

Fritz Knoll, Jürgen Kohnke und Rolf Appel

## Wasserstoff-Deuterium-Austausch am Methan- und Äthansulfono-bis(methylimid)-methylamid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 2. November 1970)

Methansulfono-bis(methylimid)-methylamid,  $\text{CH}_3\text{S}(\text{NCH}_3)_2\text{NHCH}_3$ , und Äthansulfono-bis(methylimid)-methylamid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{NCH}_3)_2\text{NHCH}_3$ , tauschen in  $\text{D}_2\text{O}$  ihre zum S-Atom  $\alpha$ -ständigen Alkylprotonen gegen Deuterium aus. — Die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien werden mit Hilfe der Protonenresonanz bestimmt. Die Methylverbindung gehorcht dem „Brönstedschen Katalysegesetz“, das für bereits untersuchte Schwefel-Stickstoff-Verbindungen formuliert wird.

### Hydrogen-Deuterium Exchange in Methane- and Ethanesulfono-bis(methylimide)methylamide

When methanesulfonobis(methylimide)methylamide,  $\text{CH}_3\text{S}(\text{NCH}_3)_2\text{NHCH}_3$ , and ethanesulfonobis(methylimide)methylamide,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{NCH}_3)_2\text{NHCH}_3$ , are dissolved in  $\text{D}_2\text{O}$ , the  $\alpha$ -protons of the S-alkyl groups exchange with deuterium. The rates of reaction and activation energies were determined by proton magnetic resonance. The methyl compound follows the Brönsted catalysis law, which is formulated for a number of known sulfur-nitrogen compounds.

In einer vorangegangenen Untersuchung<sup>1)</sup> wurde über den H/D-Austausch der Alkylprotonen an *S,S*-Dialkyl-sulfiniden,  $\text{R}_2\text{SNH}$ , *S,S*-Dialkyl-sulfoximiden,  $\text{R}_2\text{SO}(\text{NH})$ , und *S,S*-Dialkyl-sulfodiimiden<sup>1a)</sup>,  $\text{R}_2\text{S}(\text{NH})_2$ , in  $\text{D}_2\text{O}$  ohne Fremdbasenzusatz berichtet ( $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ ). Überraschenderweise tauschten nur die Methylverbindungen ihren Wasserstoff gegen Deuterium aus.

Die Sonderstellung der Methylschwefelverbindungen zeigte sich auch bei der Hochtemperatur-Druckammonolyse mit  $\text{KNH}_2$  in flüssigem Ammoniak<sup>2,3)</sup>. Während bei der Methylverbindung beide Schwefel-Kohlenstoffbindungen derart gespalten werden, daß 2 Mol Methan entstehen, erfolgt bei der Äthylverbindung Spaltung in dem Sinne, daß neben 1 Mol Äthan noch 1 Mol Äthylamin gebildet wird.

Seit die mit den *S,S*-Dialkyl-sulfodiimiden strukturell verwandten Alkansulfono-bis(methylimid)-methylamide<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Methylchloramin auf Mercaptane in Gegenwart von Methylamin bequem zugänglich geworden sind, boten sie sich für weitere Austauschversuche an.

1) F. Knoll, J. Gronebaum und R. Appel, Chem. Ber. 102, 848 (1969).

1a) Statt -imid (IUPAC-Regel C 633.1) wurde früher -imin geschrieben.

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

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

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

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen **1** und **2** zeigen, wie bereits von *Laughlin*<sup>4)</sup> beobachtet wurde, für die Methylprotonen an den Stickstoffatomen nur ein einziges Signal, während das NH-Proton bei relativ niedrigem  $\tau$ -Wert erscheint (Tab. 1).



Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $\tau$ -Werte) der Verbindungen **1** und **2**, gemessen in Deuteroacetonitril bei 38° gegen TMS als internen Standard (Werte in CDCl<sub>3</sub> nach *Laughlin*<sup>4)</sup> in Klammern)

Verbindung	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> )—	—CH <sub>2</sub> —S	N—CH <sub>3</sub>	N—H
<b>1</b>		7.29 (7.17)	7.45 (7.36)	3.20 (2.81)
<b>2</b>	8.91 (8.84)	6.94 (6.96)	7.45 (7.37)	3.80 (4.73)

Hier kann ein Rotationsaustausch des Protons zwischen den drei Stickstoffatomen angenommen werden, wie er analog schon für das Di-tert.-butylalkohol-Trimethylamin-imid<sup>5)</sup>, die Trialkyl-alkylden-phosphorane<sup>6)</sup> und das *S,S*-Dimethyl-sulfimid<sup>1, 1a)</sup> beschrieben worden ist.

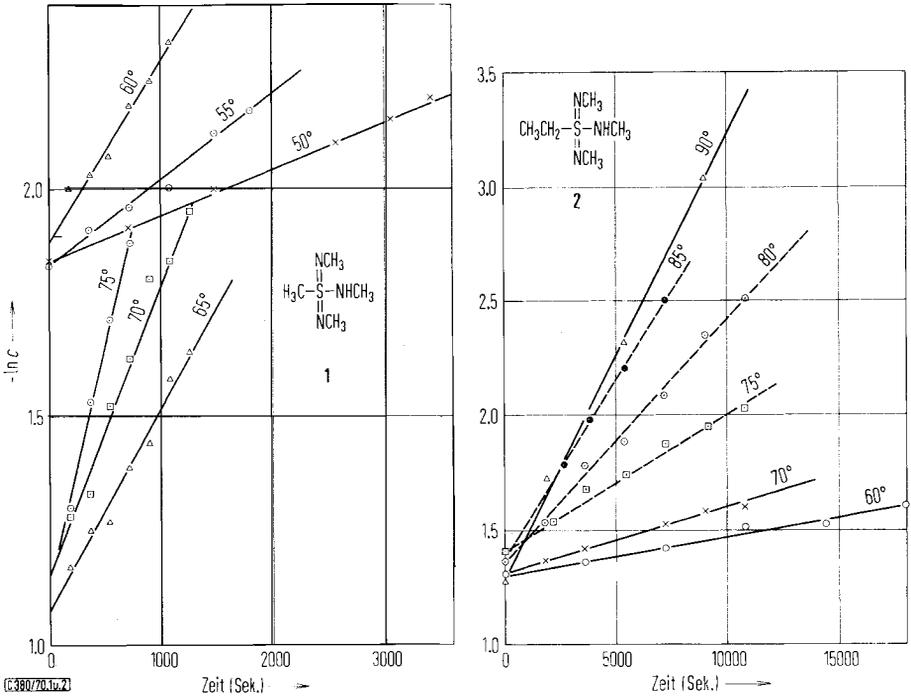
Die Verbindungen **1** und **2** sind im alkalischen Medium gegen Hydrolyse stabil. Ihre eigene Basizität reicht aus, um den Wasserstoff-Deuterium-Austausch in D<sub>2</sub>O durch Vermittlung der Hydroxyl-Ionen auch ohne Alkalizusatz durchführen zu können. Die Messungen werden in der gleichen Weise wie in der früheren Untersuchung<sup>1)</sup> vorgenommen. Die Ergebnisse des H/D-Austausches der zum S-Atom  $\alpha$ -ständigen Alkylprotonen sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen zusammengefaßt.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten *k*, Anfangskonzentrationen *c* und Aktivierungsenergien *E<sub>a</sub>* des H/D-Austausches an Alkylsulfono-bis(methylimid)-methylamiden

Verbindung	<i>T</i> (°K)	<i>k<sub>T</sub></i> (sec <sup>-1</sup> ) ±20%	<i>c</i> (Mol/l)	<i>E<sub>a</sub></i> (kcal/Mol)
CH <sub>3</sub> S(NCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	323	0.105 × 10 <sup>-3</sup>	0.1665	
	328	0.185 × 10 <sup>-3</sup>	0.1665	
	333	0.320 × 10 <sup>-3</sup>	0.1665	
	338	0.418 × 10 <sup>-3</sup>	0.3303	
	343	0.682 × 10 <sup>-3</sup>	0.3303	
	348	1.118 × 10 <sup>-3</sup>	0.3303	21.1 ± 1.3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S(NCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	333	0.152 × 10 <sup>-4</sup>	0.2831	
	343	0.298 × 10 <sup>-4</sup>	0.2831	
	348	0.485 × 10 <sup>-4</sup>	0.2460	
	353	1.012 × 10 <sup>-4</sup>	0.2460	
	358	1.543 × 10 <sup>-4</sup>	0.2460	
	363	1.982 × 10 <sup>-4</sup>	0.2831	22.2 ± 1.3

<sup>5)</sup> R. Appel, H. Heinen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3118 (1966).

<sup>6)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968).



Abbild. 1 und 2. Zeitabhängige Konzentrationsabnahme des H-Methansulfo-bis(methylimid)-methylamids (Abbild. 1) und des  $\alpha$ -H-Äthansulfo-bis(methylimid)-methylamids in  $D_2O$  (Abbild. 2)

Wengleich sich die Geschwindigkeitskonstanten der Verbindungen 1 und 2 um eine Zehnerpotenz unterscheiden, so nimmt 2 in der Reihe der Methylverbindungen (Tab. 3) doch keine Sonderstellung ein. Ein Unterschied zeigt sich aber, wenn man die  $pK_a$ -Werte der Verbindungen der Tab. 3 den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten bei einer bestimmten Temperatur, entsprechend dem „Brönstedtschen Katalysegesetz“<sup>7)</sup>, gegenüberstellt.

Tab. 3. Aktivierungsparameter einiger H/D-Austauschreaktionen an Alkylschwefelverbindungen

Verbindung	$\Delta H^\ddagger \pm 1.3$ (kcal/Mol)	A (Frequenz)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/°K · Mol)
$(CH_3)_2SO_2$	17.9 <sup>8)</sup>	$2.92 \times 10^{11}$	-8.8
$(CH_3)_2SO$	19.4 <sup>9)</sup>		
$(CH_3)_2SO(NH)$	20.3 <sup>1)</sup>	$1.08 \times 10^9$	-19.8
$CH_3S(NCH_3)_2NHCH_3$	20.5	$1.77 \times 10^{10}$	-14.3
$(CH_3)_2SNH$	20.6 <sup>1)</sup>	$6.50 \times 10^{11}$	-7.5
$C_2H_5S(NCH_3)_2NHCH_3$	21.6	$6.53 \times 10^9$	-16.1
$(CH_3)_2S(NH)_2$	22.0 <sup>1)</sup>	$1.60 \times 10^{10}$	-14.6

<sup>7)</sup> H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, S. 30, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1969.

<sup>8)</sup> J. Hochberg und K. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. **184 A**, 419 (1939).

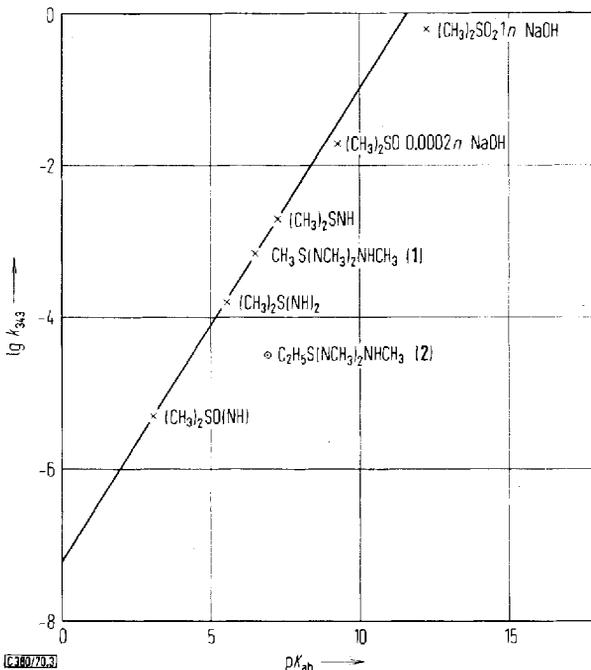
<sup>9)</sup> Geschätzt.

Wie aus Tab. 4 und Abbild. 3 hervorgeht, ergibt sich eine lineare Beziehung, in die sich die Methylverbindung **1** sehr gut einordnet. Die Verbindung **2** liegt dagegen völlig außerhalb der Geraden.

Die Druckammonolyse der Verbindung **1** und **2** mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak<sup>10)</sup> zeigt ebenfalls unterschiedliche Ergebnisse. So ist das Monokaliumsalz der Verbindung **1** gegen  $\text{KNH}_2$  bis  $120^\circ$  stabil, die Äthylverbindung **2** dagegen zerfällt in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KCN}$  und  $\text{K}_2\text{S}$ .

Tab. 4.  $pK_{\text{a}}$ -Werte und Geschwindigkeitskonstanten bei  $343^\circ\text{K}$  für den H/D-Austausch an Alkylschwefelverbindungen

Verbindung	$pK_{\text{as}}$	$pK_{\text{ab}}$	$k_T$ ( $343^\circ\text{K}$ )	$\lg k_T$	Lit.
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	32.0	12.30	$0.586 \times 10^0$	-0.232	11, 8)
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	34.8	9.30	$0.205 \times 10^{-1}$	-1.688	11, 14)
$(\text{CH}_3)_2\text{SNH}$		7.28	$0.226 \times 10^{-2}$	-2.646	12, 1)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{NCH}_3)_2\text{NHCH}_3$		6.88	$0.298 \times 10^{-4}$	-4.532	4)
$\text{CH}_3\text{S}(\text{NCH}_3)_2\text{NHCH}_3$		6.62	$0.681 \times 10^{-3}$	-3.167	4)
$(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2$		5.59	$0.168 \times 10^{-3}$	-3.775	13, 1)
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{NH})$		3.10	$0.516 \times 10^{-5}$	-5.287	1)



Abbild. 3.  $pK_{\text{ab}}$ -Werte gegen den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten bei  $343^\circ\text{K}$

10) R. Appel und B. Ross, Chem. Ber. **103**, 2157 (1970).

11)  $pK_{\text{as}}$ -Werte siehe l. c. 7), S. 63/64.  $pK_{\text{ab}}$ -Werte abgeschätzt: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/2, S. 44, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

12) W. Büchner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1960.

13) D. Hänssgen, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1966.

14) E. Bunzel, E. A. Symons und A. W. Zabel, Chem. Commun. **1965**, 173.

In seiner vollständigen Form enthält das „Brönstedtsche Katalysegesetz“ außer der Geschwindigkeitskonstanten bei einer gegebenen Temperatur und dem  $pK_{ab}$ -Wert der katalytisch wirksamen Base noch den  $pK_{as}$ -Wert der austauschenden Säurefunktion, in diesem Fall der S-Methylgruppe.

$$\lg k_T = \alpha \cdot pK_{as} + \beta \cdot pK_{ab}$$

Da eine Linearität schon mit den  $pK_{ab}$ -Werten erreicht wird, sollten die  $pK_{as}$ -Werte in allen Verbindungen nahezu gleich sein. Setzt man den für das Dimethylsulfon ( $pK_{as} = 32$ ) bekannten Wert in die vorausgehende Gleichung ein, so lassen sich die beiden Koeffizienten bestimmen.

Numerisch nimmt die Gleichung damit folgende Form an:

$$-\lg k_T = 0.225 \cdot 32.0 - 0.625 \cdot pK_{ab}$$

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung eines NMR-Spektrometers.

### Beschreibung der Versuche

*Ausgangsmaterialien:* Methansulfono-bis(methylimid)-methylamid (**1**) und Äthansulfono-bis(methylimid)-methylamid (**2**) wurden durch Einwirkung von Methylchloramin auf Methyl- bzw. Äthylmercaptan in Gegenwart von Methylamin dargestellt<sup>4</sup>). Für die Austauschversuche wurde D<sub>2</sub>O der Firma Merck AG, Darmstadt, verwendet.

Ein Varian A 56/60 D-Spektrometer diente zur Protonenresonanzmessung.

Versuchsdurchführung wie in l. c.<sup>1)</sup>:

1. Ein Wasserthermostat wurde auf die gewünschte Temperatur ( $\pm 0.2^\circ$ ) eingestellt.
2. 7 NMR-Röhrchen, gefüllt mit jeweils etwa 0.25 ccm D<sub>2</sub>O mit den in Tab. 2 angegebenen Anfangskonzentrationen von **1** und **2**, wurden bei einer vorgewählten Temperatur gleichzeitig mittels eines mehrfach durchbohrten Korkringes in den Thermostaten eingesetzt.
3. In bestimmten Zeitabständen wurde jeweils ein Röhrchen dem Thermostat entnommen und vermessen.
4. Die Protonenresonanz-Signalfächen wurden elektronisch integriert.