

Rolf Appel und Bernd Ross

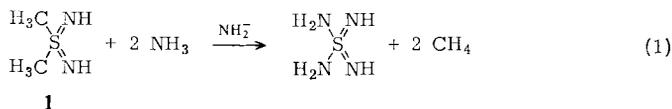
Über die Reaktion von *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 11. September 1968)

Die Einwirkung von Kaliumamid auf Dimethylsulfodiimin (**1**) in fl. NH₃ verläuft zwischen –70 und 0° unter Salzbildung. Ein Mono- und ein Dikaliumsalz von **1** werden isoliert und beschrieben. Im Autoklaven reagieren beide Stoffe zwischen 60 und 100° unter Methanabspaltung. Dabei entsteht das Aza-Analoge der Schwefelsäure, Diaminoschwefeldiimid, das als Trikalium-tetraazasulfat (**5**) ausfällt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die *S,S*-Dialkyl-sulfodiimine (-schwefeldiimide) wurden bisher nur solche Reaktionen näher studiert, die sich primär an den beiden Stickstoffatomen als den reaktivsten Zentren des Moleküls abspielen. Als Beispiele seien die zahlreichen Substitutionsreaktionen des Iminwasserstoffs durch Acyl²⁾, Alkyl²⁾ und Halogenreste³⁾ sowie die Protonierung zu den Sulfodiiminiumsalzen⁴⁾ erwähnt. Uns interessierte jetzt, ob sich auch an der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung Reaktionen durchführen lassen und die Alkylgruppen durch anorganische Substituenten ersetzt werden können. Besonders interessant war die Substitution durch Aminogruppen, sollte dabei doch das bisher unbekannte Aza-Analoge der Schwefelsäure⁵⁾ gebildet werden. Hierzu kam als aussichtsreichster Weg die nucleophile Verdrängungssubstitution der Methylgruppen durch Kaliumamid in Betracht:



Aus früheren Versuchen war bekannt, daß die C–S-Bindung im Diphenylsulfid mit Kaliumamid gespalten werden kann. Dabei verbleibt das bindende Elektronen-paar allerdings beim Schwefel, so daß das Amid-Ion an das C-Atom tritt und neben

¹⁾ XXX. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. — XXIX. Mitteil.: F. Knoll, J. Gronebaum und R. Appel, Chem. Ber. **102**, 848 (1969).

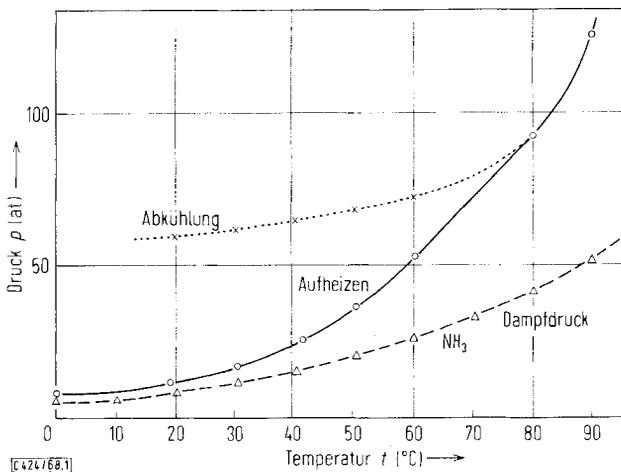
²⁾ R. Appel, D. Hänssgen und W. Clarenz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

³⁾ R. Appel und D. Hänssgen, Angew. Chem. **79**, 96 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 91 (1967).

⁴⁾ R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

⁵⁾ Vorl. Mitteil., R. Appel und B. Ross, Angew. Chem. **80**, 561 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 546 (1968).

dem Mercaptid noch Anilin entsteht⁶⁾. Im Dimethylsulfodiimin sollte die Voraussetzung für eine entgegengesetzte heterolytische Spaltung der C—S-Bindung jedoch günstiger sein, da die Elektronendichte am Schwefel infolge der höheren Oxydationsstufe geringer ist.



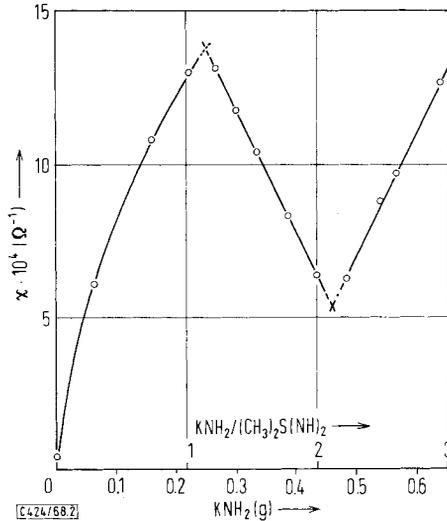
Abbild. 1. Druckanstieg bei der Einwirkung von KNH_2 auf **1** in flüss. Ammoniak

Erste Anhaltspunkte für den erhofften Reaktionsablauf ergab ein Druckversuch. Abbild. 1 zeigt den Druckanstieg bei der im Autoklaven durchgeführten Einwirkung von überschüssigem Kaliumamid auf in fl. NH_3 gelöstes Dimethylsulfodiimin in Abhängigkeit von der Temperatur und zum Vergleich dazu die Dampfdruckkurve des NH_3 . Oberhalb 30° steigt der Druck im Autoklaven zunehmend steiler an als der Dampfdruckkurve des NH_3 entspricht. Der Druckanstieg gegenüber reinem NH_3 bleibt auch nach der Abkühlung erhalten und rührt, wie die analytische Untersuchung zeigte, von der quantitativen Abspaltung beider Methylgruppen als Methan her.

Um zu entscheiden, ob die Methanabspaltung direkt im Sinne von Gl. (1) oder über Zwischenstufen verläuft — wir vermuteten eine Salzbildung des Sulfodiimins — wurde anschließend die Einwirkung von Kaliumamid auf **1** konduktometrisch untersucht.

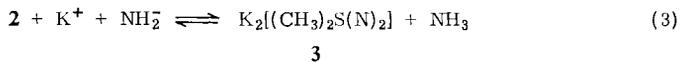
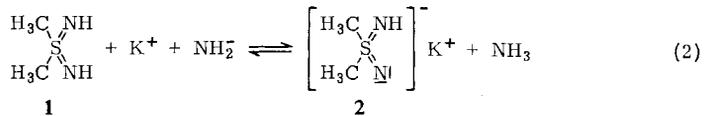
Dimethylsulfodiimin ist in fl. Ammoniak unzerstört löslich. Trägt man die Leitfähigkeit der Lösung als Funktion der zugesetzten Kaliumamidmenge auf, so erhält man eine Kurve, die nach Zugabe von 1 und 2 Mol KNH_2 zwei Knickpunkte aufweist (Abbild. 2). Die Leitfähigkeit nimmt zwischen den beiden Knickpunkten mit steigender KNH_2 -Konzentration ab. Gleichzeitig fällt ein Niederschlag aus. Der Kurvenverlauf kann wie folgt interpretiert werden: Dimethylsulfodiimin verhält sich in fl. Ammoniak als Nichtelektrolyt. Bei Zusatz der Base KNH_2 dissoziiert ein Proton ab unter Bildung des löslichen Monokaliumsalzes **2**.

⁶⁾ F. E. Williams und E. Gebauer, J. Amer. chem. Soc. **53**, 352 (1931),



Abbild. 2. Konduktometrische Titration von 0.365 g Dimethylsulfodiimin (1) mit KNH_2

Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt infolge der Erhöhung der Ionenkonzentration mit der KNH_2 -Zugabe solange zu, bis das Dimethylsulfodiimin quantitativ in das einfach geladene Anion übergeführt ist. Bei Zugabe weiteren Kaliumamids dissoziiert auch ein zweites Proton des Sulfodiimins, und es entsteht das in fl. Ammoniak unlösliche Dikaliumsalz 3:



Die Leitfähigkeit nimmt jetzt ab, weil die Ionenkonzentration der Lösung durch Ausfällung des Dikaliumsalzes herabgesetzt wird. Daß das Löslichkeitsprodukt des Dikaliumsalzes erst nach Zusatz von etwas mehr als 1 Mol KNH_2 überschritten wird, deutet darauf hin, daß die Dissoziationskonstante des zweiten Protons wesentlich kleiner sein muß als die für den ersten Schritt. Bei Zugabe von mehr als 2 Mol KNH_2 steigt die Leitfähigkeit der Lösung durch das überschüssige KNH_2 dann erneut an.

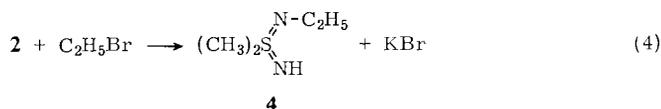
Unter den Bedingungen der Leitfähigkeitstiteration (-70°) konnte auch nach Zugabe überschüssigen Kaliumamids keine Methanabspaltung beobachtet werden. Diese setzt erst bei Temperaturen oberhalb 0° zunächst langsam, ab 30° dann stärker ein.

Das Ergebnis der konduktometrischen Titration zeigt, daß die beim Druckversuch festgestellte Methanabspaltung nicht nach Gl. (1), sondern über verschiedene Salz-

Zwischenstufen verläuft. Auch das bei vollständiger Substitution der Methylgruppen zu erwartende Diaminoschwefeldiimid sollte bei dieser Umsetzung in Form eines Kaliumsalzes anfallen.

Monokaliumsalz des Dimethylsulfodiimins (2)

Zur präparativen Darstellung des bei der Leitfähigkeitstiteration gefundenen Monokaliumsalzes bringt man **1** mit Kaliumamid im Molverhältnis 1 : 1 in fl. NH_3 bei -30° zur Reaktion. Aus der klaren Lösung kristallisiert bei -76° nach einiger Zeit **2** in Form farbloser Stäbchen aus, die sehr hygroskopisch sind und bei $177-180^\circ$ schmelzen. **2** ist in Wasser und Methanol gut löslich. Bei der Behandlung mit Äthylbromid entsteht das bereits bekannte *S,S*-Dimethyl-*N*-äthyl-sulfodiimin (**4**)⁷⁾:



Dikaliumsalz des Dimethylsulfodiimins (3)

Bei der Umsetzung von **1** mit KNH_2 im Molverhältnis 1 : 2 erhält man das Dikaliumsalz als in fl. NH_3 unlöslichen Niederschlag. Für einen störungsfreien Reaktionsverlauf ist die Einhaltung niedriger Reaktionstemperatur wesentlich, da auch bei diesem Molverhältnis oberhalb 0° die Gefahr einer Zersetzung unter Methanabspaltung besteht. Ein Überschuß von KNH_2 stört nicht und kann mit fl. NH_3 leicht abgewaschen werden.

In trockenem Zustand ist **3** eine feinpulvrige, farblose bis schwach gelbe Substanz. Die stark verbreiterten und unscharfen Interferenzen des Debeyogramms lassen auf schlecht ausgebildete Kristalle schließen. Beim Erhitzen, auf Schlag oder bei Berührung mit Wasser erfolgt heftige Explosion, so daß die trockene Substanz nur in sehr geringen Mengen einigermaßen gefahrlos zu handhaben ist. Die Explosionsneigung kann durch Befeuchten mit absol. Benzol stark herabgesetzt werden.

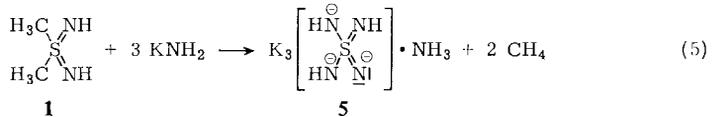
Mehrere Versuche, **3** mit Alkyl- und Acylhalogeniden zu einheitlichen *N,N'*-substituierten Derivaten des Dimethylsulfodiimins umzusetzen, hatten bisher keinen rechten Erfolg. Das liegt z. T. an der geringen Löslichkeit von **3**, teilweise wohl aber auch an einer strukturellen Besonderheit des Dimethylsulfodiimins. Wie wir kürzlich fanden, sind in **1** die Methylprotonen so aktiviert, daß sie schon bei Raumtemperatur ohne Fremdbase alle Protonen austauschen⁸⁾. Bei der Deprotonierung mit Kaliumamid ist daher auch mit einer Verlagerung der negativen Ladung vom Stickstoff an die C-Atome zu rechnen, so daß bei präparativen Umsetzungen mit **3** neben *N*- auch *C*-substituierte Produkte entstehen können. In Übereinstimmung hiermit konnte NMR-spektroskopisch unter den Reaktionsprodukten in dem bei der Umsetzung von **3** mit Methyljodid erhaltenen Gemisch auch eine Substanz mit Äthylgruppen nachgewiesen werden. Auf der gleichen Linie liegt die Beobachtung, daß bei der mit feuchtem Stickstoff durchgeführten Hydrolyse von **3** nur wenig **1** neben einer Reihe weiterer, noch nicht näher identifizierter Produkte entsteht.

⁷⁾ L. Siekmann, Diplomarb., Bonn 1967.

⁸⁾ F. Knoll, J. Gronebaum und R. Appel, XXIX. Mitteil. 1).

Trikaliumsalz des Diaminoschwefeldiimids (5)

Nach dem orientierenden Druckversuch setzt die Abspaltung der Methylgruppen nur bei höherer Temperatur ein, so daß diese in fl. NH_3 ablaufende Reaktion im Autoklaven durchgeführt werden muß. Als geeignetste Bedingungen haben sich Temperaturen zwischen 80 und 100°, Reaktionszeiten von 10 bis 15 Stunden und etwas mehr als 3 Mol KNH_2 auf 1 Mol Dimethylsulfodiimin bewährt. Neben Methan entsteht dabei das Trikalium-tetraazasulfat in Form seines Mono-ammoniakats (5):



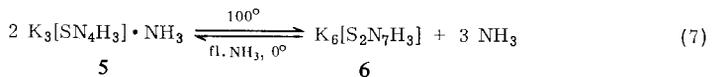
Unter sonst gleichen Bedingungen erhält man 5 auch mit weniger als 3 Mol-äquiv. KNH_2 , wobei dann eine entsprechende Menge 1 unverändert bleibt.

5 ist ein farbloses, feinkristallines und in fl. NH_3 schwerlösliches Pulver. An feuchter Luft erfolgt Hydrolyse, bei Berührung mit Wasser je nach Substanzmenge Selbstentzündung oder Verpuffung, gelegentlich auch Explosion. In einem feuchten Stickstoffstrom hydrolysiert 5 zu Sulfamid, NH_3 und KOH :

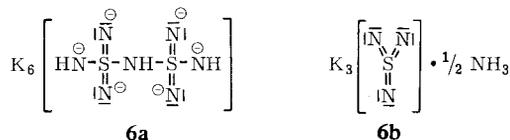


Das zusätzliche NH_3 in Verbindung 5 dürfte nach dem IR-Spektrum als Kristallammoniak und nicht als Ammonium-Ion gebunden sein, da von den charakteristischen IR-Absorptionen des NH_4^+ -Ions⁹⁾ bei 3340—3030 und 1480—1390/cm nur die starke NH-Valenzschwingung bei 3220/cm vorhanden ist. Hierfür spricht ferner der Befund, daß beim Behandeln von 5 mit überschüssigem Kaliumamid kein Austausch von NH_4^+ gegen K^+ erfolgt.

Wird 5 im trockenen N_2 -Strom auf 100° erhitzt, so werden 1.5 Mol NH_3 abgespalten. Als Abbauprodukt entsteht ein gelbes, kristallines Pulver der Zusammensetzung $\text{K}_6[\text{S}_2\text{N}_7\text{H}_3]$ (6), das pyrophor ist und bei Zugabe von Wasser heftig explodiert. Bei mehrstündiger Behandlung mit fl. NH_3 bei 0° wird 6 wieder in 5 zurückverwandelt:



Es kann jetzt noch nicht entschieden werden, ob es sich bei 6 um das Kaliumditetraazasulfat (6a) oder das Kaliumsalz des Schwefeltriimids (6b) handelt, beide Substanzen haben die gleiche Zusammensetzung.



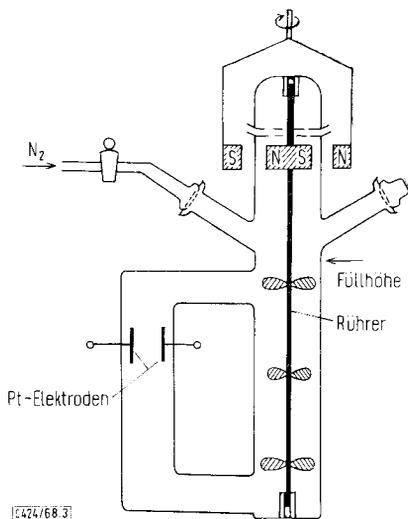
Bei der mit feuchtem Stickstoff durchgeführten Hydrolyse liefert 6 ebenso wie 5 Sulfamid neben KOH und NH_3 .

⁹⁾ C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, S. 341, Academic Press, New York and London 1963.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Dimethylsulfodiimin (**1**) wurde durch Chloraminierung von Dimethylsulfid gewonnen⁴⁾. Kaliumamid erhielten wir durch Reaktion von Ammoniak mit durch Filtration gereinigtem Kalium in Gegenwart von Eisenoxid als Katalysator.

Leitfähigkeitstiteration von 1 mit KNH_2 : Die Reaktion wurde in der in Abbild. 3 skizzierten Apparatur unter sorgfältig getrocknetem Stickstoff bei $-70 \pm 2^\circ$ durchgeführt. Die Widerstandsmessung erfolgte zwischen Pt-Elektroden mit einem Philips PR 9500-Gerät (Wechselstrom 1000 Hz). 0.3665 g **1** wurden in ca. 100 ccm fl. NH_3 gelöst und portionsweise mit je etwa 50 mg KNH_2 versetzt. Vor jeder Messung rührte man zur Einstellung des Gleichgewichts etwa 10 Min. Die Ergebnisse sind in Abbild. 2 dargestellt.



Abbild. 3. Leitfähigkeitsgefäß mit Rührer

Die präparativen Umsetzungen wurden in einer bereits beschriebenen¹⁰⁾ 2-Schenkel-Apparatur mit eingeschmolzener Fritte durchgeführt.

Monokaliumsalz des Dimethylsulfodiimins (2): Zu einer Lösung von 0.900 g **1** in 20 ccm fl. NH_3 wurden bei -30° 0.537 g KNH_2 in 10 ccm fl. NH_3 gegeben. Man kühlte die Lösung auf -76° . Nach 10 Stdn. hatten sich stäbchenförmige Kristalle abgeschieden, die auf der eingeschmolzenen Fritte abfiltriert und im N_2 -Strom getrocknet wurden. Beim Abdampfen des Ammoniaks konnte aus dem Filtrat weiteres **2** als farbloses Kristallpulver erhalten werden. Schmp. im abgeschmolzenen Röhrchen $177-180^\circ$.

$\text{KC}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{S}$ (130.3) Ber. K 30.02 C 18.44 H 5.42 N 21.51 S 24.62
Gef. K 30.19 C 18.44 H 5.93 N 21.40 S 24.59

Überführung von 2 in *S,S*-Dimethyl-*N*-äthyl-sulfodiimin (4): 0.2 g **2** wurden unter Eiskühlung mit 20 ccm Äthylbromid versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 20 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wurde vom KBr filtriert, überschüss. Äthylbromid abdestilliert und der trockene Rückstand aus CCl_4 umgelöst: farblose, hygroskopische Kristalle, die nach IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit einem Vergleichspräparat⁷⁾ identisch waren. Ausb. 83%.

¹⁰⁾ O. Schmitz-DuMont, G. Müller und W. Schaal, Z. anorg. allg. Chem. **532**, 263 (1964).

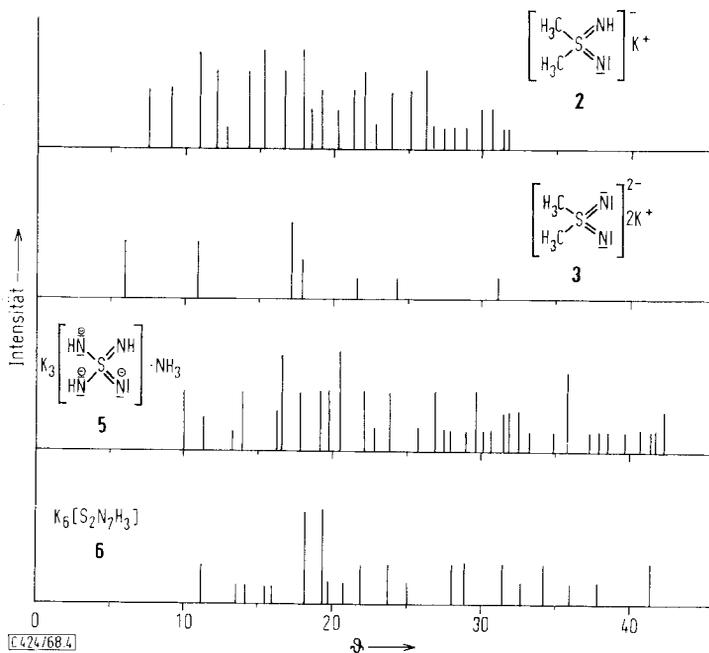
Dikaliumsalz des Dimethylsulfodiimins (3): 0.58 g **1** wurden in 30 ccm fl. NH_3 bei -70° mit einer Lösung von 0.71 g KNH_2 in 20 ccm NH_3 versetzt. Nach einigen Stdn. filtrierte man den sehr feinen, farblosen Niederschlag. Er wurde durch mehrfaches Zurückdestillieren des NH_3 und erneutes Filtrieren vom überschüss. KNH_2 befreit. Von anhaftendem NH_3 konnte das Reaktionsprodukt anschließend durch Überleiten von sorgfältig getrocknetem N_2 befreit werden.

$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ (168.3) Ber. K 46.45 C 14.27 H 3.59 N 16.64 S 19.05
Gef. K 46.39 C 14.30 H 3.69 N 16.43 S 19.15

Hydrolyse: **3** wurde mit einem feuchten N_2 -Strom behandelt, wobei es teilweise zerliert und eine braune Färbung annahm. Das Hydrolyseprodukt wurde i. Vak. getrocknet. Durch Sublimation bei $80^\circ/0.1$ Torr ließ sich aus dem Trockenrückstand wenig **1** isolieren (ca. 10%).

Trikaliumsalz des Diaminoschwefeldiimids (5): 1.07 g *Dimethylsulfodiimin (1)* und 2.18 g KNH_2 wurden unter Stickstoff vermischt und in den Quarzeinsatz eines Stahlautoklaven gefüllt. Darauf kondensierte man 12 ccm NH_3 . Nach 15 Stdn. Erwärmen auf 100° wurde der Autoklav in einem Kältebad auf -70° gekühlt. Das abgespaltene *Methan* ließ sich über verd. Schwefelsäure auffangen. Erhalten wurden 531 ccm (ber. 515 ccm; der geringe Fehler wird durch in der Apparatur befindliche Stickstoffreste verursacht). Das Gas brannte, es wurde gaschromatographisch als Methan identifiziert. Nach Abdampfen des NH_3 blieb ein farbloses, kristallines Pulver zurück, das unter Stickstoff in die vorstehend beschriebene Apparatur übergeführt und mit fl. NH_3 frei von Kaliumamid gewaschen wurde.

$\text{K}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{S}\cdot\text{NH}_3$ (225.5) Ber. K 52.03 N 31.07 S 14.22 Gef. K 51.92 N 30.71 S 14.26



Abbild. 4. Strichdiagramme von Debye-Aufnahmen der Salze **2**, **3**, **5** und **6** (Co-K α -Strahlung)

Hydrolyse von 5: 1.44 g **5** wurden mit einem feuchten N_2 -Strom behandelt. Das hydrolytisch abgespaltene NH_3 wurde in 3proz. Borsäure absorbiert und mit HCl gegen Methylrot titriert. Der Verbrauch entsprach 0.258 g N (Abspaltung von 2.94 N pro Mol **5**). Der Hydrolyserückstand wurde in 30 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung vorsichtig mit HCl neutralisiert und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Aus dem Trockenrückstand ließen sich mit Aceton 0.497 g *Sulfamid* extrahieren (81%).

Thermolyse von 5: 0.65 g **5** wurden im N_2 -Strom (über K-Na-Legierung getrocknet) erhitzt. Der N_2 -Strom passierte anschließend eine mit Borsäure gefüllte Waschflasche; es wurden 0.078 g NH_3 absorbiert (Gewichtsdifferenz: **5** – **6** = 0.078 g). Das Debyeogramm von $K_6[S_2N_7H_3]$ (**6**) zeigt Abbild. 4. Beim Behandeln von **6** mit fl. NH_3 im Autoklaven bei 0° entsteht wieder **5**. Der Nachweis erfolgte mit Hilfe der Debyeogramme.

[424/68]