

Synthesen mit N,N'-disubstituierten Schwefelsäurediamiden. I

## Darstellung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide aus Sulfurylchlorid und primären Aminen<sup>1)</sup>

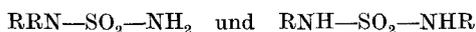
VON RUDOLF SOWADA

### Inhaltsübersicht

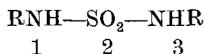
Es wird die Darstellung von 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamiden aus  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und primären Aminen in Petroläther in Gegenwart von Pyridin beschrieben; die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 70% d. Th. Eine neue Schwefelbestimmungsmethode dieser Verbindungen wird angegeben.

Das Diamid der Schwefelsäure,  $\text{NH}_2\text{—SO}_2\text{—NH}_2$ , ist unter dem Namen Sulfamid oder auch Sulfuryldiamid seit langem bekannt. Exakter (als Sulfamide werden zuweilen auch Amide von Sulfonsäuren bezeichnet) und in Übereinstimmung mit den neuesten Nomenklaturregeln ist die Bezeichnung Schwefelsäurediamid. Da dieser Name zu keinerlei Verwechslung Anlaß geben kann, wird er auch im folgenden benutzt werden.

Vom Schwefelsäurediamid sind 2 isomere Disubstitutionsprodukte zu erwarten:



Die erstere Stoffklasse nennt man N,N-disubstituierte, die letztere N,N'-disubstituierte Schwefelsäurediamide. Diese Unterscheidung ist jedoch weniger günstig (sie hat zu Verwechslung Anlaß gegeben<sup>1)</sup>) als eine Stellungskennzeichnung durch Ziffern<sup>2)</sup><sup>3)</sup>:



Die beiden Verbindungsklassen hießen dann 1,1- bzw. 1,3-disubstituierte Schwefelsäurediamide. Hier und in den folgenden Mitteilungen soll nur über die letztere Stoffklasse berichtet werden.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitt. R. SOWADA, Z. Chem. **2**, 341 (1962).

<sup>2)</sup> A. W. KIRSANOW u. JU. M. SOLOTOW, J. allg. Chem. (russ.) **28**, 343 (1958).

<sup>3)</sup> F. L. SCOTT, C. W. SCHAUMANN u. J. P. KING, J. org. Chemistry **26**, 985 (1961).

FRANCHIMONT<sup>4)</sup> stellte 1884 das 1,3-Dimethylschwefelsäurediamid als ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Methylamin in absolutem Äther in geringer Ausbeute dar. Reaktionen mit Schwefelsäurediamiden wurden bisher nur vereinzelt durchgeführt, hauptsächlich mit dem 1,3-Diphenylschwefelsäurediamid (s. die Übersichten in HOUBEN-WEYL<sup>5)</sup> und in Chemical Reviews<sup>6)</sup>).

Nachdem nun 1,3-disubstituierte Schwefelsäurediamide durch die hier beschriebene Darstellungsmethode leicht und in guter Reinheit zugänglich geworden sind, ist die Voraussetzung für eine systematische Untersuchung dieser Stoffklasse gegeben.

### 1. Darstellung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide

Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen (s. Tab. 1) wurden nach folgenden Methoden dargestellt:

#### a) Umsetzung von primären Aminen mit Sulfurylchlorid

Nach dieser Methode stellte FRANCHIMONT 1884 erstmalig das 1,3-Dimethylschwefelsäurediamid in geringer Ausbeute dar. Umgesetzt wurden bisher in präparativem Ausmaß nur substituierte Aniline (s. Tab. 1).

#### b) Umsetzung von primären Aminen mit Chloroschwefelsäureestern

Chloroschwefelsäurephenylester liefert mit primären aliphatischen Aminen in der Kälte Schwefelsäurediamide<sup>7)</sup>.

#### c) Umsetzung von primären Aminen mit Schwefelsäurediamid

Die Aminogruppen im Schwefelsäurediamid lassen sich durch aliphatisch, cycloaliphatisch und aromatisch substituierte Aminogruppen austauschen, wobei je nach Art des angewandten Amins und der gewählten Reaktionsbedingungen entweder eine oder beide Aminogruppen ausgetauscht werden<sup>8)9)10)</sup>. Diese Methode gestattet die Herstellung gemischter 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide<sup>9)</sup>.

<sup>4)</sup> A. P. N. FRANCHIMONT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 417 (1884); Chem. Zbl. **1885**, 384.

<sup>5)</sup> A. DORLARS in HOUBEN-WEYL, Meth. Organ. Chem. **XI/2**, S. 711 (1958).

<sup>6)</sup> L. F. AUDRIETH, M. SVEDA, H. H. SISLER u. M. J. BUTLER, Chem. Rev. **26**, 76 (1940).

<sup>7)</sup> L. DENIVELLE, Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 2150 (1936).

<sup>8)</sup> A. VANDI, T. MOELLER u. L. F. AUDRIETH, J. org. Chemistry **26**, 3478 (1961).

<sup>9)</sup> A. M. PAQUIN, Z. angew. Chem. **60 A**, 316 (1948).

<sup>10)</sup> DBP 869065 (1953); Chem. Zbl. **1955**, 10137.

## d) Umsetzung von primären Aminen mit Butadiensulton

Aus 2,4-Dimethylbutadien-1,3-sul-ton-1,4 und primären aliphatischen Aminen in siedendem Xylol erhält man 1,3-Dialkylschwefelsäurediamide<sup>16)</sup>. Butansul-ton-1,4 ist nicht mehr in der Lage, als SO<sub>2</sub>-Überträger zu dienen<sup>17)</sup>.

Tabelle 1  
1,3-Disubstituierte Schwefelsäurediamide RNH—SO<sub>2</sub>—NHR<sub>1</sub>

R	R <sub>1</sub>	Methode	Ausbeute	Schmp. °C	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	a); b)	—	78	Prismen <sup>4)7)</sup>
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	a)	—	100,5	— <sup>11)</sup>
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c)	77%	100–101	— <sup>9)</sup>
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	d)	66%	125–126	— <sup>16)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c)	79%	153–154	Blättchen <sup>9)10)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	d); b)	65%; —	181–182	Blättchen <sup>16)7)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a); c)	60%; 84%	112	Nadeln <sup>12)9)10)</sup>
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a)	55%	96–97	Nadeln <sup>12)</sup>
3-CF <sub>3</sub> -4-ClC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub> -4-ClC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	a)	—	117–118,5	— <sup>14)</sup>
3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a)	34%	156–158	— <sup>15)</sup>
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a)	68%	120–121	— <sup>15)</sup>
2,3,4-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	2,3,4-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	a)	—	146–148	— <sup>14)</sup>
2,4,5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	2,4,5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	a)	—	158–160	— <sup>14)13)</sup>
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	—	124–125	Tafeln <sup>12)</sup>
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,4-Br <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	—	—	143	Pyramiden <sup>12)</sup>
4-CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a)	83%	232–234	— <sup>15)</sup>
4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	69%	175 (Zers.)	— <sup>15)</sup>
3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a)	63%	205	— <sup>15)</sup>
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a)	56%	195–197 (Zers.)	— <sup>15)</sup>
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	—	—	183	Prismen <sup>12)</sup>
3-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a)	95%	165–170	— <sup>15)</sup>
4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a)	66%	168–170	— <sup>15)</sup>
Xanthyl	Xanthyl	c)	—	182–184	— <sup>18)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	c); a)	85%; —	104–105	— <sup>19)</sup>

<sup>11)</sup> M. GOEHRING u. H. K. A. ZAHN, Chem. Ber. **89**, 179 (1956); M. GOEHRING: Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, Berlin 1957, S. 87.

<sup>12)</sup> A. WOHL u. F. KOCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3295 (1910).

<sup>13)</sup> Schweiz. P. 346724 (1960); Chem. Abstr. **54**, 25544 (1960).

<sup>14)</sup> DAS 1048736 (1959); Chem. Zbl. **1959**, 16512.

<sup>15)</sup> E. W. PARNELL, J. chem. Soc. (London) **1960**, 4366.

<sup>16)</sup> B. HELFERICH u. D. WIEHLE, J. prakt. Chem. (4) **14**, 177 (1961).

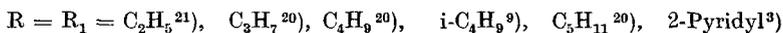
<sup>17)</sup> B. HELFERICH u. V. BÖLLERT, Liebigs Ann. Chem. **647**, 37 (1961).

<sup>18)</sup> F. C. WOOD, Nature (London) **136**, 837 (1935).

<sup>19)</sup> M. BECKE-GOEHRING u. G. WUNSCH, Liebigs Ann. Chem. **618**, 43 (1958).

Diese Tabelle enthält die in der Literatur charakterisierten 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamide. Acylierte Amide ( $R = R'CO$ ) sind nicht in die Tabelle aufgenommen worden.

Folgende 1,3-disubstituierte Schwefelsäurediamide sind in der Literatur genannt ohne Angabe der Herstellung und des Schmelzpunktes:



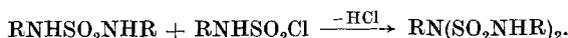
Wie aus der Tab. 1 hervorgeht, ist die Methode a) nur beim Methylamin und den substituierten Anilinen (hier in präparativem Ausmaß) angewandt worden. Man war der Meinung, daß Schwefelsäurediamide der allgemeinen Formel  $RNH-SO_2-NHR$ , wobei R einen höheren aliphatischen Rest symbolisiert, nicht durch Umsetzung von primären aliphatischen Aminen mit Sulfurylchlorid darzustellen wären, da das für diese Reaktion notwendige Zwischenprodukt  $RNH-SO_2Cl$  „anscheinend nicht unter den Reaktionsprodukten“ sei<sup>20)21)</sup>.

Es wurde jedoch gefunden, daß auch primäre aliphatische Amine unter geeigneten Versuchsbedingungen 1,3-disubstituierte Schwefelsäurediamide zu bilden vermögen. Diese Umsetzung mit primären aliphatischen Aminen geht sehr heftig vor sich, so daß man in der Kälte ( $-20^\circ C$  bis  $-10^\circ C$ ) und in Gegenwart von Verdünnungsmitteln arbeiten muß. Am besten hat sich Petroläther (Sdp.  $30-50^\circ C$ ) als Verdünnungsmittel bewährt.

Als Zwischenprodukt bildet sich bei dieser Umsetzung ein Alkylamidoschwefelsäurechlorid:



das jedoch auch mit 1,3-Dialkylschwefelsäurediamid unter Bildung von Alkylimidobisschwefelsäure-diamiden reagiert (vgl. Lit.<sup>22)</sup>):



Diese Nebenreaktion kann man zwar durch überschüssiges Amin und Arbeiten mit Verdünnungsmitteln zurückdrängen, sie läßt sich jedoch nicht völlig unterbinden. Reine Schwefelsäurediamide erhält man daher nur, wenn das Reaktionsprodukt nach der Isolierung mit alkoholischer Salzsäure unter Rückfluß 1 bis 2 Stunden gekocht wird<sup>1)</sup>. Die Imidobisschwefelsäure-diamide sind im Gegensatz zu den Schwefelsäurediamiden sehr empfindlich gegen Hydrolyse in saurem Medium<sup>23)24)25)</sup>, wobei aus 1 Mol Imidobisschwefel-

<sup>20)</sup> A. VANDI, T. MOELLER u. L. F. AUDRIETH, J. org. Chemistry **26**, 1136 (1961).

<sup>21)</sup> DAS 1121060 (1962); Chem. Zbl. **1962**, 14323.

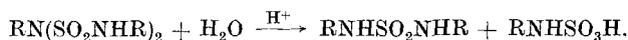
<sup>22)</sup> DBP 947554 (1956); Chem. Zbl. **1957**, 5416.

<sup>23)</sup> A. W. KIRSANOW u. JU. M. SOLOTOW, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 151 (1952).

<sup>24)</sup> A. W. KIRSANOW u. JU. M. SOLOTOW, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 2038 (1952).

<sup>25)</sup> A. W. KIRSANOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **75**, 426 (1950); Chem. Zbl. **1951 I**, 3168.

säure-diamid 1 Mol Schwefelsäurediamid und 1 Mol Amidoschwefelsäure entstehen:



Ein Teil des eingesetzten Sulfurylchlorids geht also im Aufarbeitungsprozeß als wasserlösliche Alkylamidoschwefelsäure verloren, so daß selbst unter günstigsten Bedingungen keine quantitative Ausbeute zu erwarten ist.

Einen Teil des überschüssigen Amins<sup>1)</sup> kann man durch Pyridin ersetzen. Man kommt dann mit 1 Mol Amin auf 0,4 Mol  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  aus. Dies ist von erheblichem Vorteil bei weniger leicht zugänglichen Aminen. Wenn man saubere Reagenzien benutzt, erhält man die gesuchten 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamide nach dem Kochen mit alkoholischer Salzsäure unter Rückfluß als weiße Substanzen von großer Reinheit in einer Ausbeute von 45–70% der Theorie. Lediglich beim 1,3-Diisopropylschwefelsäurediamid sinkt die Ausbeute auf 25–26% d. Th. ab, was aber auf die relativ große Wasserlöslichkeit dieser Verbindung verglichen mit den höheren Homologen zurückzuführen ist.

Es ist aber nicht ratsam, das Verhältnis von 1 Mol Amin auf 0,4 Mol  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  weiter zu reduzieren, etwa auf 0,8 Mol Amin auf 0,4 Mol  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Dies führt zu einer erheblichen Ausbeuteminderung (vgl. die Umsetzung von sec-Butylamin mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  im experimentellen Teil), da ein Teil des gebildeten Alkylamidoschwefelsäurechlorids nicht mehr zum Schwefelsäurediamid umgesetzt wird und daher während des Aufarbeitungsprozesses als wasserlösliche Alkylamidoschwefelsäure verloren geht.

Umgesetzt wurden folgende Amine: n-Propylamin, i-Propylamin, n-Butylamin, i-Butylamin, sec-Butylamin und Cyclohexylamin. Mit Anilin wurde kein befriedigendes Ergebnis erhalten, da starke Oxydation des Anilins eintrat.

Tabelle 2  
1,3-Disubstituierte Schwefelsäurediamide  
 $\text{RNH}-\text{SO}_2-\text{NHR}$  aus Amin und Sulfurylchlorid

R	Ausbeute	Schmp. °C	
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	47–52%	119	Blättchen
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	25–26%	101,5	Nadeln
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	57%	126,5	Blättchen <sup>1)</sup>
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	61–69%	104,5	Blättchen
sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	29%	69,5	Nadeln
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	50–53%	153–154	Blättchen <sup>9)10)</sup>

Alle hier genannten Substanzen wurden zum erstenmal durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit dem entsprechenden primären Amin dargestellt.

## 2. Eigenschaften 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide

Die dargestellten Schwefelsäurediamide stellen farblose Substanzen mit charakteristischen Schmelzpunkten dar. Verbindungen mit verzweigter Struktur neigen zur Sublimation: 1,3-Diisopropylschwefelsäurediamid sublimiert bei etwa 85 °C.

Die Diamide besitzen einen schwachen Eigengeruch. 1,3-Di-n-butyl-, 1,3-Di-n-propyl- und besonders 1,3-Di-sec-butylschwefelsäurediamid zeichnen sich im Gegensatz zu den fade schmeckenden Isobutyl- und Isopropylverbindungen durch einen deutlich bitteren Geschmack aus.

1,3-Disubstituierte Schwefelsäurediamide lösen sich gut in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, weniger leicht in Benzol, kaum jedoch in Ligroin und Petroläther. Die Löslichkeit in Wasser ist stark abhängig von der Art des Substituenten; sie steigt erheblich mit steigender Temperatur an. Während die Diisopropylverbindung noch relativ gut löslich ist, ist das Di-n-propylamid in kaltem Wasser schon schwer löslich. Noch weniger lösen sich die Butylamide; 1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid ist sogar in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich.

Die Schmelzpunkte der Schwefelsäurediamide isomerer Amine unterscheiden sich deutlich voneinander:

1,3-Di-n-butylschwefelsäurediamid, Schmp. 126,5 °C,

1,3-Di-i-butylschwefelsäurediamid, Schmp. 104,5 °C,

1,3-Di-sec-butylschwefelsäurediamid, Schmp. 69,5 °C.

Die gute Kristallisationstendenz der Schwefelsäurediamide ist auf die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Auf Grund der starken Wasserstoffbrückenbindungen ist eine bevorzugte N—H . . . O-Bindung<sup>26)</sup><sup>27)</sup><sup>28)</sup> neben einer N—H . . . N-Bindung anzunehmen. Ersetzt man die beiden Wasserstoffatome in 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamiden durch aliphatische Reste, so wird die Wasserstoffbrückenbindung beseitigt, und es resultieren leicht destillierbare Flüssigkeiten:

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH—SO}_2\text{—NH—}n\text{-C}_4\text{H}_9$  Blättchen, Schmp. 126,5 °C; zersetzt sich beim Erhitzen.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N—SO}_2\text{—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  farbloses Öl, Sdp. 249–251 °C<sup>29)</sup>, Sdp.<sub>2</sub> 92 °C.

Diese beiden isomeren Schwefelsäurediamide unterscheiden sich also stark in ihren physikalischen Eigenschaften.

<sup>26)</sup> S. TAKAGI, R. SHINTANI, H. CHIHARA u. S. SEKI, Chem. Zbl. **1961**, 11275.

<sup>27)</sup> F. NERDEL, H. GOETZ u. E. FABIENKE, Liebigs Ann. Chem. **643**, 6 (1961).

<sup>28)</sup> A. N. HAMBLY, Rev. pure appl. Chem. (Melbourne) **11**, 212, 230 (1961).

<sup>29)</sup> R. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. **222**, 135 (1884).

Die Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Aminen ist zur Charakterisierung dieser Amine geeignet, da tertiäre Amine nicht mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  reagieren<sup>5)</sup>, sekundäre Amine leicht destillierbare Flüssigkeiten und primäre Amine gut kristallisierende Festkörper mit charakteristischen Schmelzpunkten liefern. Besonders zur Charakterisierung der höheren aliphatischen Amine bietet sich diese Reaktion aus folgenden Gründen an:

a) 1,3-Disubstituierte Schwefelsäurediamide zeichnen sich durch eine gute Kristallisationstendenz und charakteristische Schmelzpunkte aus.

b) Isomere Amine liefern Derivate mit deutlich verschiedenen Schmelzpunkten; mitunter unterscheiden sie sich auch in der Kristallform:

n-Propylderivat Blättchen, Schmp. 119°C  
i-Propylderivat Nadeln, Schmp. 101,5°C.

c) Die sehr große Hydrolysebeständigkeit der Derivate gestattet eine extreme Reinigung.

d) Zur Unterscheidung von Derivaten mit ähnlichem Schmelzpunkt kann die leicht auszuführende Schwefelanalyse (s. u.) herangezogen werden.

Es ist hierbei allerdings zu beachten, daß die Umsetzung unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt werden muß. Die Umsetzung verläuft bei den aliphatischen und cycloaliphatischen Aminen glatt und mit guten Ausbeuten, bei den aromatischen Aminen, besonders den leicht oxydablen, bereitet die Umsetzung Schwierigkeiten.

Die Amine sind aus ihren Derivaten nicht wieder regenerierbar.

Die dargestellten 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamide sind im allgemeinen gegen wäßrige Alkalien beständig. Sie besitzen eine kaum nachweisbare Acidität am Stickstoff: das Natriumsalz des 1,3-Di-n-butylschwefelsäurediamids erhält man nur beim Kochen des Amids mit metallischem Natrium in Toluol.

Die Amide werden durch konzentrierte Salzsäure in der Wärme nur langsam abgebaut. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und besonders mit konzentrierter Salpetersäure beobachtet man schnelle Hydrolyse. Dabei erfolgt wahrscheinlich primär eine Substitution des Wasserstoffs am Stickstoff durch einen  $\text{SO}_3\text{H}$ - bzw.  $\text{NO}$ - oder  $\text{NO}_2$ -Rest. Bei der Umsetzung mit konzentrierter Salpetersäure tritt noch eine andere Reaktion während der Hydrolyse auf, denn man beobachtet nach kurzem Erwärmen ein heftiges Aufschäumen; dabei entweicht ein farbloses Gas, wahrscheinlich  $\text{N}_2\text{O}$ . (Über den Mechanismus dieser Reaktion soll zu gegebener Zeit ausführlich berichtet werden.) Setzt man zum Reaktionsgemisch Bariumchlorid hinzu, dann beginnt sich sofort Bariumsulfat abzuscheiden, wenn das Aufschäumen beendet ist. Der Abbau der Diamide zur Schwefelsäure mittels konzentrierter Salpetersäure ist innerhalb von 10 bis 30 Minuten beendet.

Auf dieser Basis wurde eine Schwefelanalysenmethode ausgearbeitet, welche recht einfach ist und brauchbare Werte liefert.

Die beiden Wasserstoffatome der 1,3-disubstituierten Schwefelsäureamide sind vielen Umsetzungen zugänglich; sie reagieren z. B. leicht mit Hypochlorit, Stickoxyden, Chloroschwefelsäurederivaten, Formaldehyd und weiteren Reagenzien. In den folgenden Mitteilungen wird hierüber ausführlich zu berichten sein.

### Experimenteller Teil

Die benutzten Amine wurden über festem Ätzkali getrocknet und anschließend über Ätzkaliplättchen destilliert. Sekundärbutylamin wurde durch Reduktion von Methyläthylketoxim mittels Natrium und Alkohol hergestellt<sup>30)</sup>. Alle Umsetzungen mit Sulfurylchlorid erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit.

Alle Schmelzpunktsbestimmungen sind auf dem KOFLER-Schmelzpunktsapparat ausgeführt worden. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Man macht bei den 1,3-disubstituierten Schwefelsäureamiden mitunter die Feststellung, daß das Rohprodukt höher schmilzt als die reine Substanz; z. B. 1,3-Diisopropyl-schwefelsäureamid: Rohprodukt Schmp. 102–103°C, nach Umkristallisieren aus Wasser/Alkohol Schmp. 101–102°C, sublimiert Schmp. 101,5°C.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1,3-disubstituierten Schwefelsäureamiden

Zu einem Gemisch von 300 ml Petroläther (Sdp. 30–50°C), 64 ml Pyridin (0,8 Mol) und 1 Mol Amin tropft man bei –20°C langsam unter Rühren eine Lösung von 32 ml SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,4 Mol) in 100 ml Petroläther zu. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde ohne Kältebad weitergerührt und anschließend der Petroläther auf dem Wasserbad weitgehend abdestilliert. Zum Rückstand gibt man unter Rühren eine Lösung von 90 ml konzentrierter Salzsäure in 500 ml Wasser und saugt nach dem Kühlen mit Eiswasser das schwerlösliche rohe Schwefelsäureamid scharf ab. Dieses wird mit alkoholischer Salzsäure (s. u.) 1 bis 1,5 Stunden am Rückfluß gekocht, dann in 600 ml kaltes Wasser (beim Diisopropylderivat nur 500 ml Wasser) unter Rühren hineinfiltrierte. Das Gemisch kühlt man mit Eiswasser, saugt scharf ab, wäscht mit kaltem Wasser neutral und trocknet das weiße Schwefelsäureamid im Trockenschrank.

Diese Schwefelsäureamide sind hinreichend rein für Synthesen.

#### 1,3-Di-n-propyl-schwefelsäureamid

Aus 59 g n-Propylamin 38,0 bis 34,08 = 52,7 bis 47,2% d. Th., Schmp. 117°C bis 118°C; alkoholische Salzsäure 100 ml 96proz. Äthylalkohol, 50 ml Wasser und 50 ml konzentrierte Salzsäure

Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1:2 Volumina) glimmerartige Blättchen vom Schmp. 119°C.

C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	(180,276)	ber.:	C = 39,97%	gef.:	C = 40,47%
			H = 8,95%		H = 8,78%
			N = 15,54%		N = 15,58%
			S = 17,78%		S = 17,90%

<sup>30)</sup> C. S. MARVEL u. W. A. NOYES, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2276 (1920).

## 1,3-Di-i-propyl-schwefelsäurediamid

Aus 59 g Isopropylamin 18,3 bis 19,0 g = 25,4% bis 26,4% d. Th., Nadeln, Schmp. 102 bis 103 °C; alkoholische Salzsäure: 100 ml Äthanol, 50 ml Wasser und 50 ml konzentrierte Salzsäure.

Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1:2 Vol.) lange Nadeln vom Schmp. 101 bis 102 °C; sublimiert bei etwa 85 °C: Nadeln vom Schmp. 101,5 °C.

$C_6H_{16}N_2O_2S$	(180,276)	ber.: C = 39,97%	gef.: C = 40,54%
		H = 8,95%	H = 9,12%
		N = 15,54%	N = 15,58%
		S = 17,78%	S = 18,05%

1,3-Di-n-butyl-schwefelsäurediamid<sup>1)</sup>

Aus 73 g n-Butylamin 47,5 g Amid = 57,1% d. Th., Schmp. 126 °C; alkoholische Salzsäure: 200 ml Äthanol, 100 ml Wasser und 100 ml konzentrierte Salzsäure.

Nach Uml. stallisieren aus Äthanol/Wasser (1:1) glimmerartige Blättchen vom Schmelzpunkt 126,5 °C.

## 1,3-Di-i-butyl-schwefelsäurediamid

Aus 73 g i-Butylamin 57,5 bis 51,0 g = 69,1 bis 61,3% d. Th., Schmp. 102 bis 103 °C; alkoholische Salzsäure: 200 ml Äthanol, 100 ml Wasser und 100 ml konzentrierte Salzsäure.

Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1:1) glimmerartige Blättchen vom Schmp. 104,5 °C.

$C_8H_{20}N_2O_2S$	(208,33)	ber.: C = 46,12%	gef.: C = 46,75%
		H = 9,68%	H = 9,72%
		N = 13,45%	N = 13,25%
		S = 15,39%	S = 15,43%

## 1,3-Di-sec-butyl-schwefelsäurediamid

Aus 54 g sec-Butylamin (0,74 Mol) und 30 ml  $SO_2Cl_2$  (0,37 Mol) nach obiger Vorschrift 22,4 g Amid = 29,1% d. Th., Schmp. 69 ° bis 70 °C; alkoholische Salzsäure; 100 ml Äthanol, 50 ml Wasser und 50 ml konzentrierte Salzsäure.

Nach Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol (1:1) Nadeln vom Schmp. 69,5 °C.

$C_8H_{20}N_2O_2S$	(208,33)	ber.: C = 46,12%	gef.: C = 46,69%
		H = 9,68%	H = 9,70%
		N = 13,45%	N = 13,51%
		S = 15,39%	S = 14,72%

1,3-Di-cyclohexyl-schwefelsäurediamid<sup>9)10)</sup>

Aus 99 g Cyclohexylamin 55,0 bis 52,3 g = 52,8 bis 50,2% d. Th., Schmp. 153 bis 154 °C (Lit. <sup>10)</sup>: 153 bis 154 °C); alkoholische Salzsäure: 400 ml Äthanol und 50 ml konzentrierte Salzsäure.

$C_{12}H_{24}N_2O_2S$	(260,406)	ber.: S = 12,32%	gef.: S = 12,10%; 12,44%
-----------------------	-----------	------------------	--------------------------

### Schwefelbestimmung 1,3-disubstituierter Schwefelsäureamide

Etwa 0,5 mMol Schwefelsäureamid werden mit 15 ml konzentrierter Salpetersäure ( $d^{20} 1,377$ , etwa 62 Gew.-%  $\text{HNO}_3$ ) und 1 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  vorsichtig erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist, und anschließend 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen spült man den Inhalt des Kolbens mit destilliertem Wasser in ein Becherglas. Das ausgefällte Bariumsulfat wird abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis mit dem Diphenylamin-Reagenz<sup>31)</sup> kein Nitrat mehr nachzuweisen ist. Das Filter wird verascht und das Bariumsulfat wie üblich schwach geglüht. Es wurden die oben genannten Schwefelwerte erhalten.

<sup>31)</sup> G. O. MÜLLER, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 2. Aufl. 1952, S. 328

Merseburg, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1962.