

Rolf Appel und Bernd Ross

Über die unterschiedliche Ammonolyse von *S*-Methyl- und *S*-Äthyl-Gruppen in den *S,S*-Dialkyl-sulfodiiminen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 12. Juni 1969)

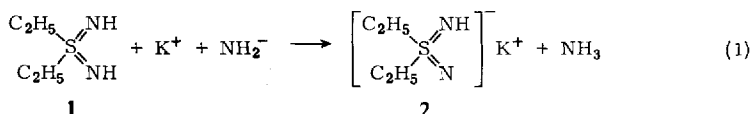
Die Einwirkung von Kaliumamid auf *S,S*-Diäthyl-sulfodiimin (**1**) und *S*-Methyl-*S*-äthyl-sulfodiimin (**6**) in fl. NH₃ verläuft zwischen -70 und 0° unter Salzbildung. Im Autoklaven erfolgt zwischen 100 und 110° Spaltung der C–S-Bindungen, bei der die Methylgruppe grundsätzlich als Methan, eine der Äthylgruppen dagegen als Äthylamin austritt. Das *S,S*-Diäthyl-sulfodiimin wird dabei zum Aza-Analogen der dischwefligen Säure umgesetzt, das in Form seines Pentakaliumsalzes (**5**) ausfällt.

In einer vorangegangenen Untersuchung hatten wir die Einwirkung von Kaliumamid auf *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin studiert²⁾. Sie verläuft zwischen -70 und 0° lediglich unter Salzbildung, während oberhalb 0° unter Substitution beider Methylreste durch Aminogruppen eine Spaltung der C–S-Bindung erfolgt. Dabei wurden als Reaktionsprodukte Methan und das Kaliumsalz des Tetraazasulfats isoliert.

Uns interessierte jetzt, ob sich *S,S*-Diäthyl-sulfodiimin (**1**) genauso verhält und die *S*-Alkylgruppen dieser Stoffklasse stets unter Mitnahme der bindenden Elektronenpaare als Alkane abgespalten werden.

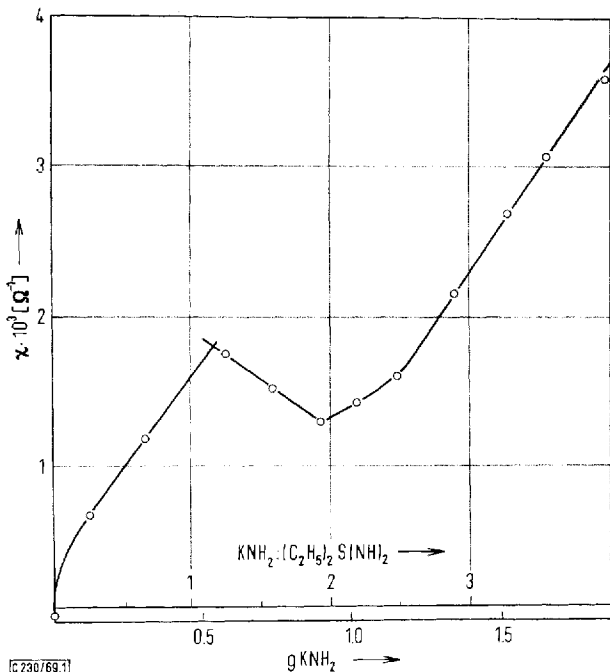
Um einen ersten Überblick über die bei der Einwirkung von Kaliumamid auf **1** ablaufenden Reaktionen zu gewinnen, wurde die Umsetzung zunächst konduktometrisch bei -70° verfolgt. Trägt man die Leitfähigkeit der Lösung als Funktion der zugegebenen Kaliumamidmenge auf, so erhält man eine Kurve, die nach Zusatz von ca. 1, 2 und 2.5 Mol KNH₂ auf 1 Mol Diäthylsulfodiimin Knickpunkte aufweist (Abbild. 1). Die ursprünglich klare Lösung beginnt sich dabei nach Zusatz von 1 Mol KNH₂ durch Ausfallen eines Niederschlags zu trüben. Bis zu einem Zusatz von 2 Mol KNH₂ decken sich diese Befunde vollständig mit den Beobachtungen im System Dimethylsulfodiimin/KNH₂/NH₃, sie lassen sich folgendermaßen deuten.

Diäthylsulfodiimin löst sich in fl. Ammoniak weitgehend undissoziiert. Zusatz von KNH₂ führt zur Abspaltung eines Iminprotons und Bildung des in fl. NH₃ löslichen Monokaliumsalzes **2**:



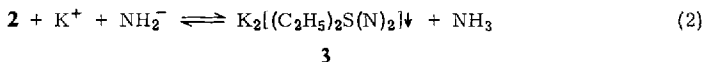
¹⁾ XXXII. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. XXXI. Mitteil.: J. MacCordick und R. Appel, Z. Naturforsch., im Druck.

²⁾ R. Appel und B. Ross, Chem. Ber. 102, 1020 (1969).



Abbild. 1. Konduktometrische Untersuchung der Reaktion von 1.01 g $(C_2H_5)_2S(NH)_2$ (1) mit KNH_2 in flüss. NH_3

Infolge der zunehmenden Ionenkonzentration steigt die Leitfähigkeit mit der KNH_2 -Menge an, bis bei Zusatz von 1 Mol eine Lösung des Monokaliumsalzes 2 vorliegt. Weitere Zugabe von KNH_2 führt dann unter Entzug des zweiten Iminwasserstoffs zum Dikaliumsalz 3, das nur mäßig löslich ist und teilweise ausfällt:



Bei Überschreitung von 2 Mol KNH_2 steigt die Leitfähigkeit durch das überschüssige Kaliumamid erneut an. Der Anstieg erfolgt zunächst jedoch flacher als es der zugesetzten KNH_2 -Menge entsprechen würde. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß das Dikaliumsalz im Gegensatz zum entsprechenden Salz des Dimethylsulfodiimins in fl. Ammoniak mäßig löslich ist. Eine Erhöhung der K^+ -Konzentration über 2 Mol hinaus führt daher infolge weiterer Überschreitung des Löslichkeitsproduktes zunächst zur Kristallisation des noch in Lösung befindlichen Dikaliumsalzes. Erst nach dessen völliger Kristallisation (bei ca. 2.5 Mol KNH_2) wirkt sich der Zusatz weiteren Kaliumamids voll in der Leitfähigkeitszunahme aus.

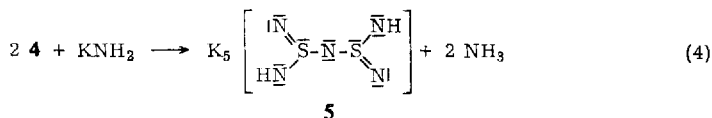
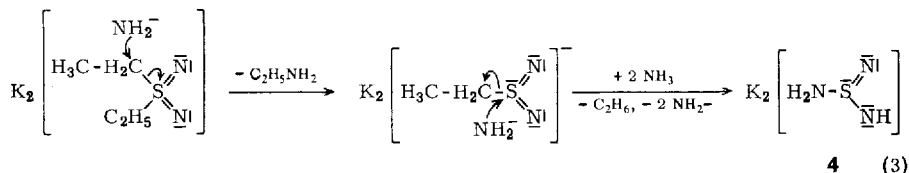
Die präparative Darstellung der nach der Leitfähigkeitstiteration zu erwartenden Kaliumsalze 2 und 3 gelingt leicht durch Zugabe der berechneten Menge Kaliumamid zu der Lösung von 1 in fl. Ammoniak. Während das Monokaliumsalz auch bei -78°

noch löslich ist und daher am besten nach Verdampfen des NH_3 isoliert wird, läßt sich das bei 0° mit gelber Farbe in fl. Ammoniak gut lösliche Dikaliumsalz durch Abkühlen auf -70° in Form großer, farbloser Kristalle fast völlig abscheiden.

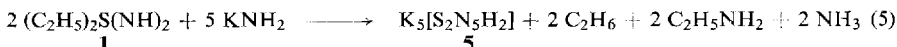
Die Kaliumsalze zeigen ein unterschiedliches Verhalten. **2** kann gefahrlos gehandhabt werden, **3** ist dagegen pyrophor und explodiert leicht beim Versetzen mit Wasser oder beim Erhitzen. Bei der vorsichtigen Hydrolyse liefern beide Salze **1** und KOH .

Spaltung der C—S-Bindungen bei erhöhter Temperatur

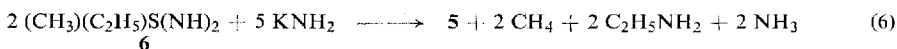
Im Unterschied zu der im Temperaturbereich zwischen -78 und 0° ausschließlich eintretenden Salzbildung beobachteten wir bei der im Autoklaven bei 100° durchgeführten Reaktion von **1** mit KNH_2 in fl. Ammoniak — ebenso wie bei der Dimethylverbindung — Abspaltung beider Alkylgruppen. Ein entscheidender Unterschied zu der analogen Umsetzung des Dimethylsulfodiimins zeigt sich aber darin, daß von den beiden Äthylgruppen der Verbindung **1** nur eine Äthan liefert, während die zweite hauptsächlich zu Äthylamin, zum geringeren Teil zu Diäthylamin, weiterreagiert. Das bedeutet, daß bei der Heterolyse der C—S-Bindung nur eine Äthylgruppe das bindende Elektronenpaar mitnimmt und zum Alkan abreagiert. Das Bindungselektronenpaar der zweiten C—S-Bindung verbleibt dagegen beim Schwefel, wodurch dieser zur 4-wertigen Oxydationsstufe reduziert wird:



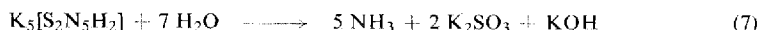
Das intermediär gebildete Kaliumsalz des Aminoschwefel(IV)-imids (**4**), ein Aza-Analogon des Hydrogensulfit-Ions, konnte allerdings nicht isoliert werden, da es mit einem zweiten Molekül unter NH_3 -Kondensation zum Kaliumsalz **5** weiterreagiert. Bei Vernachlässigung des nur in geringer Menge entstandenen Diäthylamins kann die Hauptreaktion durch Gl. (5) beschrieben werden:



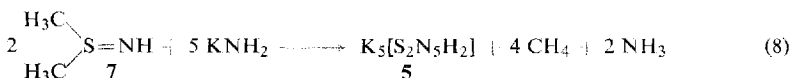
Einen prinzipiell ähnlichen Reaktionsverlauf beobachteten wir auch bei der entsprechenden Umsetzung des *S*-Methyl-*S*-äthyl-sulfodiimins (**6**). Wiederum wird nur eine Alkylgruppe — und zwar die Methylgruppe — als Alkan abgespalten, während der Äthylrest unter Zurücklassung seines bindenden Elektronenpaares zu Äthylamin abreagiert:



Das Kaliumsalz **5** ist eine gelbe kristalline, in fl. NH_3 unlösliche Substanz, die mit Wasser heftig reagiert. Bei der vorsichtigen Hydrolyse findet man den gesamten Schwefel in Form von Sulfid:



5 entsteht auch bei Einwirkung von Kaliumamid auf in fl. NH_3 gelöstes Dimethylsulfimin (**7**). Im Temperaturbereich unterhalb 0° entsteht zunächst ein Monokaliumsalz von **7**, das bei höherer Temperatur beide Methylgruppen als Methan abspaltet und dabei mit etwa 90proz. Ausbeute in **5** übergeht. Die Struktur von **5** als Aza-Analogon einer symmetrischen dischwefeligen Säure dürfte damit weitgehend gesichert sein:



Diskussion der Ergebnisse

Ein Vergleich dieser Befunde mit den früher bei der Ammonolyse des Dimethylsulfodiimins²⁾ erzielten Ergebnissen weist auf einen bemerkenswerten Unterschied in dem Reaktionsverhalten von *S*-Äthyl- und *S*-Methyl-Gruppen der Sulfodiimine hin. Während die Methylgruppen stets unter Mitnahme des die Bindung zum Schwefel herstellenden Elektronenpaares abgespalten werden — es entsteht Methan — ist dies bei den *S*-Äthylgruppen keineswegs der Fall. Im Diäthylsulfodiimin und im Methyläthylsulfodiimin reagiert jeweils einer der an den Schwefel gebundenen Äthylreste zu Äthylamin.

Es lag nahe, als Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten einen α,β -Eliminierungsmechanismus eines Protons der Äthylgruppe mit anschließender Äthylenabspaltung anzunehmen. Mehrere Blindversuche, Äthylen mit Kaliumamid unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu Äthylamin umzusetzen, verliefen jedoch negativ. Da auch Äthylen nicht einmal in Spuren nachzuweisen war, kann die obige Deutung nicht richtig sein.

Wahrscheinlicher ist, daß die Elektrophilie des S-Atoms durch den im Vergleich zur Methylgruppe stärkeren Elektronendruck der Äthylgruppe herabgesetzt ist und der nucleophile Angriff des Amid-Ions am zentralen S-Atom durch die sperrige Äthylgruppe zusätzlich erschwert wird. Der Angriff des Amid-Ions dürfte daher primär am α -C-Atom erfolgen. Abspaltung von Äthylamin führt zu der nicht faßbaren Monoalkylverbindung mit 4-bindigem Schwefel, die beim erneuten Angriff eines Amid-Ions oder NH_3 -Moleküls die zweite Alkylgruppe unter Mitnahme des bindenden Elektronenpaares verliert (Gl. 3). Bei einer primären Alkanabspaltung müßte die gleiche Zwischenverbindung wie bei der Ammonolyse des Dimethylsulfodiimins entstehen, in der eine Alkylgruppe durch NH_2 substituiert ist. Das ist wenig wahrscheinlich, weil dann aus der gleich strukturierten Zwischenverbindung die zweite Alkylgruppe — wie beim Dimethylsulfodiimin — ebenfalls als Alkan austreten sollte.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: *S,S*-Diäthyl-sulfodiimin (**1**)³⁾, *S*-Methyl-*S*-äthyl-sulfodiimin (**6**)⁴⁾ und *S,S*-Dimethyl-sulfimin (**7**)⁵⁾ wurden durch Chloraminierung der entsprechenden Thioäther gewonnen. Kaliumamid stellten wir durch Auflösen von durch Filtration gereinigtem Kalium in Ammoniak in Gegenwart von Eisenoxid als Katalysator her.

Leitfähigkeitstiteration von 1 mit KNH₂: Die konduktometrische Titration wurde in der früher beschriebenen Rührapparatur durchgeführt²⁾. Die Ergebnisse zeigt Abbild. 1.

*Monokaliumsalz des S,S-Diäthyl-sulfodiimins (2)*⁶⁾: In einer Zwei-Schenkel-Apparatur⁷⁾ wurden 2.4 g **1** in 80 ccm fl. NH₃ bei -80° gelöst. Dazu gab man 1.1 g KNH₂, die sich nach kurzem Schütteln auflösten. Nach Filtration und Verdampfen des NH₃ blieben 3.5 g des *Kaliumsalzes* als hygroskopische, farblose Nadeln zurück. Debyeogramm s. Abbild. 2.

KC₄H₁₁N₂S (158.3) Ber. K 24.70 C 30.34 H 7.00 S 20.25

Gef. K 24.48 C 31.57 H 7.03 S 19.77

Dikaliumsalz des S,S-Diäthyl-sulfodiimins (3): 3 wurde in der Zwei-Schenkel-Apparatur aus 2.49 g KNH₂ und 2.72 g **1** durch Zusammengeben der Lösungen in fl. NH₃ bei 0° und Abkühlen der Lösung unter -70° erhalten. Es wurde abfiltriert und durch mehrmaliges Waschen mit -70° kaltem NH₃ von überschüss. KNH₂ befreit. Debyeogramm s. Abbild. 2.

K₂C₄H₁₀N₂S (196.4) Ber. K 39.82 C 24.46 H 5.13 N 14.26 S 16.33

Gef. K 39.65 C 24.34 H 5.39 N 14.34 S 16.21

*Hydrolyse*⁸⁾: 0.446 g **3** wurden in 20 ccm Benzol suspendiert und tropfenweise mit einem Methanol/Wasser-Gemisch versetzt. Nach beendeter Reaktion setzte man wenig Wasser hinzu, neutralisierte und dampfte zur Trockne ein. Aus dem trockenen Rückstand ließen sich mit siedendem Benzol 0.224 g **1** (82%) extrahieren, identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

Ammonolysen bei 100°

a) *Pentakaliumpentaazadisulfid (5) durch Ammonolyse von 1:* 1.7 g **1**, 2.4 g KNH₂ und 15 ccm fl. NH₃ wurden in einem Stahlautoklaven mit Quarzeinsatz 40 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde der Autoklav auf -70° gekühlt, das Äthan über eine zwischengeschaltete Kühlfalle abgelassen und über verd. Schwefelsäure aufgefangen. Das auf Normalbedingungen reduzierte Volumen betrug 322 ccm (ber. 316 ccm). Das im Autoklaven befindliche NH₃ wurde zusammen mit dem gebildeten Äthylamin in die Kühlfalle destilliert und anschließend in verd. Salzsäure eingeleitet. Aus dem beim Eindampfen der salzsauren Lösung verbleibenden Trockenrückstand ließen sich mit siedendem Äthanol Äthyl- und Diäthylammoniumchlorid extrahieren. Die Abtrennung des *Diäthylammoniumchlorids* (0.103 g) von *Äthylammoniumchlorid* (0.753 g) erfolgte durch Lösen in Chloroform (75% d.Th. des zu erwartenden Äthylrestes konnten präparativ isoliert werden).

Zur Gewinnung von **5** wurde das noch überschüssige KNH₂ enthaltende Reaktionsprodukt unter N₂ in die Zwei-Schenkel-Apparatur gebracht und mit fl. NH₃ frei von KNH₂ gewaschen. Debyeogramm Abbild. 2.

K₅H₂N₅S₂ (331.7) Ber. K 58.94 N 21.12 S 19.33 Gef. K 59.07 N 21.07 S 19.08

³⁾ R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3115 (1966).

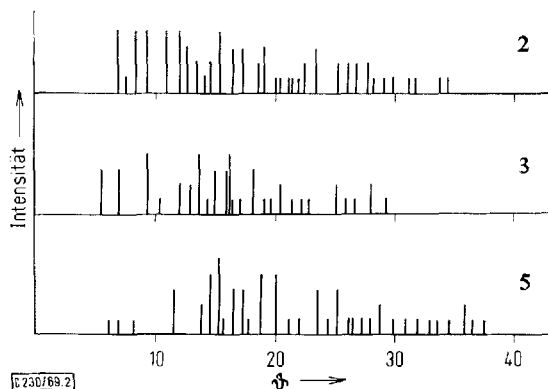
⁴⁾ M. F. Müller-Kalben, Diplomarb., Bonn 1969.

⁵⁾ R. Appel und W. Büchner, Chem. Ber. **95**, 849 (1962).

⁶⁾ Experimentell bearbeitet von W. Clarenz.

⁷⁾ O. Schmitz-DuMont, G. Müller und W. Schaal, Z. anorg. allg. Chem. **532**, 263 (1964).

⁸⁾ Vorsicht! **3** ist pyrophor und explodiert leicht beim Versetzen mit Wasser oder beim Erhitzen.



Abbild. 2. Strichdiagramme von Debye-Aufnahmen der Salze 2, 3 und 5

Hydrolyse von 5: 0.629 g **5** wurden mit einem feuchten N_2 -Strom behandelt, das abgespaltene NH_3 in Borsäure absorbiert und mit HCl gegen Methylrot titriert. 90.3 ccm 0.1 n HCl = 0.127 g N (96%). Der Hydrolyserückstand wurde in Wasser aufgenommen und Sulfit jodometrisch bestimmt. 69.3 ccm 0.1 n KJ_3 = 0.111 g S^{IV} (97%).

b) *Pentakalium-pentaazadisulfit (5) durch Ammonolyse von 6:* 0.98 g **6** und 1.75 g KNH_2 wurden im Autoklaven mit 10 ccm fl. NH_3 22 Stdn. auf 100° erwärmt. Anschließend wurde der Autoklav auf -70° gekühlt und der noch vorhandene Gasdruck abgelassen. Das über verd. Schwefelsäure aufgefangene Gas (240 ccm, ber. 207) konnte gaschromatographisch als *Methan* identifiziert werden (der zu hohe Wert wird durch noch in der Apparatur vorhandenen Stickstoff verursacht). Zum Nachweis der Amine wurde das Ammoniak/Amin-Gemisch aus dem Autoklaven abdestilliert und in HCl aufgefangen. Durch Extraktion des nach Eindampfen verbliebenen Trockenrückstandes mit Chloroform und absol. Äthanol konnten 0.093 g *Diäthylammoniumchlorid* (aus $CHCl_3$) und 0.448 g *Äthylammoniumchlorid* (aus C_2H_5OH) isoliert werden. Identifizierung beider Salze durch Schmp. und NMR-Spektrum.

Das feste Reaktionsprodukt wurde durch Auswaschen mit fl. NH_3 in einer Zwei-Schenkel-Apparatur von überschüss. KNH_2 befreit. Es stimmte in Eigenschaften und Debyeogramm mit dem nach a) erhaltenen **5** völlig überein.

c) *Pentakalium-pentaazadisulfit (5) durch Ammonolyse von 7:* Da Dimethylsulfimin flüssig und außerdem zersetzlich ist, wurde sein Kaliumsalz zur Ammonolyse eingesetzt. Dazu wurden in der Zwei-Schenkel-Apparatur 0.85 g *Dimethylsulfiminiumchlorid* und 1.68 g KNH_2 umgesetzt. Nach Abtrennung des ausgefallenen Kaliumchlorids überführte man das so erhaltene Gemisch des Kaliumsalzes mit überschüss. KNH_2 in den Autoklaven. Als Lösungsmittel dienten 30 ccm fl. NH_3 . Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stdn. auf 110° erhitzt und anschließend aufgearbeitet, wie vorstehend beschrieben. Man erhielt 323 ccm *Methan* (ber. 335) und ein Festprodukt, durch Analyse und Debyeogramm als **5** identifiziert.