

Bernd Ross, Joachim Gronebaum und Rolf Appel

Die Ammonolyse von *S,S*-Dialkyl-sulfimiden¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

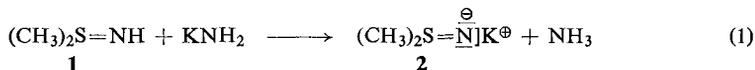
(Eingegangen am 31. März 1971)

Die Einwirkung von Kaliumamid auf *S,S*-Dialkyl-sulfimide in flüssigem NH₃ wird untersucht. Bei -78° bildet *S,S*-Dimethyl-sulfimid (**1**) lediglich ein Kaliumsalz, während es bei 100° im Autoklaven unter Abspaltung beider Methylgruppen als Methan in Pentakalium-pentaazadisulfite (**3**) übergeht. *S,S*-Diäthyl-sulfimid spaltet schon bei tiefer Temperatur eine Äthylgruppe als Äthylen ab. Als weiteres Reaktionsprodukt entsteht das Kaliumsalz des Äthansulfenamids (**5**), das leicht in Stickstoff, Ammoniak und Kalium-äthylmercaptid zerfällt.

The Ammonolysis of *S,S*-Dialkylsulfimides¹⁾

The reaction of potassium amide with *S,S*-dialkylsulfimides in liquid ammonia was investigated. At -78° *S,S*-dimethylsulfimide reacts to give the potassium salt, while at $+100^\circ$ in an autoclave it loses methane and a pentapotassium pentaazadisulfite (**3**) is formed. *S,S*-diethylsulfimide even at low temperature splits off one ethyl group in form of ethylene. The other reaction product is the potassium salt of ethanesulfenamide (**5**), which decomposes easily to give nitrogen, ammonia, and potassium ethanethiolate.

Nach vorausgegangenen Untersuchungen zeigen Äthyl- und Methylgruppen bei der Ammonolyse von *S,S*-Dialkyl-sulfodiimiden signifikante Unterschiede²⁾. Während Methylgruppen immer als Methan abgespalten werden, erfolgt beim *S,S*-Diäthyl- und *S*-Methyl-*S*-Äthyl-sulfodiimid die Abspaltung *einer* Äthylgruppe als Äthylamin unter gleichzeitiger Reduktion des Schwefels; die zweite Äthyl- bzw. die Methylgruppe wird als Alkan frei. Angesichts dieser Ergebnisse war es von Interesse, das ammonolytische Verhalten der entsprechenden Monoimide, speziell im Hinblick auf unterschiedliches Verhalten von Methyl- und Äthylgruppen, zu untersuchen.

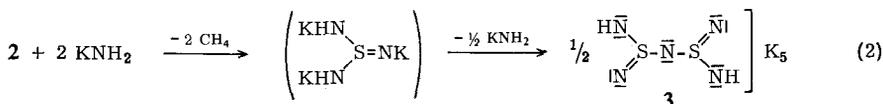


S,S-Dimethyl-sulfimid (**1**) reagiert mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen zum Kaliumsalz **2**, wie die konduktometrische Titration einer Lösung von **1** in flüssigem NH₃ mit KNH₂ zeigte. Die präparative Darstellung von **2** gelingt aus stöchiometrischen Mengen von **1** und KNH₂ in NH₃. **2** kristallisiert aus flüssigem NH₃ bei -78° in großen farblosen Nadeln. Die trockene Verbindung ist pyrophor und äußerst schwierig zu handhaben.

¹⁾ XLII. Mittel. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XLI. Mittel.: R. Appel und J. Kohnke, Chem. Ber. **104**, 2023 (1971).

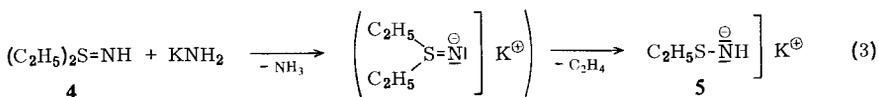
²⁾ R. Appel und B. Ross, Chem. Ber. **102**, 3769 (1969).

Die Reaktion von **2** mit überschüssigem KNH_2 in flüssigem NH_3 bei 100° im Autoklaven führt zur Abspaltung beider Methylgruppen als Methan. Als Reaktionsprodukt erhält man Pentakalium-pentaazadisulfit, $\text{K}_5\text{H}_2\text{S}_2\text{N}_5$ (**3**), das man sich aus dem zunächst zu erwartenden Kalium-triazasulfit durch Kondensation entstanden denken kann.



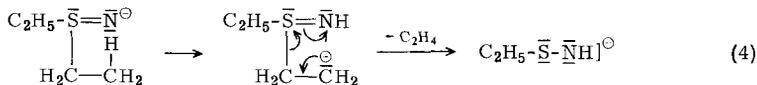
3 wurde bereits bei der Ammonolyse von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}(=\text{NH})_2$ erhalten und dort beschrieben²⁾. Bemerkenswert ist, daß bei der Darstellung aus **1** ein mit K_2S (ca. 5%) verunreinigtes Produkt erhalten wird, während die Ammonolyse von *S,S*-Diäthylsulfodiimid ein reines Produkt liefert. Man muß daraus auf eine in geringem Maße ablaufende Nebenreaktion schließen, die über eine Abspaltung der Methylgruppen als Methylamin verlaufen dürfte.

Während Methylgruppen in Sulfodiimiden und Sulfimid analoges Verhalten zeigen, findet man bei der Umsetzung des *S,S*-Diäthylsulfimids mit Kaliumamid einen von der entsprechenden Reaktion des *S,S*-Diäthylsulfodiimids völlig abweichenden Verlauf. Auch bei tiefer Temperatur reagiert $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}=\text{NH}$ (**4**) mit KNH_2 in flüssigem NH_3 nicht zum Kaliumsalz von **4**, sondern unter Abspaltung einer Äthylgruppe als Äthylen zum Kaliumsalz des Äthansulfenamids, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{NHK}$ (**5**).



Dieses ist in flüssigem NH_3 gut löslich und wird nach Abdampfen des Lösungsmittels in farblosen Kristallen erhalten. Die trockene Verbindung ist äußerst instabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur in kurzer Zeit. Eine gewisse Stabilisierung läßt sich durch Verwendung eines geringen KNH_2 -Überschusses bei der Darstellung erzielen, so daß das Reaktionsprodukt etwa 5% KNH_2 enthält.

Als Ursache für den andersartigen Reaktionsverlauf nehmen wir β -Eliminierung eines Protons der Äthylgruppe durch den negativen stark basischen Iminstickstoff an. Anschließende Äthylenabspaltung führt zum Anion des Äthansulfenamids:



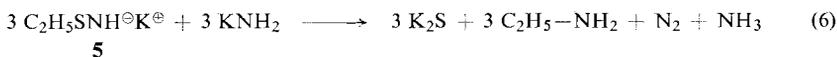
Als Zersetzungsprodukte von **5** werden NH_3 , N_2 und Kalium-äthylmercaptid nachgewiesen. Ob dieser Zerfall unter Abspaltung des Iminradikals verläuft, muß offen bleiben, da es nicht gelang, das Imin durch Abfangreaktion mit Cyclohexen nachzuweisen. Die Schwarzfärbung des Zersetzungsproduktes weist immerhin auf H-Abstraktion durch radikalische Zwischenstufen hin. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang die von *Appel* und *Büchner*³⁾ bei der Thermolyse von **4** gefundenen

³⁾ *R. Appel* und *W. Büchner*, Chem. Ber. **95**, 855 (1962).

Ergebnisse, bei der als Zersetzungsprodukte u. a. Äthylen, Äthylmercaptan, NH_3 und N_2 nachgewiesen wurden. Als einer der möglichen Reaktionswege war auch die intermediäre Entstehung von Äthansulfenamid diskutiert worden, ohne daß dieses isoliert werden konnte. Die jetzt gelungene Darstellung des Sulfenamids in Form des Kaliumsalzes und dessen Zersetzung dürfen als Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellungen gelten.



Erhitzt man **5** mit KNH_2 in flüssigem NH_3 auf 100° , so werden als Reaktionsprodukte K_2S , Äthylamin sowie $1/3$ Mol N_2 pro Mol Sulfenamid erhalten. Daß dieser Zerfall über Äthylmercaptid verläuft, bestätigte eine unter analogen Bedingungen durchgeführte Ammonolyse von Kalium-äthylmercaptid, die ebenfalls Kaliumsulfid und Äthylamin lieferte.



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß auch bei der Ammonolyse von *S,S*-Dialkyl-sulfimiden ein unterschiedlicher Reaktionsweg für Methyl- und Äthylverbindung eingeschlagen wird. Nur im Falle der Methylverbindung erfolgt die Spaltung der C-S-Bindung unter Beibehaltung der Oxydationsstufe des Schwefels und Freisetzung von Methan. Die Äthylverbindung zerfällt dagegen unter Äthylenabspaltung, was einer Reduktion des Schwefels gleichkommt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Die *S,S*-Dialkyl-sulfimide stellten wir durch Deprotonierung der Sulfimidiumsalsze mit KNH_2 in flüssigem NH_3 her. Bei einigen Versuchen wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit der freien Sulfimide auf ihre Isolierung verzichtet und an ihrer Stelle die stabileren Sulfimidiumsalsze als Ausgangsverbindung eingesetzt. In diesen Fällen wurde die KNH_2 -Einwaage um den zur Deprotonierung erforderlichen Betrag erhöht.

S,S-Dimethyl-sulfimidiumchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{SNH}_2\text{]Cl}$, wurde durch Chloraminierung von Dimethylsulfid in Acetonitril⁴⁾, *S,S*-Diäthyl-sulfimidiumsulfat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SNH}_2]_2\text{SO}_4$, aus Diäthylsulfid und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat⁵⁾ dargestellt.

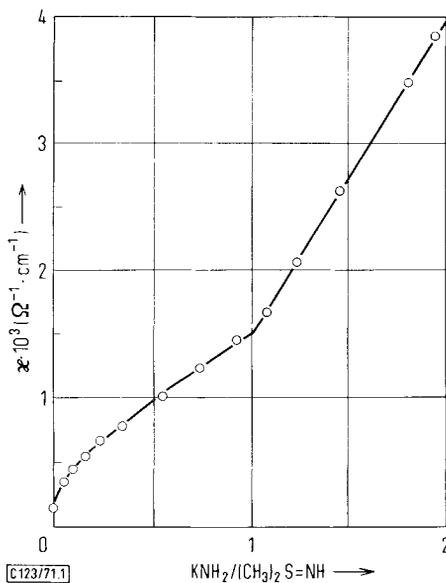
Titration von S,S-Dimethyl-sulfimid (1) mit KNH₂: In der bereits beschriebenen Apparatur zur konduktometrischen Titration in flüssigem Ammoniak⁶⁾ wurden 1.05 g **1** in 100 ccm flüssigem NH_3 bei $-71 \pm 1.5^\circ$ mit KNH_2 umgesetzt. Ergebnisse s. Abbild. 1. Knickpunkt bei einem Molverhältnis 1 : 1.

Darstellung von (CH₃)₂SNJK (2): In einer Zweischenkelapparatur wurden 1.51 g KNH_2 mit 1.56 g *S,S*-Dimethyl-sulfimidiumchlorid (Molverhältnis 2 : 1) in 15 ccm fl. NH_3 bei -30° zur Reaktion gebracht. Nach Abfiltrieren vom KCl wurde das Filtrat auf -78° gekühlt,

⁴⁾ R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

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

⁶⁾ R. Appel und B. Ross, Chem. Ber. **102**, 1020 (1969).



Abbild. 1. Konduktometrische Titration von $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak

wobei **2** in großen, farblosen Nadeln kristallisierte und von der Mutterlauge abfiltriert wurde. Ausb. 1.1 g (69%). (Debyeogramm s. Abbild. 2.) Es ist nach dem Trocknen äußerst pyrophor und schwierig zu handhaben. Daher wurde auf eine vollständige Elementaranalyse verzichtet und zur Kontrolle der Ergebnisse der konduktometrischen Titration nur Kalium bestimmt.

$\text{KC}_2\text{H}_6\text{NS}$ (115.2) Ber. K 33.93 Gef. K 33.85

Reaktion von 2 mit KNH_2 in fl. NH_3 bei 100° : Da sich **2** schwer handhaben läßt, wurde ein wesentlich weniger pyrophores Gemisch von **2** mit überschüss. KNH_2 verwendet. Zu dessen Herstellung wurden 1.68 g KNH_2 und 0.85 g $(\text{CH}_3)_2\text{SNH}_2\text{Cl}$ (Molverhältnis 4.07 : 1) in fl. NH_3 umgesetzt, dann wurde vom KCl abfiltriert und die Lösung eingedampft. Dieses Gemisch von **2** mit der zweifach molaren Menge KNH_2 wurde mit 30 ccm fl. NH_3 im Autoklaven 12 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach Abkühlen des Autoklaven auf -70° wurde entstandenes *Methan* über verd. H_2SO_4 aufgefangen und gaschromatographisch identifiziert. Erhalten wurden 367 ccm bei $21^\circ/740$ Torr, reduziert auf Normalbedingungen: 323 ccm (ber. für Abspaltung von 2 CH_4 : 335 ccm). Nach dem Auswaschen mit fl. NH_3 wurde gelbes, feinkristallines *Pentakalium-pentaazadisulfid* (**3**) erhalten, das nach dem Debyeogramm als Verunreinigung K_2S enthält.

$\text{K}_5\text{H}_2\text{N}_5\text{S}_2$ (331.7) Ber. K 58.94 N 21.12 S 19.33 Gef. K 59.53 N 19.87 S 19.75

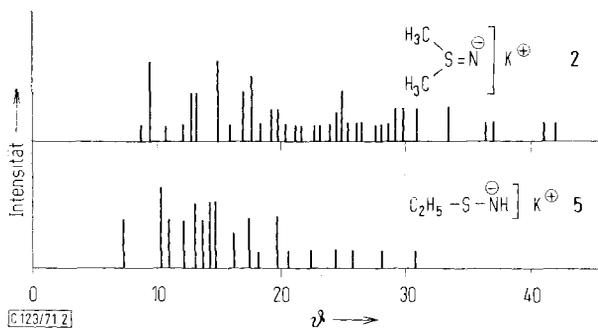
Aus den Analysendaten errechnet sich der K_2S -Gehalt zu ca. 5%.

*Reaktion von Diäthylsulfimid (**4**) mit KNH_2 :* **4** wurde eingesetzt in Form seines Sulfats, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}=\text{NH}]_2\text{SO}_4$, da das freie Sulfimid zersetzlich und schwierig zu handhaben ist. 2.37 g KNH_2 und 3.32 g Sulfat (Molverhältnis 4 : 1) wurden in 20 ccm fl. NH_3 bei 0° etwa 3 Stdn. umgesetzt, wobei K_2SO_4 ausfiel. Das entstandene Gas wurde gaschromatographisch als *Äthylen* identifiziert. Über verd. H_2SO_4 wurden 510 ccm bei $21^\circ/753$ Torr aufgefangen; reduziert auf Normalbedingungen: 458 ccm (ber. für 2 Mol C_2H_4 /Mol Sulfat: 481 ccm).

Nach Abfiltrieren vom K_2SO_4 und Abdampfen des NH_3 verblieb schwach gelbliches, kristallines *Kaliumsalz des Äthansulfenamids* (**5**).

KC_2H_6NS (115.2) Ber. C 20.84 H 5.25 K 33.93 N 12.15 S 27.82
Gef. C 20.78 H 5.64 K 33.98 N 12.40 S 27.84

5 zersetzt sich bereits bei Raumtemp. binnen kurzem, so daß eine Debye-Scherrer-Aufnahme der reinen Substanz nicht möglich war. Durch einen geringen KNH_2 -Überschuß bei der Darstellung erhält man ein stabilisiertes Produkt, von dem sich ein Debyeogramm anfertigen ließ. Der KNH_2 -Gehalt kann so niedrig gehalten werden, daß im Debyeogramm keine KNH_2 -Interferenzen auftauchen (etwa 3–5% KNH_2), jedoch muß mit einer geringfügigen Änderung der Gitterkonstante gerechnet werden.



Abbild. 2. Strichdiagramme von Debye-Scherrer-Aufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung) der Salze **2** und **5**

Zersetzung von 5: Aus 1.09 g *Diäthylsulfimidiumsulfat* und 0.78 g KNH_2 wie oben frisch hergestelltes **5** wurde bei 50° zersetzt. Der entstehende *Stickstoff* wurde über H_2SO_4 aufgefangen: 58 ccm bei $19^\circ/749$ Torr, reduziert auf Normalbedingungen: 52 ccm. Das entspricht 0.656 Mol N_2 /Mol Sulfimidiumsulfat bzw. 0.328 Mol N_2 /Mol Sulfenamid. Das feste Zersetzungsprodukt wurde röntgenographisch als *Kalium-äthylmercaptid* identifiziert.

Reaktion von 5 mit KNH_2 bei 100° in fl. NH_3 : Aus 1.34 g KNH_2 und 1.78 g *Sulfimidiumsulfat* hergestelltes, mit 10% KNH_2 stabilisiertes **5** wurde mit weiteren 1.20 g KNH_2 in 10 ccm fl. NH_3 10 Stdn. im Autoklaven auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten des Autoklaven wurde entstandenes N_2 über H_2SO_4 aufgefangen: 97 ccm bei $21^\circ/755$ Torr, reduziert auf Normalbedingungen: 87 ccm, entsprechend 0.336 Mol N_2 /Mol **5**. Anschließend wurden NH_3 und *Äthylamin* abgedampft, in *Salzsäure* gelöst und die salzsaure Lösung zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand extrahierte absol. Äthanol 0.911 g (97%) *Äthylammoniumchlorid*, Schmp. 104° . Das feste Reaktionsprodukt wurde nach Auswaschen mit fl. NH_3 röntgenographisch als K_2S identifiziert.

Reaktion von Kalium-äthylmercaptid mit KNH_2 : Im Autoklaven wurden 0.272 g *Äthylmercaptan* und 0.293 g KNH_2 (Molverhältnis 1 : 1.2) mit 10 ccm fl. NH_3 24 Stdn. auf 100° erwärmt. *Äthylamin* wurde wie oben als *Hydrochlorid* isoliert. Das feste Reaktionsprodukt war ein Gemisch von K_2S und überschüss. KNH_2 , das durch Herauslösen des KNH_2 mit fl. NH_3 in seine Komponenten zerlegt wurde.

[123/71]