

Zur Synthese von N,N'-Dialkyl-sulfuryl-diamiden

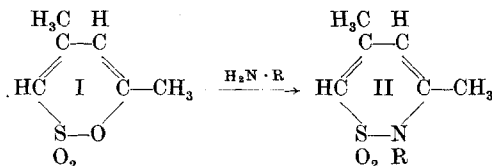
VON BURCKHARDT HELFERICH und DIETER WIEHLE¹⁾

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird eine neue Synthese für N,N'-Dialkyl-sulfuryl-diamide beschrieben.

Der Umsatz von 2,4-Dimethylbutadien-(1,3)-sulton-(1,4)²⁾ (I) mit primären Aminen führt bei Verwendung von etwa äquivalenten Mengen beider Reaktionsteilnehmer bei höheren Temperaturen in der Hauptsache zu den entsprechenden, am Stickstoff substituierten ungesättigten Sultamen (II)³⁾.



Bei Verwendung von mindestens drei Mol des Amins auf ein Mol des Sultons lassen sich, wenn es sich um ein aliphatisches primäres Amin handelt, als Hauptprodukte N,N'-dialkyl-sulfuryldiamide isolieren (III):



Diese Reaktion geht z. B. beim Kochen in Xylol vor sich. Die Ausbeuten sind zum Teil gut, bis zu etwa 70% d. Th. Da die Sulfuryl-diamide Derivate der Schwefelsäure sind, muß bei der Reaktion eine Oxydation mitspielen. Tatsächlich ist die Ausbeute auch nur gesichert, wenn ein genügend großer Kolben verwandt wird, oder wenn während der Reaktion Luft durchgeleitet wird. Feuchtigkeit beeinträchtigt die Reaktion nicht. Die fertigen Sultame (II) geben unter den gleichen Bedingungen keine Sulfuryldiamide. Wahrscheinlich tritt unter dem Einfluß unverbrauchter Base Spaltung eines Zwischenproduktes der Sultambildung oder Abspal-

¹⁾ Dissertation D. WIEHLE, Bonn 1958.

²⁾ T. MOREL u. P. E. VERKADE, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 68, 619 (1949).

³⁾ B. HELFERICH u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 1961, im Druck.

tung von SO_2 ein. Beides kann bei Einwirkung von Luftsauerstoff als Oxydationsmittel dann zu dem Sulfuryl-diamid führen.

Als weitere Produkte der Reaktion entstehen dunkle, ölige oder halb-feste Substanzen, die aus dem Butadienanteil des Ausgangs-Sultons gebildet werden.

Die Synthese von $\text{N,N}'$ -disubstituierten Disulfuryl-diamiden ist schon früher beschrieben worden, durch Reaktion von Sulfurylchlorid mit primären Aminen⁴), dann auch durch Umsatz von Sulfuryldiamid (Sulfamid) mit Aminen⁵) bei höherer Temperatur, eventuell im Autoklaven. In Fällen, in denen diese beiden Möglichkeiten nicht oder nur unvollkommen zum Ziel führen, kann die neue Methode dieser Arbeit ergänzend eintreten.

An zwei Beispielen, dem $\text{N,N}'$ -Dibenzyl-sulfuryldiamid (III, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2-$) und dem Di-Dodecylderivat (III, $\text{R} = \text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{11}-$) ist sie im experimentellen Teil beschrieben.

Beschreibung der Versuche

I. $\text{N,N}'$ -Dibenzyl-sulfuryl-diamid

4,0 g (0,025 Mol) 2,4-Dimethylbutadien-(1,3)-sulton(1—4)²) werden in 100 cm³ Xylol mit 12 g (0,11 Mol) Benzylamin unter Durchleiten von Luft 9 Stunden lang rückgekocht. Dabei beginnt schon nach etwa 45 Minuten Kristallabscheidung. Nach dem Erkalten kristallisiert das Reaktionsprodukt — zunächst noch gelblich verfärbt — im Lauf einiger Stunden vollständiger aus. Ausbeute 4,5—5 g, d. i. 65 bis 72% d. Th. Durch Umkristallisieren aus Methanol (Klärung mit Kohle) erhält man das reine $\text{N,N}'$ -Dibenzyl-sulfuryldiamid in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 181—182°⁴). Ausbeute 4,5 g, d. i. 65% d. Th. Die Substanz sublimiert leicht.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (276,4) ber.: C 60,84; H 5,84; N 10,13; S 11,58;
gef.: C 60,87; H 6,06; N 10,03; S 11,62.

Die Substanz ist leicht löslich in Dioxan und Tetrahydrofuran, mäßig in Chloroform, Aceton, Methanol, Äthanol, in der Hitze in Benzol, Xylol und p-Cymol, schwer löslich in Äther, Ligroin, Wasser und Säuren.

Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum stimmen mit einem aus Benzylamin und Sulfurylchlorid hergestellten Präparat⁴) überein.

II. $\text{N,N}'$ -Di-dodecyl-sulfuryl-diamid

4,0 g (0,025 Mol) 2,4-Dimethylbutadien-(1,3)-sulton(1—4)²) werden in 100 cm³ Xylol mit 13,80 g (0,075 Mol) Dodecylamin 6 Stunden lang rückgekocht. Die aus der erkalteten Lösung auskristallisierte Substanz wird aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute 7,2 g, d. i. 66% d. Th.

⁴) R. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. **222**, 116 (1884); A. WOHL u. F. KOCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3295 (1910); L. DENIVELLE, Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 2142 (1936).

⁵) A. M. PAQUIN Angew. Chem. **60**, 316 (1948).

$C_{24}H_{52}N_2O_2S$ (432,7) ber.: N 6,48; S 7,41;
gef.: N 6,28; S 7,41.

Schmp. der farblosen Substanz 125–126°. Sie ist leicht löslich in der Wärme in Methanol, Alkohol und Aceton, in der Hitze in Benzol, Xylol und p-Cymol, mäßig löslich in Chloroform, Äther und Essigester, unlöslich in Wasser und Säuren.

Fräulein BOFINGER danken wir für ihre eifrige Hilfe bei der Ergänzung dieser Versuche.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1961.