

Rolf Appel und Jürgen Kohnke

Über ein neues Verfahren zur Darstellung aliphatischer Schwefeldiimide¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

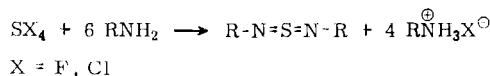
(Eingegangen am 25. Februar 1970)

Aliphatische Schwefeldiimide (I) können leicht durch Einwirkung von Bis(dimethylamino)sulfan auf Gemische aus primären Aminen und deren Mono-*N*-halogenverbindungen gewonnen werden. Die Eigenschaften noch unbekannter Vertreter dieser Stoffklasse werden mitgeteilt. Dialkylschwefeldiimide I reagieren mit Ozon unter Spaltung einer S=N-Bindung zu Nitroalkan und *N*-Sulfinyl-alkylamin.

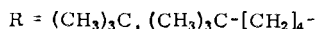
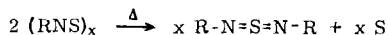
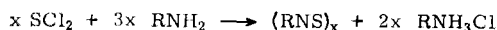
A New Method for the Preparation of Aliphatic Sulfurdiimides¹⁾

Aliphatic sulfurdiimides (I) can be obtained easily by the reaction of a mixture of primary amines and their mono-*N*-halogen compounds with bis(dimethylamino)sulfane. The properties of some unknown compounds of this kind are reported. Ozon splits the S=N-bond of dialkylsulfurdiimides I to form nitroalkanes and *N*-sulfinylalkylamines.

Di-*n*-alkylschwefeldiimide wurden bisher aus Schwefeltetrahalogeniden und Alkylaminen bei tiefen Temperaturen dargestellt^{2,3)}.



Der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Methode steht die leichte Zersetzlichkeit von SCl_4 und der hohe Preis von SF_4 entgegen, so daß wohl aus diesen Gründen bisher nur zwei Vertreter dieser Stoffklasse, das Dimethyl-³⁾ und Dibutylschwefeldiimid²⁾ bekannt geworden sind. Für die wesentlich stabileren Di-*tert*-alkylschwefeldiimide haben Clemens, Bell und O'Brien⁴⁾ ein Verfahren angegeben, das auf der thermischen Spaltung der aus Schwefeldichlorid mit Aminen primär gebildeten Verbindungen vom Typ $(\text{RNS})_x$ beruht:



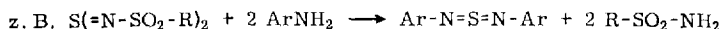
¹⁾ XXXIV. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XXXIII. Mitteil.: R. Appel und W. Eichenhofer, Z. Naturforsch., im Druck.

²⁾ M. Goehring und G. Weiss, Angew. Chem. 68, 678 (1956).

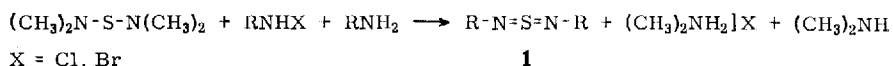
³⁾ B. Cohen und A. G. MacDiarmid, J. chem. Soc. [London] A 1966, 1780.

⁴⁾ D. H. Clemens, A. J. Bell und J. L. O'Brien, Tetrahedron Letters [London] 1965, 1487.

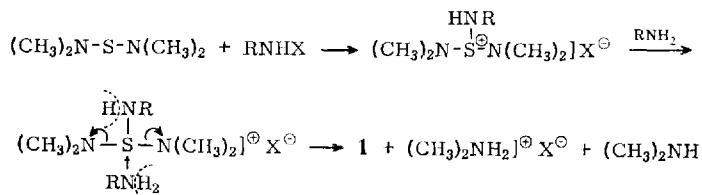
Die Übertragung dieser Reaktion auf n-Alkylamine gelingt wegen der thermischen Instabilität der Di-n-alkylschwefeldiimide nicht. Sie können auch nicht durch Umidierung der präparativ leicht zugänglichen Disulfonylschwefeldiimide⁵⁾ mit n-Alkylaminen gewonnen werden. Dieses Verfahren eignet sich nur zur Synthese von Diarylschwefeldiimiden⁶⁾ und aliphatischen cyclischen Schwefeldiimiden⁷⁾.



Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Di-n-alkyl- und Di-tert.-alkylschwefeldiimiden fanden wir jetzt in der Einwirkung von Bis(dimethylamino)-sulfan auf ein Gemisch des gewählten primärenamins mit seiner Mono-N-halogenverbindung (Halogen = Cl oder vorteilhaft Br) bei Temperaturen zwischen 10 und -30° in Chloroform. Die N-Halogenverbindung wird dazu nicht isoliert, sondern in der Lösung durch Zugabe der berechneten Menge Halogen zu dem vorgelegten Amin hergestellt.



Wir nehmen an, daß der erste Schritt dieser Reaktion — ähnlich wie bei der Umsetzung der aliphatischen Thioäther mit Chloramin⁸⁾ — auf einer Aminierung des Schwefels zum Bis(dimethylamino)-n-alkylamino-sulfoniumhalogenid beruht. Daran dürfte sich der nucleophile Angriff des primärenamins am Sulfonium-Zentrum anschließen, in dessen weiterem Verlauf beide Dimethylaminogruppen abgespalten werden und das symmetrische Dialkylschwefeldiimid entsteht:



Die leicht flüchtigen Schwefeldiimide können nach Abtrennung der Aminhydrohalogenide durch fraktionierte Destillation oder gaschromatographisch von beigemengtem Lösungsmittel und Amin gereinigt werden. Die nach diesem Verfahren hergestellten aliphatischen Schwefeldiimide sind in der Tab. zusammengestellt.

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewicht und ¹H-NMR-Spektrum identifiziert. Die NMR-Spektren zeigen in Übereinstimmung mit den cyclischen Schwefeldiimiden⁷⁾ eine beträchtliche Verschiebung der Signale der α-CH-Protonen nach tieferem Feld im Vergleich zu den Signalen der α-CH-Protonen in den freien Aminen.

⁵⁾ Vgl. hierzu den zusammenfassenden Aufsatz von G. Kresze und W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **79**, 109 (1967), und zwar S. 124; *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 149 (1967).

⁶⁾ K. W. Kirsanow und E. S. Lewtschenko, *Russ. Pat.* 154264, *C. A.* **60**, 11949c (1964).

⁷⁾ G. Kresze und H. Grill, *Tetrahedron Letters* [London] **47**, 4117 (1969).

⁸⁾ R. Appel und W. Büchner, *Chem. Ber.* **95**, 849 (1962); R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, *ebenda* **99**, 3108 (1966).

Dargestellte Dialkylschwefeldiimide $R-N=S=N-R$

Verbindung	R	Sdp./Torr	% Ausb.	τ (ppm) *)	Lösungsmittel
1a	CH ₃	40°/60	80	6.45	CDCl ₃
1b	C ₂ H ₅	47°/30	75	6.10	CDCl ₃
1c	n-C ₃ H ₇	60°/5	77	6.20	CD ₃ CN
1d	n-C ₄ H ₉	41°/0.05	72	6.10	CD ₃ CN
1e	tert.-C ₄ H ₉	67°/18	77		

*) Chem. Verschiebung der α -CH-Protonen gegen TMS als internen Standard, aufgenommen mit einem Varian-A60-Spektrometer.

Die thermische Stabilität dieser Verbindungen ist gering, sie erscheint uns jedoch größer als gelegentlich angenommen wird⁵⁾. So kann **1a** bei der angegebenen Siedetemperatur von 40°/60 Torr mehrmals ohne wesentlichen Substanzverlust destilliert werden. Erst mehrwöchiges Stehenlassen bei Raumtemperatur führt langsam zur Zersetzung. Im Kühlschrank dagegen lassen sich alle beschriebenen Substanzen über viele Monate unzersetzt aufbewahren. Eine ähnliche Einschränkung gilt für die Hydrolyseempfindlichkeit der Schwefeldiimide. Während sie in saurer Lösung sofort zu SO₂ und Amin hydrolysieren, werden sie beim kurzen Behandeln mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung nicht angegriffen.

Bemerkenswert an diesen Verbindungen ist auch, daß der vierwertige Schwefel gegen Oxydation durch Ozon weitgehend stabil ist. In **1a** und **1e** wird dabei nur eine der beiden S=N-Bindungen gespalten, und neben Nitroalkan entsteht *N*-Sulfinylalkylamin.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Bis(dimethylamino)-sulfan stellten wir aus Schwefeldichlorid und Dimethylamin her⁹⁾. Methylamin wurde von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik/Ludwigshafen, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und tert.-Butylamin wurden von der Fa. Merck/Darmstadt bezogen.

Die in der Tab. angegebenen Ausbeuten beziehen sich stets auf das in der Reaktionslösung tatsächlich vorliegende Halogenamin (RNHX). Zu dessen Bestimmung wurden der RNH₂/RNHX-Lösung nach der Zugabe des Halogens Proben entnommen und der Gehalt an positivem Halogen jodometrisch ermittelt. In allen Fällen lag die Menge der Halogenamine etwa 10 bis 20% unter der aus der Einwaage nach $X_2 + 2RNH_2 = RNHX + RNH_3X$ berechneten. Der X₂-Verlust dürfte auf eine Seitenkettenhalogenierung zurückzuführen sein.

Dimethylschwefeldiimid (1a): In eine Lösung von 20,5 g (0,66 Mol) *Methylamin* in 200 ccm Chloroform werden bei -30° 14,2 g (0,2 Mol) *Chlor* einkondensiert. Dazu läßt man unter Rühren eine Lösung von 24 g (0,2 Mol) *Bis(dimethylamino)-sulfan* in 50 ccm Chloroform so tropfen, daß die Temperatur -20° nicht übersteigt. Man rührt noch 2 Std. bei -20° und

⁹⁾ E. S. Blake, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1267 (1943).

läßt dann über Nacht auf Raumtemp. kommen. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile bei 40° i. Wasserstrahlvak. in eine auf -80° gekühlte Vorlage gesaugt. Das Gemisch von Dimethyl- und Methylammoniumchlorid bleibt dabei im Kolben zurück. Der Inhalt der Kühlfalle wird mehrmals über eine 75 cm lange Drehbandkolonne fraktioniert, die Zusammensetzung der Fraktionen gaschromatographisch oder ¹H-NMR-spektroskopisch überprüft. Nach dreimaliger Destillation wurden 13 g **1a** erhalten, das noch mit 3 Mol-% CHCl₃ und 1.5 Mol-% Bis(dimethylamino)-sulfan verunreinigt war. Die Reindarstellung von **1a** und **1b** gelingt im präparativen Gaschromatographen bei 70-80° (20% Polyäthylenglykol 1000 auf 0.3-0.6 mm Kieselsgur).

1a: C₂H₆N₂S (90.2) Ber. C 26.67 H 6.71 N 31.10 S 35.60
 Gef. C 26.39 H 6.94 N 30.72 S 34.47
 Mol.-Gew. 91 (kryoskop. in Benzol)

Diäthylschwefeldiimid (1b): Zur Lösung von 30 g (0.66 Mol) *Äthylamin* in 200 ccm Chloroform läßt man unter Rühren bei -20° 32 g (0.2 Mol) *Brom* tropfen. Diese Lösung wird tropfenweise bei -20° mit 24 g (0.2 Mol) *Bis(dimethylamino)-sulfan* in 50 ccm Chloroform versetzt. Man läßt noch 2 Stdn. bei -20° rühren und arbeitet, wie bei **1a** beschrieben, auf. Sdp.₃₀ 47°.

C₄H₁₀N₂S (118.2) Ber. C 40.65 H 8.52 N 23.69 S 27.12
 Gef. C 40.84 H 8.77 N 23.47 S 26.69
 Mol.-Gew. 120.6 (kryoskop. in Benzol)

Dipropyl- (1c), Dibutyl- (1d) und Di-tert.-butyl-schwefeldiimid (1e): Wie bei **1b** beschrieben, werden Lösungen der *N-Brom-amin|Amin*-Gemische in Chloroform hergestellt. Dazu gibt man zwischen 0 und 10° tropfenweise 0.2 Mol *Bis(dimethylamino)-sulfan* in 50 ccm Chloroform und läßt über Nacht rühren. Anschließend wird durch Anlegen eines leichten Vakuums bis zur Hälfte eingeeengt. Man versetzt mit der doppelten Menge Äther, filtriert die Hydrobromide ab und wäscht das Filtrat mit 50proz. K₂CO₃-Lösung frei von Bromid. Die organische Phase wird über CaCl₂ getrocknet und anschließend über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Bei den angegebenen Siedepunkten (Tab.) werden gelbe Öle erhalten.

1c: C₆H₁₄N₂S (146.3) Ber. C 49.27 H 9.65 N 19.15 S 21.92
 Gef. C 49.82 H 9.94 N 19.14 S 21.39
 Mol.-Gew. 147.1 (kryoskop. in Benzol)

1d: C₈H₁₈N₂S (174.3) Ber. C 55.12 H 10.41 N 15.07 S 18.40
 Gef. C 54.87 H 10.14 N 15.80 S 18.92
 Mol.-Gew. 173 (kryoskop. in Benzol)

1e wurde durch Sdp.₁₈ 67°, n_D^{22} 1.4554 und ¹H-NMR-Spektrum (τ = 8.60 ppm) identifiziert (Lit.⁴⁾: Sdp.₁₅ 60-62°; n_D^{25} 1.4558; τ = 8.60 ppm).

Umsetzung von 1a und 1e mit Ozon: Man läßt bei -20° auf eine 1 m Lösung von **1a** bzw. **1e** in CCl₄ die 3.5fache Menge *Ozon*¹⁰⁾ einwirken. Nach Beendigung der Reaktion werden die ¹H-NMR-Spektren und Gaschromatogramme der Reaktionslösung mit denen von Eichlösungen verglichen. Zu diesem Zweck wurden CH₃N=S=O¹¹⁾, (CH₃)₃C-N=S=O¹²⁾

¹⁰⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, S. 27, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

¹¹⁾ A. Michaelis und O. Storbeck, Liebigs Ann. Chem. **274**, 187 (1893).

¹²⁾ Analog D. Klamann, Chr. Sass und M. Zelenka, Chem. Ber. **92**, 1910 (1959), sowie O. J. Scherer und P. Hornig, Angew. Chem. **78**, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 729 (1966).

und $(CH_3)_3C-NO_2$ ¹³⁾ nach Literaturangaben hergestellt, CH_3NO_2 wurde von der Fa. Schuchardt, München, bezogen. Es zeigt sich, daß $CH_3N=S=O$ bzw. $(CH_3)_3C-N=S=O$ nahezu quantitativ, CH_3NO_2 bzw. $(CH_3)_3CNO_2$ mit 80% Ausbeute entstehen. Als Nebenprodukt erhält man stets eine weiße, feste, noch nicht identifizierte Substanz.

¹H-NMR: $CH_3N=S=O$: Singulett, $\tau = 6.42$ ppm, in CCl_4 ; tert.- $C_4H_9N=S=O$: Singulett, $\tau = 8.50$ ppm, in CCl_4 ; tert.- $C_4H_9NO_2$: Singulett, $\tau = 8.40$ ppm, in CCl_4/CD_3OD .

¹³⁾ M. Kornblum und R. Clutter, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4494 (1954).