

Rolf Appel und Jürgen Kohnke

Notiz über die Synthese von *N*-Alkyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimiden¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 5. März 1971)

Seit der Darstellung der *S,S*-Dialkyl-sulfodiimide *) (-schwefeldiimide)²⁻⁵⁾ wurden zahlreiche Derivate dieser neuen Stoffklasse beschrieben, in denen der Imidwasserstoff durch Alkalimetalle⁶⁾, Halogene⁷⁾, Pseudohalogene⁸⁾ sowie durch phosphor-^{9, 10)}, schwefel-^{9, 11)} oder siliciumorganische¹²⁾ Reste substituiert ist.

Versuche zur Darstellung von *N*-Alkylderivaten hatten bisher nur beim *N*-Äthyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid bescheidenen Erfolg. Es entsteht in schlechter Ausbeute bei der Umsetzung des Monokaliumsalzes des Dimethylsulfodiimids mit Äthyljodid⁶⁾ und bei der Reduktion des *N,N*-Diacetyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimids mit Lithiumaluminiumhydrid¹³⁾. Durch Einwirkung von Äthyljodid auf *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid kann es ebenfalls in geringer Menge erhalten werden. Hauptsächlich erfolgt bei dieser Umsetzung aber eine Quartärierung des alkylierten Stickstoffatoms, an die sich eine Spaltung der *S*=*N*-Bindung anschließt¹³⁾.

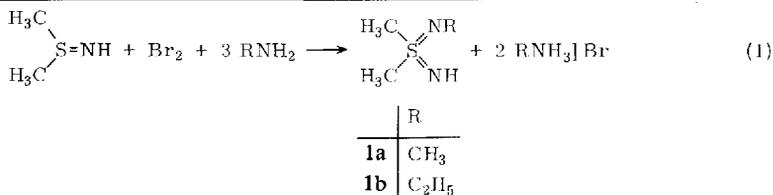
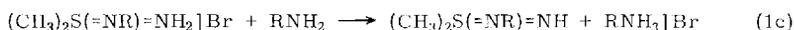
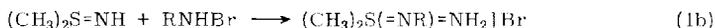
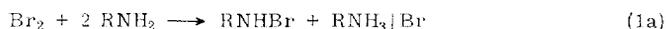
Eine geeignete, mit etwa 50% Ausbeute verlaufende Synthese der Mono-*N*-alkyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimide **1** fanden wir jetzt in der Reaktion von *S,S*-Dimethyl-sulfimid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{NH}$, mit einem Gemisch aus primären Alkylaminen und deren Mono-*N*-bromverbindungen in Chloroform. Die *N*-Brom-alkylamine werden hierzu – ähnlich wie bei der Darstellung aliphatischer Schwefeldiimide¹⁴⁾ – nicht isoliert, sondern in der Lösung durch Zugabe der berechneten Menge Brom zu dem vorgelegten Amin hergestellt.

Die *N*-Alkyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimide **1a**, **b** sind farblose, bei Raumtemperatur nur teilweise kristallisierende Substanzen, die begierig Wasser anziehen und dabei in kristallisierte, sublimierbare Hydrate der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(=\text{NR})=\text{NH}]_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ übergehen.

Die neuen Verbindungen wurden in der wasserfreien Form mit Hilfe des Molekulargewichts und der ¹H-NMR-Spektroskopie, ihre Hydrate durch Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.

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

- 1) XLI. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XL. Mitteil.: R. Appel, B. Blaser, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1847 (1971).
- 2) J. A. Cogliano und G. L. Braude, J. org. Chemistry **29**, 1397 (1964).
- 3) R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).
- 4) R. G. Laughlin und W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2435 (1967).
- 5) M. Haake, Tetrahedron Letters [London] **51**, 4449 (1970).
- 6) R. Appel und B. Ross, Chem. Ber. **102**, 1023 (1969).
- 7) R. Appel und D. Hänssgen, Angew. Chem. **79**, 96 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 91 (1967).
- 8) R. Appel und G. Vollmer, Chem. Ber. **103**, 2555 (1970).
- 9) R. Appel und D. Hänssgen, Angew. Chem. **79**, 577 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 560 (1967).
- 10) R. Appel und K. W. Eichenhofer, Z. Naturforsch. **24b**, 1659 (1969).
- 11) R. Appel, D. Hänssgen und W. Müller, Chem. Ber. **101**, 2855 (1968).
- 12) R. Appel, L. Siekmann und H. O. Hoppen, Chem. Ber. **101**, 2861 (1968).
- 13) W. Clarenz, Dissertation, Univ. Bonn 1970.
- 14) R. Appel und J. Kohnke, Chem. Ber. **103**, 2152 (1970).



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

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: *S,S*-Dimethyl-sulfimidium-chlorid stellten wir durch *Chloraminierung* von *Dimethylsulfid* her³⁾. Es wurde mit *Kaliumamid* in flüssigem *Ammoniak* deprotoniert, vom darin unlöslichen *KBr* abgetrennt und nach Verdampfen des *NH₃* ohne weitere Reinigung eingesetzt. Methyl- und Äthylamin wurden von der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, *Ludwigshafen*, bezogen.

N-Methyl- und N-Äthyl-S,S-dimethyl-sulfodiimid (1a, b): Zur Lösung von 2.3 g (75 mMol) *Methylamin* bzw. 3.4 g (75 mMol) *Äthylamin* in je 30 ccm *Chloroform* tropft man bei -30° zunächst je 4 g (25 mMol) in 20 ccm *CHCl₃* gelöstes *Brom*, dann bei 10° je 1.93 g (25 mMol) *S,S*-Dimethyl-sulfimid in 10 ccm *CHCl₃*. Nach ca. 2 Stdn. haben sich die Gemische weitgehend entfärbt. Man dampft zur Trockne ein, nimmt mit absol. *Methanol* auf und bestimmt in einer entnommenen Probe den Bromidgehalt. Zur Überführung der Alkylammoniumsalze in die in *Methanol* schwer löslichen Natriumsalze wird die aus dem Bromidwert hierzu berechnete Menge an *Natriumalkoholat* zugefügt, vom *NaBr* abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wird in absol. Äther aufgenommen. Beim Abziehen des Lösungsmittels bleiben **1a** bzw. **1b** als Öle zurück, die bei Raumtemp. nur teilweise durchkristallisieren.

1a: 1.45 g (55%), Mol.-Gew. gef. 109, ber. 106.3 (dampfdruckosmometr. in *Chloroform*).

¹H-NMR (*CDCl₃*): SCH₃ τ 7.10; NCH₃ 7.25; NH 8.0.

1b: 1.35 g (45%), Mol.-Gew. gef. 115, ber. 120.2 (dampfdruckosmometr. in *Chloroform*).

¹H-NMR (*CDCl₃*): SCH₃ τ 7.10; NCH₂ 7.05, q; C—CH₃ 8.90; NH 8.70.

Zur Überführung in die gut kristallisierenden *Halbhydrate* werden **1a** und **1b** in feuchtem Äther gelöst. Bei -40° kristallisieren hieraus lange Nadeln von (**1a**)₂·H₂O, Schmp. 93° , bzw. (**1b**)₂·H₂O, Schmp. 78° . Beide sind in polaren Lösungsmitteln gut löslich.

C₆H₂₀N₄S₂·H₂O (230.6) Ber. C 31.27 H 9.62 N 24.31 S 27.83
Gef. C 31.01 H 9.60 N 24.04 S 27.52

C₈H₂₄N₄S₂·H₂O (258.4) Ber. C 37.17 H 10.14 N 21.67 S 24.21
Gef. C 37.07 H 10.01 N 21.31 S 24.58