

Reaktionen von silylierten Amidoschwefelsäuren und Sulfonamiden mit Schwefelchloriden¹⁾

Rolf Appel* und Mathias Montenarh*)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 12. Mai 1977

Die monosilylierten Sulfamide **1** reagieren mit Schwefeldichlorid über die isolierbare Stufe der Diaminosulfane **2** zu den Sulfamiden **3** und den Schwefeldiimiden **4**. Bei der Reaktion von Thionylchlorid mit **1** können als Zersetzungsprodukte der angestrebten Thionylamide **5** nur die Sulfamide **3** und *N*-Sulfinylamide **6** isoliert werden. Die disilylierten Sulfamide **7** setzen sich mit Dischwefeldichlorid in Anwesenheit von Schwefel zu Heptaschwefelimid-Derivaten **8** um, während disilyliertes Benzolsulfonamid bei der analogen Umsetzung überwiegend das Hexaschwefeldiimid-Derivat **9** liefert.

Reaction of Silylated Amidosulfonic Acids and Sulfonamides with Sulfur Chlorides¹⁾

Monosilylated sulfamides **1** react with sulfur dichloride *via* the sulfur diamides **2**, which may be isolated, to give the sulfamides **3** and sulfur diimides **4**. The reaction of **1** with thionyl chloride only yields the decomposition products of the desired thionyl amides **5**, the sulfamides **3** and the *N*-sulfinylamides **6**. Interaction of disilylated sulfamides **7** with disulfur dichloride in the presence of sulfur leads to heptasulfurimides **8**, whereas under these conditions disilylated benzene-sulfonamide mainly gives the hexasulfur diimide **9**.

Vorausgegangene Untersuchungen hatten ergeben, daß sich Element-Stickstoff-Bindungen leicht durch Kondensation von Elementhalogeniden mit silylierten Sulfamiden gewinnen lassen^{2–6)}, da die gebildeten Verbindungen durch den Sulfamoylrest eine Stabilisierung erfahren. Wir versprachen uns daher von der Reaktion der monosilylierten Sulfamide **1a, b** mit Schwefeldichlorid die Bildung stabiler *N, N'*-Sulfonyldiaminosulfane.

Erwartungsgemäß sind die nach Gl. (1) erhältlichen Verbindungen **2a, b** im Gegensatz zu den in der Literatur vereinzelt beschriebenen Diaminosulfanen^{7–9)} bei Raumtemperatur stabile kristalline Verbindungen, die sich erst beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt zersetzen.

*) Jetzige Anschrift: Abt. Biochemie II, Universität Ulm, Oberer Eselsberg M 23, 7900 Ulm.

¹⁾ 82. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 81. Mitteil.: *I. Ruppert* und *R. Appel*, Chem. Ber. **111**, 751 (1978), vorstehend.

²⁾ *R. Appel* und *M. Montenarh*, Chem. Ber. **108**, 1442 (1975).

³⁾ *R. Appel* und *M. Montenarh*, Chem. Ber. **108**, 2340 (1975).

⁴⁾ *R. Appel* und *M. Montenarh*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 993 (1976).

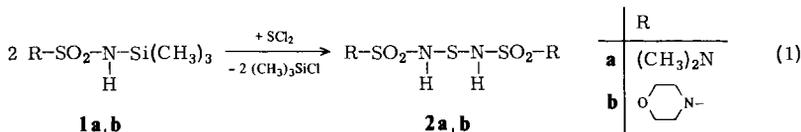
⁵⁾ *M. Montenarh* und *R. Appel*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 902 (1976).

⁶⁾ *R. Appel* und *M. Montenarh*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 108 (1977).

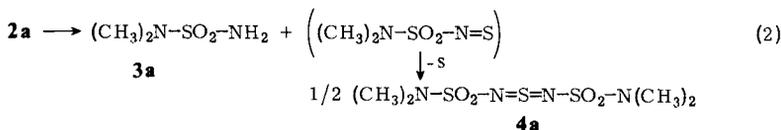
⁷⁾ *R. Mayer*, *E. Oestreich* und *S. Bleisch*, Z. Chem. **16**, 437 (1976).

⁸⁾ *P. Taus*, Angew. Chem. **78**, 1057 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 1048 (1966).

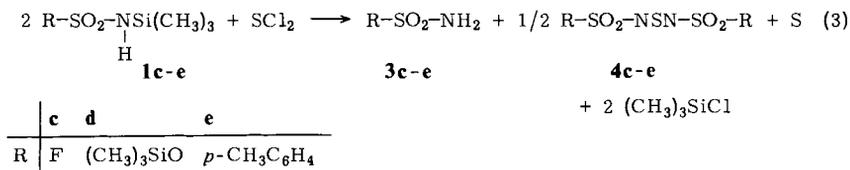
⁹⁾ *F. A. Daris* und *E. B. Skibo*, J. Org. Chem. **41**, 1333 (1976).



Allerdings reagieren **1a** und SCl_2 nicht quantitativ zu **2a**. Nebenher entstehen noch Sulfamid **3a**, Schwefeldiimid **4a** und Schwefel. Wir führen diesen Befund darauf zurück, daß primär gebildetes Diaminosulfan **2a** unter Protonenwanderung und Spaltung an der N-S-Bindung in **3a** und *N*-Thio-*N'*,*N'*-dialkylsulfamid zerfällt, das sich unter Eliminierung von Schwefel zum Schwefeldiimid zusammenlagert.



Bei Versuchen, weitere stabile Diaminosulfane durch Umsetzung der silylierten Amidosulfonylverbindungen **1c-e** mit Schwefeldichlorid zu erhalten, wurde lediglich Zersetzung zu den Amidoschwefelsäure-Derivaten **3c-e** und den Schwefeldiimiden **4c-e** beobachtet.



3c und **4c** können wegen der eng beieinanderliegenden Siedepunkte destillativ nicht getrennt werden. Sie wurden ^{19}F -NMR- und massenspektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Proben nachgewiesen¹⁰⁾. **4d**, dessen Synthese bereits früher mehrmals versucht wurde¹¹⁾, konnte nicht isoliert werden. Bei der Aufarbeitung trat Zersetzung zu silylierter Schwefelsäure und einem nicht identifizierbaren roten Öl ein, das beim Destillieren unter heftiger Gasabspaltung verkohlte.

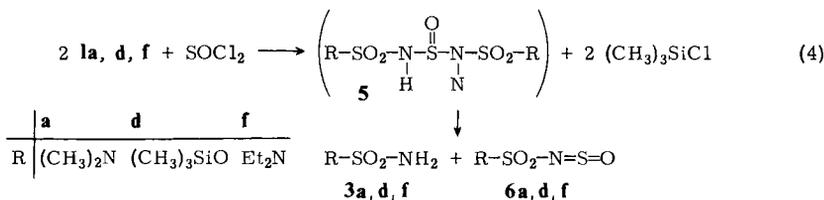
Anstelle von Schwefeldichlorid haben wir ebenfalls Dischwefeldichlorid mit **1a, b** umgesetzt und dabei anstatt des erhofften Diaminodisulfans nur **2a, b** neben Schwefel isolieren können.

Erfolglos blieb auch die Synthese der bislang unbekanntem symmetrisch disubstituierten Thionylamide **5** aus monosilylierten Sulfamiden **1a, d, f** und Thionylchlorid. Als Reaktionsprodukte konnten lediglich die Sulfamide **3a, d, f** und die Sulfinylamide **6a, d, f** isoliert werden. Vermutlich zerfällt das primär gebildete Thionylamid wiederum unter Protonenwanderung und Spaltung der N-S-Bindung. Im Gegensatz zu den *N*-Thiosulfamiden sind die *N*-Sulfinylamide jedoch stabil³⁾. Die Annahme der instabilen Thionylamide als Zwischenverbindungen wird noch dadurch bekräftigt, daß die Sulf-

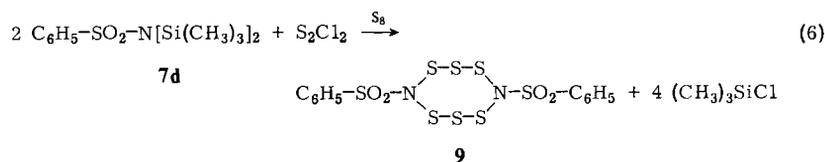
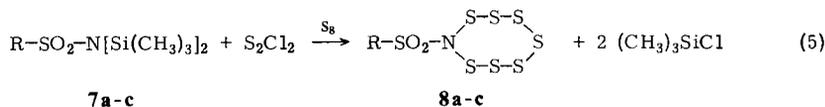
¹⁰⁾ H. W. Roesky und D. P. Babb, *Angew. Chem.* **81**, 494 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 510 (1969).

¹¹⁾ M. Montenarh, Dissertation, Univ. Bonn 1976.

amide **3** bei Raumtemperatur nicht mit Thionylchlorid zu den entsprechenden Sulfinylamiden reagieren¹¹⁾. 2 mol **3d** lagern sich sofort zu Amidosulfonsäure und disilylierter Amidosulfonsäure **1d** um³⁾.



Bei der Umsetzung der disilylierten Sulfamide **7a–c** mit Dischwefeldichlorid erhält man in geringer Ausbeute die Heptaschwefelimid-Derivate **8a–c**, da nebenher noch nicht aufgeklärte SN-Verbindungen entstehen. Durch Schwefelzusatz ließ sich die Produktverteilung zugunsten von **8a–c** verschieben.



8a–c sind farblose kristalline Verbindungen, in deren IR-Spektrum man die SO₂-Schwingungen im Gebiet von 1360–1378 bzw. 1152–1165 cm⁻¹ findet; eine starke Bande bei 778–800 cm⁻¹ schreiben wir der S₇N-Einheit zu. Wie gesondert ausgeführte Experimente ergaben, können **8a–c** nicht durch Halosilankondensation aus Sulfamoylhalogeniden mit *N*-(Trimethylsilyl)heptaschwefelimid gewonnen werden.

Bei der ebenfalls in Gegenwart von überschüssigem Schwefel vorgenommenen Umsetzung des disilylierten Benzolsulfamids **7d** mit Dischwefeldichlorid konnte hingegen nur das Hexaschwefeldiimid-Derivat **9** in mäßiger Ausbeute isoliert werden (Gl. (6)).

Ob neben dem Derivat der angenommenen 1,5-Struktur auch 1,3- oder 1,4-Isomere des Hexaschwefeldiimids vorliegen, wurde nicht näher untersucht. Massenspektroskopische Untersuchungen der Reaktionsprodukte gaben Hinweise, daß bei der Reaktion auch geringe Mengen an Heptaschwefelimid-Derivat entstehen.

Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen führten die Laboratorien I. Beetz und E. Pascher durch. Die nicht korrigierten Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in verschlossenen Kapillaren bestimmt. Die analytischen Aufnahmebedingungen sind früheren Veröffentlichungen^{1, 3, 5)} zu entnehmen.

Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet, die Apparaturen mit Argon belüftet.

Ausgangsmaterialien: Mono- und disilylierte Amidoschwefelsäure-Derivate und Sulfonamide stellten wir analog zu früher mitgeteilten Vorschriften³⁾ dar. Schwefeldichlorid und *N*-(Trimethylsilyl)amidosulfonylfluorid¹²⁾ erhielten wir nach Literaturvorschriften.

Vorschrift zur Darstellung von N,N'-Bis(dialkylsulfamoyl)diaminosulfanen 2: Zu 40 mmol monosilyliertem Sulfamid **1a, b** in 120 ml absol. Ether werden 20 mmol Schwefeldichlorid oder Dischwefeldichlorid in 20 ml absol. Ether getropft. Nach Rühren über Nacht wird der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absol. Ethanol erhält man farblose nadelförmige Kristalle.

N,N'-Bis(dimethylsulfamoyl)diaminosulfan (2a): Ausb. 2.95 g (53%), Schmp. 148 °C. – IR (KBr): 3260 (NH), 1348, 1155 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = –2.80.

C₄H₁₄N₄O₄S₃ (278.4) Ber. C 17.26 H 5.07 N 20.13 Gef. C 17.34 H 5.26 N 20.11

Im Falle von **1a** wird die Mutterlauge i. Vak. eingengt, dabei noch weiteres **2a** abgetrennt und anschließend bis zur Trockne eingedampft. *N,N'*-Bis(dimethylsulfamoyl)schwefeldiimid (**4a**) wird mit wenig frischem Ether aus dem hellgelben Brei herausgewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein hellgelber Kristallbrei zurück, der i. Vak. destilliert wird, Sdp. 42 °C/0.01 Torr (Lit.³⁾ Sdp. 35 °C/0.01 Torr, Schmp. 93 °C).

Das zurückbleibende Amid **3a**¹³⁾ wurde durch Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert.

N,N'-Bis(piperidosulfonyl)diaminosulfan (**2b**): Ausb. 2.2 g (30%), Schmp. 138 °C. – IR (KBr): 3240 (NH), 1370, 1165 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = –3.3 bis –3.02; –1.75 bis –1.40.

C₁₀H₂₂N₄O₄S₃ (358.5) Ber. C 33.50 H 6.19 N 15.63 Gef. C 33.62 H 6.31 N 15.63

Umsetzung der monosilylierten Amidoschwefelsäuren 1c–e mit Schwefeldichlorid: Zu 50 mmol **1c–e** in ca. 160 ml absol. Ether läßt man unter Rühren eine Lösung von 25 mmol Schwefeldichlorid in 20 ml absol. Ether tropfen. Die Reaktionslösung färbt sich dabei intensiv orange. Die Lösung wird i. Vak. eingengt. Im Falle **1c** erhält man eine hellbraune Flüssigkeit, in der ¹⁹F-NMR-spektroskopisch **3c** und **4c** durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert wurden¹⁰⁾. Aufgrund der ähnlichen Siedepunkte kann eine Trennung nicht durchgeführt werden.

Im Falle von **1d** fällt beim Einengen sofort Amidosulfonsäure aus, Identifizierung durch Schmp. und IR-Spektrum. Beim Versuch, das mit wenig Ether abgetrennte **4d** zu destillieren, tritt heftige Zersetzung ein. Dabei kann silylierte Schwefelsäure als Zersetzungsprodukt isoliert werden.

4e kann leicht mit wenig heißem Benzol aus der Reaktionsmischung abgetrennt und durch Vergleich mit einer authent. Probe (Lit.¹⁴⁾ Schmp. 120 °C) identifiziert werden.

Reaktionen mit Thionylchlorid: Zu 50 mmol **1a, d, f** in 150 ml absol. Methylenchlorid werden 25 mmol frisch über Leinöl destilliertes Thionylchlorid getropft. Nach Rühren über Nacht ist ein feinkristalliner Niederschlag ausgefallen. Die Lösung wird langsam zur Hälfte eingengt,

¹²⁾ H. W. Roesky, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 147 (1968).

¹³⁾ S. Petersen, Chem. Ber. **83**, 551 (1950).

¹⁴⁾ W. Wucherpfennig und G. Kreße, Tetrahedron Lett. **1966**, 1671.

der Niederschlag abgetrennt und getrocknet. Er erweist sich als **3a**³⁾, Amidosulfonsäure bzw. **3f**¹⁵⁾.

Engt man die Lösung weiter ein, bleibt ein hellbrauner **6** enthaltender Kristallbrei zurück, der i. Vak. destilliert werden kann.

N,N-Dimethyl-*N'*-sulfinylsulfamid (**6a**): Sdp. 90°C/0.1 Torr (Lit.²⁾ 88°C/0.1 Torr).

N-Sulfinylamidoschwefelsäure-trimethylsilylester (**6d**): Sdp. 49–53°C/0.001 Torr (Lit.²⁾ Sdp. 45–47°C/0.001 Torr).

N,N'-Diethyl-*N'*-sulfinylsulfamid (**6f**): Ausb. 3.32 g (67%), Sdp. 95°C/0.01 Torr. – NMR (CD₃CN): $\delta = -1.23; -3.37$. – IR (CCl₄): 1380, 1158 (SO₂); 1240 cm⁻¹ (N=S=O). – MS (70 eV): *m/e* = 198 M⁺ (11%), 183 (100%), 155 (37%), 136 (60%), 56 (38%), 44 (80%).

C₄H₁₀N₂O₂S₂ (198.2) Ber. C 24.23 H 5.08 N 14.13 Gef. C 24.59 H 5.23 N 14.31

Darstellung von Schwefelimid-Derivaten 8a–c und 9: Zu 50 mmol Dischwefeldichlorid in 250 ml absol. Ether gibt man 10 g Schwefel und tropft anschließend eine Lösung von 50 mmol **7** in 50 ml absol. Ether zu. Nach 4 h Rühren wird überschüssiger Schwefel abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingengt. Der zurückbleibende Brei wird in 100 ml absol. Acetonitril 2 h digeriert, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Zur Reinigung wird 3–7 mal aus Acetonitril umkristallisiert.

N,N-Dimethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-heptathiazocin-8-sulfonamid (**8a**): Ausb. 48%, Schmp. 118°C. – IR: 1365, 1155 (SO₂), 785 cm⁻¹ (S₇N). – ¹H-NMR: $\delta = -3.00$ (s, NCH₃).

C₂H₆N₂O₂S₈ (346.6) Ber. C 6.93 H 1.74 N 8.08 Gef. C 6.66 H 1.79 N 8.14

1,2,3,4,5,6,7,8-Heptathiazocin-8-sulfonomorpholid (**8b**): Ausb. 41%, Schmp. 133°C. – IR: 1378, 1165 (SO₂), 778 cm⁻¹ (S₇N). – ¹H-NMR: $\delta = -3.92$ bis -3.71 , -3.56 bis -3.33 (m, CH₂).

C₄H₈N₂S₈O₃ (388.6) Ber. C 12.36 H 2.07 N 7.21 Gef. C 12.30 H 2.11 N 7.31

N,N-Diethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-heptathiazocin-8-sulfonamid (**8c**): Ausb. 35%, Schmp. 131–132°C. – IR: 1368, 1152 (SO₂), 788 cm⁻¹ (S₇N). – ¹H-NMR: $\delta = -1.25$ (t, CH₃), -3.40 (q, CH₂).

C₄H₁₀N₂O₂S₈ (374.6) Ber. C 12.82 H 2.69 N 7.48 Gef. C 12.93 H 2.67 N 7.45

4,8-Bis(phenylsulfonyl)-1,2,3,5,6,7,4,8-hexathiadiazocin (**9**): Ausb. 4.2 g (33%), Schmp. 162°C. – ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = -7.67$ bis -8.08 . – IR (KBr): 1360, 1163 (SO₂); 790 cm⁻¹ S₆(N)₂.

C₁₂H₁₀N₂O₄S₈ (502.7) Ber. C 28.66 H 2.00 N 5.57

Gef. C 28.80 H 2.11 N 5.52 Molmasse 502 (MS)

¹⁵⁾ A. Vandi, Th. Moeller und L. Audrieth, J. Org. Chem. **26**, 1136 (1961).