

Rolf Appel und Bernd Ross

Die Ammonolyse von Alkansulfono-bis(methylimid)-methyleniden¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 25. Februar 1970)

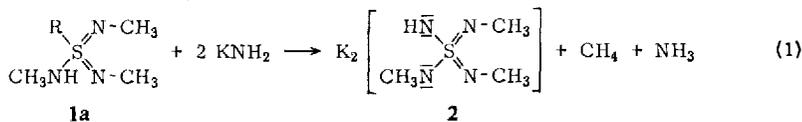
Bei der Einwirkung von Kaliumamid auf Alkansulfono-bis(methylimid)-methylenide (**1**) in fl. NH₃ entstehen Kaliumsalze (**4**). Im Unterschied zu dem auch bei 120° gegen Kaliumamid stabilen Kaliumsalz **4a** des Methansulfono-bis(methylimid)-methylenids erfolgt beim Äthansulfono-bis(methylimid)-methylenid nach der ammonolytischen Spaltung der C–S-Bindung ein vollständiger Zerfall des Moleküls. Dabei entstehen Äthyl- und Methylamin, Sulfid und Cyanid. Der Reaktionsmechanismus dieser Zerfallsreaktion wird diskutiert.

Ammonolysis of Alkanesulfono-bis(methylimide)methylamides¹⁾

With potassium amide in liquid ammonia alkanesulfono-bis(methylimide)methylamides (**1**) form potassium salts (**4**). The potassium salt **4a** of methanesulfono-bis(methylimide)methylamide is stable against potassium amide up to 120°C, whereas ethanesulfono-bis(methylimide)methylamide is completely destroyed after an ammonolytic split of the C–S bond. Ethyl- and methylamine, sulfide and cyanide are formed. The reaction mechanism of this decomposition process is discussed.

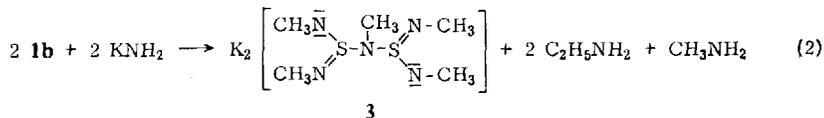
Bei der Ammonolyse von *S,S*-Dialkyl-sulfodiiminen wurde Trikaliumtetraazasulfat, die erste Verbindung mit einer SN₄-Gruppierung, erhalten²⁾. Mit den Sulfodiiminen sind die Alkansulfono-bis(methylimid)-methylenide (**1a**, **b**) strukturell verwandt, deren erste Vertreter vor kurzem von *Laughlin*³⁾ beschrieben worden sind.

Es war daher interessant, deren Ammonolyse zu studieren. Bei einem analog zu der C–S-Spaltung der *S,S*-Dialkyl-sulfodiimine eintretenden Reaktionsverlauf sollte



1a: R = CH₃

b: R = C₂H₅



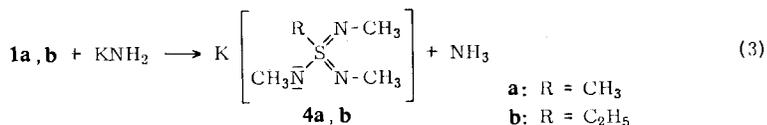
¹⁾ XXXV. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XXXIV. Mitteil.: R. Appel und J. Kohnke, Chem. Ber. 103, 2152 (1970), vorstehend.

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

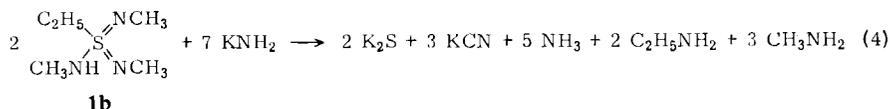
³⁾ R. G. Laughlin, J. Amer. chem. Soc. 90, 2651 (1968).

aus dem Methansulfo-bis(methylimid)-amid **1a** das Kaliumsalz einer *N*-Methyl-tetraaza-schwefelsäure (**2**) entstehen, während aus dem Äthansulfo-bis(methylimid)-amid **1b** das Kaliumsalz einer *N*-Methyl-pentaaza-dischwefligen Säure (**3**) zu erwarten war⁴⁾.

Wir fanden, daß die Einwirkung von Kaliumamid in fl. NH₃ auf **1a** lediglich zum Kaliumsalz **4a** führt. Auch bei 120° und 12stündiger Reaktionsdauer blieb die C—S-Bindung intakt. Analog reagierte **1b** zwischen –70 und 0° zu **4b**.

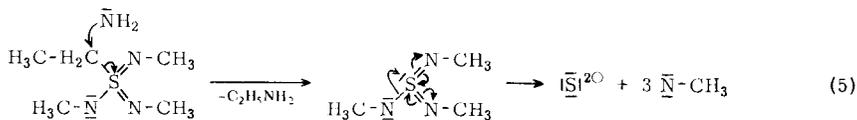


Dagegen spaltete **1b** im Autoklaven bei 110° Äthylamin ab. Die Isolierung des Dikalium-*N*-methyl-pentaaza-disulfits **3** gelingt allerdings nicht, da sich an die Spaltung der C—S-Bindung überraschend ein völliger Zerfall des Moleküls anschließt. Neben Äthyl-, Methyl- und einer geringen Menge Methyläthylamin entstehen dabei noch Kaliumsulfid und Kaliumcyanid, das mit überschüssigem Kaliumamid als Doppelsalz KCN·KNH₂ ausfällt. Der Reaktionsablauf kann unter Vernachlässigung des wenigen sekundären Amins quantitativ durch Gl. (4) beschrieben werden:



Diskussion der Ergebnisse

Der Befund, daß die *S*-Methylverbindung **1a** auch bei 120° gegenüber KNH₂ stabil ist, führt unter Heranziehung der früher bei der Ammonolyse der *S*-Methyl- und *S*-Äthyl-sulfodiimide gewonnenen Erfahrungen^{2,4)} zu dem Schluß, daß der erste Reaktionsschritt bei der Ammonolyse von **1b** in einem Angriff des Amid-Ions am α-C-Atom der *S*-Äthylgruppe besteht. Die mit der Abspaltung von Äthylamin verbundene Erhöhung der Elektronendichte am Schwefel erleichtert den Austritt der drei Methylimino-Gruppen, vermutlich primär als Methylnitren, wobei der Schwefel zum Sulfid reduziert wird:

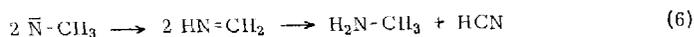


Von dem bei der Photolyse des Methylazids gebildeten Methylnitren ist bekannt, daß es so unbeständig ist, daß seine festen Lösungen in Argon oder Kohlendioxid schon bei 4.3° K bzw. 50° K in Methylenimin übergehen⁵⁾. Dessen Stabilität ist ebenfalls gering, es wandelt sich bei Temperaturerhöhung unter Ammoniak-Kondensation leicht in Hexamethylentetramin um. Urotropin konnten wir in dem Reaktionsprodukt jedoch nicht nachweisen. Wir nehmen daher an, daß der große NH₃-Überschuß die unter NH₃-Abgabe verlaufende Kondensation zum Hexamethylentetramin

⁴⁾ R. Appel und B. Ross, Chem. Ber. **102**, 3769 (1969).

⁵⁾ D. E. Milligan, J. chem. Physics **35**, 1491 (1961).

zurückdrängt und stattdessen eine Redoxreaktion des Methylenimins zu Methylamin und Cyanwasserstoffsäure erfolgt, aus der dann mit Kaliumamid KCN entsteht.



Eine gewisse Parallele zu dieser Reaktion sehen wir in der bei höheren Temperaturen ablaufenden Umsetzung von Formaldehyd mit Ammoniak. Sie verläuft ebenfalls im Sinne einer Redoxreaktion zu Methylamin und CO_2 ⁶⁾.

Mehrere Versuche, Methylnitren durch Zusatz von Cyclohexen oder Cyclohexan über dessen Anlagerungs- bzw. C-H-Einschiebungsreaktion nachzuweisen, hatten keinen Erfolg. Angesichts der schon bei sehr tiefen Temperaturen festgestellten Umlagerung zum Methylenimin ist dies verständlich.

Daß neben primären Aminen in geringer Menge auch sekundäre Amine gebildet werden, wird durch den Angriff von im Verlauf der Umsetzung gebildeten Methylamid-Ionen – anstelle der Amid-Ionen – am α -C-Atom leicht verständlich.

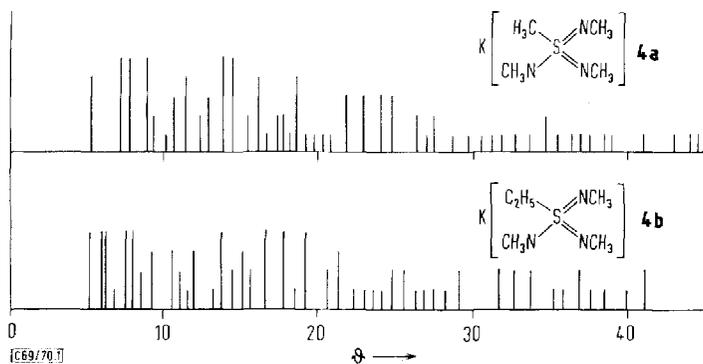
Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Die Alkansulfono-bis(methylimid)-amide **1** wurden aus Thioalkoholen und Methylchloramin hergestellt³⁾. Kaliumamid stellten wir durch Auflösen von durch Filtrieren gereinigtem Kalium in Ammoniak in Gegenwart von Eisenoxid als Katalysator her.

Kaliumsalz des Methansulfono-bis(methylimid)-methylamids (4a): 3.05 g **1a** und 1.24 g KNH_2 in 40 ccm fl. NH_3 werden in der Zweischenkelapparatur⁷⁾ bei 0° zusammengegeben. Beim Abkühlen auf -70° kristallisiert **4a** in Form großer, farbloser Säulen aus. Es wird abfiltriert, einmal mit wenig fl. NH_3 gewaschen und bei Raumtemp. durch Überleiten von trockenem N_2 von anhaftendem NH_3 befreit. Die Kristalle verwitern hierbei, was darauf hindeutet, daß **4a** zunächst als Ammoniakat auskristallisiert. Debycogramm: siehe Abbild.

$\text{KC}_4\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S}$ (173.3) Ber. K 22.56 C 27.72 H 6.98 N 24.25 S 18.50
Gef. K 22.52 C 27.61 H 6.91 N 23.94 S 18.05



Strichdiagramme von Debye-Aufnahmen der Salze **4a** und **4b**, Cu-K- α -Strahlung

⁶⁾ W. Eschweiler, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 881 (1905).

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

Kaliumsalz des Äthansulfo-bis(methylimid)-methylamids (4b): Aus 1.857 g **1b** und 0.684 g KNH_2 in je 20 ccm fl. NH_3 , wie vorstehend beschrieben. Debyeogramm: siehe Abbild.

$\text{KC}_5\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S}$ (187.4) Ber. K 20.87 C 32.05 H 7.53 N 22.43 S 17.11

Gef. K 20.82 C 31.98 H 7.55 N 22.07 S 17.08

Ammonolyse von 1b bei 110°: 1.3 g **4b**, 2.68 g KNH_2 (Molverhältnis S : K wie 1 : (1 + 7)) und 11 ccm NH_3 wurden im Autoklaven 24 Stdn. auf 110° erwärmt. Nach dem Erkalten destillierte man das NH_3 zusammen mit den bei der Reaktion entstandenen Alkylaminen zunächst in eine Kühlfalle und von dort in vorgelegte Salzsäure. Die saure Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Die Extraktion des trockenen Rückstandes, zuerst mit Chloroform, anschließend mit absol. Äthanol, lieferte 0.448 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, 0.452 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, 0.071 g $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ und 0.039 g $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. In den präparativ isolierten Alkylammoniumchloriden sind 80.5% der eingesetzten Methyl- und 86% der eingesetzten Äthylgruppen enthalten.

Das feste Reaktionsprodukt wurde unter N_2 aus dem Autoklaven in eine Zweischenkelapparatatur übergeführt und mit fl. NH_3 ausgewaschen. Dabei blieben als NH_3 -unlösliches Produkt 0.78 g K_2S (ber. 0.765 g) zurück, das röntgenographisch identifiziert wurde. Als in NH_3 lösliches Produkt wurde nach Abdampfen des NH_3 Kaliumamid und das Doppelsalz $\text{KCN} \cdot \text{KNH}_2$ erhalten. In diesem Gemisch konnte nach Hydrolyse des KNH_2 mit feuchtem Stickstoff und Aufnehmen in Wasser Cyanid argentometrisch bestimmt werden. 102 ccm 0.1 n $\text{AgNO}_3 = 0.265$ g CN^\ominus (98%). Das Doppelsalz $\text{KCN} \cdot \text{KNH}_2$ wurde zum Vergleich auch durch Auflösen eines äquimolaren Gemisches von KCN und KNH_2 in fl. NH_3 hergestellt. Es kristallisiert kubisch, $a = 6.17$ Å. Indizierung der Debye-Scherrer-Aufnahme siehe Tab. Röntgenographisch wurde sichergestellt, daß es sich bei dieser Substanz nicht um das Dikaliumsalz des Formamidins handelt.

Indizierung der Debye-Aufnahme des Doppelsalzes $\text{KCN} \cdot \text{KNH}_2$

l	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	d	h	k	l
m	12.53	0.0470	3.553	1	1	1
sst	14.48	0.0625	3.083	2	0	0
st	20.73	0.1252	2.278	2	2	0
ss	23.28	0.1561	1.951	3	1	0
s	24.44	0.1711	1.863	3	1	1
s	25.70	0.1881	1.778	2	2	2
ss	29.90	0.2485	1.547	4	0	0
ss	33.98	0.3123	1.379	4	2	0

$$a = 6.17 \text{ \AA}$$

Die Zusammensetzung des in NH_3 löslichen Teils des Reaktionsprodukts hängt vom verwendeten KNH_2 -Überschuß ab. Bei einem Verhältnis K : S wie 3.5 : 1 entsteht nur KCN, beim Verhältnis bis 5 : 1 entsprechende Mengen des Doppelsalzes neben KCN. Bei Überschreitung dieses Verhältnisses wird ein Gemisch von KNH_2 und $\text{KCN} \cdot \text{KNH}_2$ erhalten.

Versuch der Ammonolyse von 4a: Beim Erwärmen von 1.07 g **4a** und 2.39 g KNH_2 in 10 ccm fl. NH_3 auf 120° trat bei einer Reaktionsdauer von 12 Stdn. keine Ammonolyse ein. **1a** wurde unverändert zurückgewonnen.

[69/70]