceton und Essigester.

$C_{12}H_{13}N_3O_4S_2$ (327.3) Ber. C 44.02 H 4.00 N 12.83 S 19.58
Gef. C 44.26 H 3.91 N 14.31 S 19.54 Äquiv.-Gew. 327

Von *Kirsanow* und *Solotow*²⁾ wird für 1.5-Diphenyl-imidobissulfamid der Schmp. 163 bis 165° angegeben, den auch wir nach dem Umkristallisieren unserer Substanz aus Wasser fanden. Die Analysenwerte und das IR-Spektrum dieser Substanz deuten jedoch auf eine Veränderung beim Umkristallisieren hin (zu hohe C-Werte, andere Kristallform, zusätzliche Absorptionen im IR-Spektrum).

Imidobissulfpiperidid (2c): Farblose Blättchen (aus Wasser/Methanol), Schmp. 148–149°, sehr gut löslich in Aceton, Methanol; gut in Benzol und Äther.

$C_{10}H_{21}N_3O_4S_2$ (311.3) Ber. C 38.56 H 6.79 N 13.49 S 20.59
Gef. C 39.07 H 6.97 N 13.92 S 20.66 Äquiv.-Gew. 308

1.1.5.5-Tetraäthyl-imidobissulfamid (2d): Farblose Nadeln (aus Wasser/Methanol), Schmp. 65.5–66.5°.

$C_8H_{21}N_3O_4S_2$ (287.3) Ber. C 33.43 H 7.35 N 14.61 S 22.31
Gef. C 33.41 H 7.51 N 14.81 S 22.46 Äquiv.-Gew. 287.5