

Synthesen mit N,N'-disubstituierten Schwefelsäurediamiden. II¹⁾

Darstellung und Eigenschaften substituierter 1,3-Dichlorschwefelsäurediamide

Von RUDOLF SOWADA

Inhaltsübersicht

1,3-Disubstituierte Schwefelsäurediamide werden mit unterchloriger Säure in 86- bis 96proz. Ausbeute zu substituierten 1,3-Dichlorschwefelsäurediamiden umgesetzt. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindungen werden angegeben.

N-Halogenamide von Carbonsäuren und Sulfonsäuren (z. B. N-Bromsuccinimid²⁾³⁾ bzw. Chloramin T⁴⁾) sind seit langem bekannt. Vom Schwefelsäurediamid selbst kennt man lediglich eine unbeständige Monochlorverbindung der Formel $\text{NH}_2\text{—SO}_2\text{—NHCl}$ ⁵⁾. Substituierte N-Halogenamide der Schwefelsäure waren bislang völlig unbekannt.

Das Monochlorschwefelsäurediamid $\text{NH}_2\text{—SO}_2\text{—NHCl}$ wurde durch Umsetzung des Amids mit einer 6proz. wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure erhalten; es stellt Kristalle dar, welche bei 60 °C unter Zersetzung schmelzen und mit Alkalien und Ammoniak Stickstoff entwickeln⁵⁾.

Die Vermutung lag nahe, daß die Instabilität der Monochlorverbindung auf die gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoff und Chlor an ein und demselben Stickstoffatom zurückzuführen sei. Daher wurden 1,3-disubstituierte Schwefelsäurediamide in die Dichlororderivate umgewandelt: Diese neuen Verbindungen waren, wie zu erwarten war, relativ stabile, destillierbare Flüssigkeiten.

1. Darstellung substituierter 1,3-Dichlorschwefelsäurediamide

Die beiden am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatome 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide lassen sich mittels Natriumhypochloritlösung, welche man sich frisch durch Einleiten von Chlor in 8proz. Natron-

¹⁾ I. Mitt. R. SOWADA, J. prakt. Chem. [4] **20**, 310 (1963).

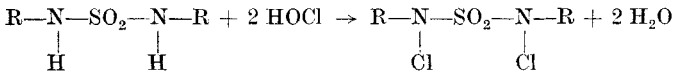
²⁾ L. HORNER u. E. H. WINKELMANN, Angew. Chem. **71**, 349 (1959).

³⁾ R. FILLER, Chem. Revs. **63**, 21 (1963).

⁴⁾ F. MUTH in HOUBEN-WEYL, Meth. organ. Chem. **IX**, 641 (1955).

⁵⁾ W. TRAUBE u. E. REUBKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1656, 1661 (1923).

lauge hergestellt⁶⁾, in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff quantitativ durch Chlor ersetzen:



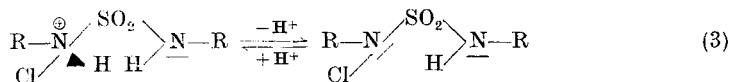
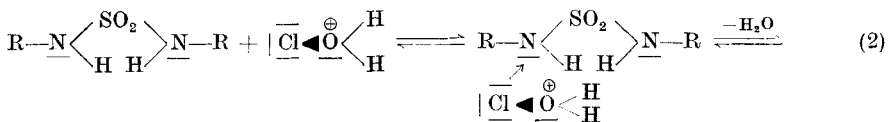
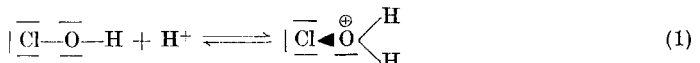
Hierbei reagiert jedoch nicht das Hypochlorit, sondern nur die freie unterchlorige Säure. Um eine angemessene Menge an freier unterchloriger Säure in der Lösung zu haben, muß man über den „Neutralpunkt“ hinaus, den man mittels einer HgCl₂-Lösung ermittelt⁶⁾, überschüssiges Chlor einleiten. Die Ausbeute an Dichlorverbindung ist innerlich gewisser Grenzen abhängig von der Menge überschüssigen Chlors. Als günstig hat sich ein Überschuß an Chlor von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den mit HgCl₂-Lösung ermittelten „Neutralpunkt“, erwiesen.

Leitet man nicht genügend Chlor ein, dann reagiert die Hypochloritlösung infolge Hydrolyse alkalisch, und das z. T. gebildete Dichlorprodukt wird in einer stark exothermen Abbaureaktion zersetzt. In diesem Falle färbt sich die Tetrachlorkohlenstofflösung intensiv gelb, und die wäßrige Phase enthält reichlich Sulfationen. Die Ausbeuten an Dichlorverbindung sinken dann auf 10 bis 20% der Theorie ab.

Werden die im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen exakt eingehalten, dann bleibt die Tetrachlorkohlenstofflösung nach Beendigung der Umsetzung farblos bis schwach gelb von gelöstem Chlor, und die wäßrige Schicht enthält keine Sulfationen. Die Ausbeuten an Dichlorverbindung betragen in diesem Fall 86 bis 96% der Theorie.

Es gelang nicht, die Reaktion nur bis zur Monochloridstufe ablaufen zu lassen. Dies dürfte daran liegen, daß die Monochlorverbindung schneller zum Dichlorderivat reagiert als das unchlorierte Schwefelsäurediamid zur Monochlorverbindung. Andererseits lassen sich das feste Schwefelsäurediamid und die feste Monochlorverbindung nur sehr schwierig trennen.

Den Mechanismus der N-Chlorierung kann man sich folgendermaßen vorstellen: Ein Molekül unterchloriger Säure nimmt ein Proton auf und überträgt ein Chlorkation auf das Schwefelsäurediamid, welches seinerseits ein Proton abspaltet:



⁶⁾ G. H. COLEMAN, J. Amer. chem. Soc. 55, 3001 (1933).

Die Reaktion zum Dichlorid erfolgt ganz analog.

Der wesentliche Schritt der Reaktion ist also nicht die direkte Substitution des am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatoms, sondern die elektrophile Addition des Chlorkations an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs zum Ammoniumion (vgl. Lit. ⁷⁾⁸⁾) und dessen Stabilisierung durch Abspaltung eines Protons und erneute Ausbildung eines einsamen Elektronenpaares am Stickstoffatom.

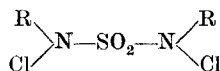
2. Eigenschaften substituierter 1,3-Dichlorschwefelsäureamide

Die untersuchten 1,3-Dialkyl-1,3-dichlorschwefelsäureamide stellen farblose, leicht destillierbare, ölige Flüssigkeiten und die Cyclohexylverbindung niedrig schmelzende Kristalle dar; sie zeichnen sich durch einen stechenden, die Schleimhäute reizenden Geruch aus. In Wasser sind diese Verbindungen unlöslich, sie lösen sich jedoch in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Äther, Aceton, Benzol oder Petroläther.

Diese Dichlorverbindungen lassen sich selbst in reinem Zustand im Dunkeln nur einige Tage unzersetzt aufbewahren. Dem Sonnenlicht ausgesetzt werden sie sehr schnell zersetzt unter intensiver Gelbfärbung und reichlicher Abspaltung von elementarem Chlor.

Tab. 1 gibt die physikalischen Eigenschaften der hergestellten 1,3-Dichlorschwefelsäureamide wieder.

Tabelle 1
Substituierte 1,3-Dichlorschwefelsäureamide



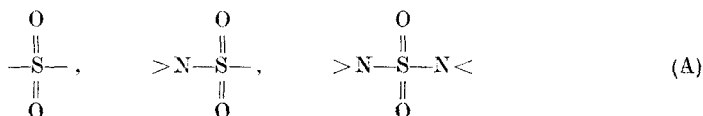
R	Sdp./mm Hg	Ausbeute	d_4^{20} g/cm ³	n_D^{20}	R_M cm ³	ΔR_M cm ³
Isopropyl	82 °C/1	93%	1,275	1,4759	55,10	25,19
Propyl	95 °C/1,5	88%	1,271	1,4765	55,35	25,44
Isobutyl	102 °C/1	86%	1,192	1,4700	64,88	25,74
Butyl	121 °C/1,7	87%	1,207	1,4750	64,69	25,55
Cyclohexyl	Blättchen, Schmp. 71—72 °C	96%	—	—	—	—

Eine Berechnung der Molrefraktion der neuen Verbindungen konnte nicht erfolgen, da Refraktionswerte für die Gruppen (A) (s. S. 131) in der Literatur nicht aufgefunden werden konnten. Zieht man von den gefundenen

⁷⁾ H. BÖHME u. W. KRAUSE, Chem. Ber. **84**, 170 (1951).

⁸⁾ R. STROH in HOUBEN-WEYL, Meth. organ. Chem. **V/3**, 641 (1962).

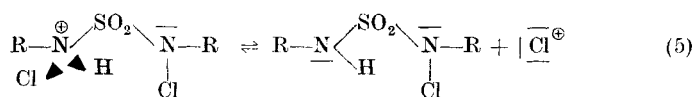
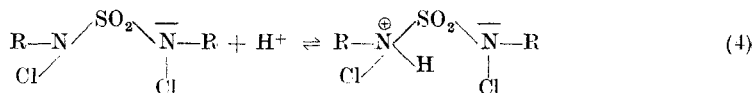
Werten der Molrefraktion die für die Kohlenwasserstoffradikale berechneten Werte ab, dann resultiert der in der Tabelle enthaltene Wert ΔR_M , der für die Gruppe $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{SO}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ maßgebend ist. Als Mittelwert erhält man aus obigen Werten $25,48 \text{ cm}^3$.



In chemischer Hinsicht stellen die N-Chlor-Schwefelsäurediamide sehr reaktionsfähige Verbindungen dar, welche mit stark nucleophilen Reagenzien in äußerst heftiger Weise unter Zerstörung des N—SO₂—N-Skelettes reagieren; in neutralem und saurem Medium dagegen bleibt bei chemischen Umsetzungen das Molekülgerüst mehr oder weniger vollständig erhalten.

Durch konzentrierte Salzsäure werden die Dichloramide schon bei Zimmertemperatur langsam in die Ausgangsamide und Chlor umgewandelt. Beim Erhitzen auf Rückflußtemperatur erfolgt die Chlorbildung mit so großer Geschwindigkeit, daß die Umsetzung innerhalb weniger Minuten beendet ist. Die Ausbeuten an Schwefelsäurediamid betragen dabei 87 bis 92% der Theorie. Mit verdünnter Salzsäure vollzieht sich bei Raumtemperatur keine, in der Hitze nur eine geringe Umsetzung.

Mit steigender Konzentration an Wasserstoffionen steigt die Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen Dichloramid und Salzsäure an, so daß folgender Reaktionsmechanismus naheliegt:

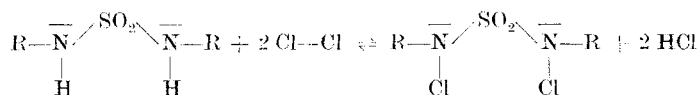


Das zweite Chloratom wird auf die gleiche Art entfernt.

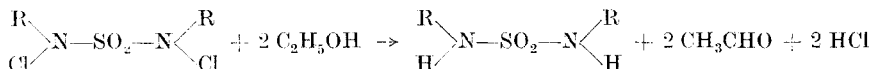
An das einsame Elektronenpaar des Chloramids lagert sich also ein Proton an unter Ausbildung eines Ammoniumions. Eine Stabilisierung dieses Ions erfolgt nun, indem ein Chlorkation abgespalten wird, welches sofort von einem Chloridion abgefangen wird unter Bildung von elementarem Chlor. Eine Stabilisierung des Ammoniumions durch Abspaltung eines Protons ist hier wenig wahrscheinlich, da bereits eine beträchtliche Wasserstoffionenkonzentration im Reaktionsmedium vorliegt.

Diese Dechlorierung zeigt eine deutliche Parallele zur sogenannten ORTON-Umlagerung, bei welcher aus N-Chloracetanilid und Salzsäure Acetylchloranilid gebildet wird⁹⁾.

Das Gleichgewicht (4) der Schwefelsäurechloramidumwandlung ist identisch mit dem Gleichgewicht (3) der Chloramidbildung. Andererseits wird deutlich, daß man die Reaktionsstufen 2 bis 5 tatsächlich als Gleichgewichte formulieren muß. Die Umwandlung der Schwefelsäurediamide in ihre N-Chlororderivate und deren Dechlorierung zu den Amidien stellen folglich reversible Vorgänge dar. Man kann daher die Gleichgewichte 1 bis 6 folgendermaßen vereinfachen:



Alle dargestellten N-Chloramide der Schwefelsäure zeigen eine stark oxydierende Wirkung, z. B. gegenüber wäßriger KJ-Lösung und gegenüber Alkoholen. Die Reaktion zwischen Äthanol und den Chloramiden verläuft stark exotherm und liefert das dechlorierte Amid in Ausbeuten zwischen 85 und 95% der Theorie sowie Acetaldehyd gemäß der Gleichung:



Daneben bildet sich noch etwas Chlor aus der Umsetzung zwischen HCl und Chloramid. Im Falle des Isopropylalkohols konnte kein Aceton, sondern nur Chloraceton nachgewiesen werden. Hier erfolgte also neben einer Dehydrierung gleichzeitig eine Chlorierung. Reine Alkohole dürfen aus diesem Grunde nicht als Lösungsmittel für die hier beschriebenen Verbindungen benutzt werden, da spontan, besonders bei den niedrig siedenden Alkoholen, eine heftige Zersetzung eintreten kann. Nimmt man wasserhaltigen Alkohol, dann erfolgt die Zersetzung der Chloramide weit langsamer. Daher kann man wasserhaltigen Äthylalkohol (z. B. 60proz. Äthylalkohol) zum Umkristallisieren von 1,3-Dicyclohexyl-1,3-dichlorschwefelsäurediamid benutzen, falls man nur in kleinen Anteilen diese Substanz umkristallisiert und unnötiges Erhitzen vermeidet.

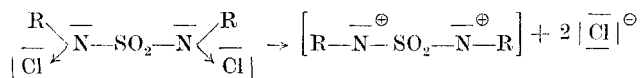
Mit schwach nucleophilen Reagenzien wie Ammoniak in wasserhaltigem Methanol erfolgt ebenfalls Austausch des Chlors in den Chloramiden gegen Wasserstoff. Wendet man stärker nucleophile Amine an, z. B. Butylamin, dann findet teilweiser Abbau des Chloramids statt; mit Cyclohexylamin erreicht man bereits vollständige Zerstörung des Molekülgerüsts. Es war daher nicht möglich, das Schwefelsäurechloramid in ein Hydrazinderivat um-

⁹⁾ E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim an der Bergstraße, 1962.

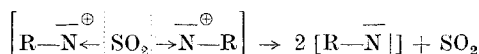
zuwandeln; dies gelang auch nicht durch Umsetzung des Chloramids mit Diäthylamin-Hydrochlorid.

Setzt man eines der dargestellten Chloramide mit stark nucleophilen Reagenzien wie äthanolischer Kaliumäthylatlösung oder alkoholischer Kalilauge bei +10 °C um, so erfolgt eine äußerst heftige Reaktion unter totaler Zerstörung des Molekülgerüsts. Nach dem Verdünnen mit Wasser bis zum Auflösen des gebildeten Niederschlags findet man nur Spuren Sulfationen, dafür jedoch große Mengen von Sulfit- und Chloridionen.

Dieses Ergebnis zeigt also, daß in Gegenwart von stark nucleophilen Reagenzien die oxydativen Eigenschaften der Schwefelsäurechloramide verschwinden. Man muß daher annehmen, daß das Chlor als Chloridion (im neutralen und im sauren Medium dagegen als Chlorkation) abgespalten wird, wobei ein instabiles Kation hinterbleibt:



Dieses instabile Zwischenprodukt wird anschließend heterolytisch gespalten, wobei das N—S-Bindungselektronenpaar beim Stickstoff verbleibt, so daß sich SO₂ und ein Nitren¹⁰) bilden müßte:



Das resultierende SO₂ bildet mit Ätzkali Kaliumsulfid und kann eindeutig nachgewiesen werden. Es ist jedoch noch nicht gelungen, das intermediäre Auftreten eines Nitrens einwandfrei nachzuweisen.

Auf Grund ihres eigenartigen Verhaltens gegenüber stark nucleophilen Reagenzien konnten die dargestellten substituierten 1,3-Dichlorschwefelsäurediamide nicht in Hydroxylaminderivate umgewandelt werden.

Substituierte 1,3-Dibromschwefelsäurediamide lassen sich durch einständiges Rühren des entsprechenden 1,3-Dichlorschwefelsäurediamids mit einer 12proz. wäßrigen KBr-Lösung oder durch Umsetzung des substituierten Schwefelsäurediamids mit unterbromiger Säure gewinnen. Da diese bisher ebenfalls unbekanntes Verbindungen jedoch weit instabiler als die entsprechenden 1,3-Dichlororderivate sind, wurden sie nicht näher untersucht.

Experimenteller Teil

Darstellung von substituierten 1,3-Dichlorschwefelsäurediamiden

In eine Lösung von 40 g NaOH (1 Mol) in 500 ml Wasser leitet man bei +5 °C gasförmiges Chlor ein, bis eine Probe derselben mit HgCl₂-Lösungen keinen Niederschlag mehr bildet⁶⁾. Anschließend wird unter gleichen Bedingungen 20 bis 30% der hierzu benötigten

¹⁰⁾ Literatur s. bei H. O. HOUSE u. W. F. BERKOWITZ, J. org. Chemistry 28, 307 (1963).

Menge weiterhin Chlor eingeleitet. Dann gibt man 150 ml Tetrachlorkohlenstoff sowie bei $+5^{\circ}\text{C}$ 0,1 Mol des substituierten Schwefelsäurediamids innerhalb von 10 bis 15 Minuten hinzu und rührt noch 1 bis 1,5 Stunden bei $+5^{\circ}\text{C}$.

Dann wird die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung abgetrennt, die wäßrige Schicht zweimal mit etwas Tetra extrahiert und der Extrakt mit gekörntem CaCl_2 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbad wird der Rückstand (außer beim 1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid) im Ölpumpen vakuum destilliert.

Bei einwandfreier Durchführung der Chlorierung ist die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung farblos bis schwach gelb von gelöstem Chlor, und die wäßrige Schicht ist frei von Sulfationen. Wird jedoch zuwenig Chlor eingeleitet, dann erfolgt während der Herstellung eine stark exotherme Abbaureaktion: In diesem Fall besitzt die Tetralösung eine intensiv gelbe Farbe (nicht von gelöstem Chlor!), und die wäßrige Phase ist stark sulfathaltig; die Ausbeuten an Dichloramiden sinken dann auf 10 bis 20% der Theorie ab.

1,3-Dicyclohexyl-1,3-dichlorschwefelsäurediamid

Aus 26,0 g 1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid¹⁾ (0,1 Mol) nach Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs (zuletzt im vollen Wasserstrahlvakuum) 30,5 bis 31,5 g = 92,7 bis 95,7% d. Th.; zähes Öl, welches zu einer weißen Kristallmasse vom Schmp. 63–66°C erstarrt. Nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol (1 : 2 Volumina) Blättchen vom Schmp. 71–72°C. (Nur in kleinen Anteilen Substanz umkristallisieren, da sonst eine stark exotherme Zersetzung eintreten kann!)

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (329,302)	ber.:	C = 43,77%;	gef.:	C = 43,95%;
		H = 6,73%;		H = 6,69%;
		Cl = 21,53%;		Cl = 21,48%;
		N = 8,51%;		N = 9,15%;
		S = 9,74%;		S = 10,10%.

1,3-Di-n-butyl-1,3-dichlorschwefelsäurediamid

Aus 20,8 g 1,3-Di-n-butylschwefelsäurediamid¹⁾ (0,1 Mol) 23,7 bis 24,2 g Öl = 85,7 bis 87,3% d. Th.; $\text{Kp}_{1,7}$ 121°C, n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 1,207 g/cm³.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (277,228)	ber.:	C = 34,66%;	gef.:	C = 34,54%;
		H = 6,55%;		H = 6,48%;
		Cl = 25,58%;		Cl = 25,45%;
		N = 10,11%;		N = 9,79%;
		S = 11,56%;		S = 11,45%.

1,3-Di-i-butyl-1,3-dichlorschwefelsäurediamid

Aus 20,8 g 1,3-Di-i-butylschwefelsäurediamid¹⁾ (0,1 Mol) 23,9 g Öl = 86,3% d. Th.; Kp_1 102°C, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 1,192 g/cm³.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (277,228)	ber.:	C = 34,66%;	gef.:	C = 34,70%;
		H = 6,55%;		H = 6,84%;
		Cl = 25,58%;		Cl = 25,25%;
		N = 10,11%;		N = 9,98%;
		S = 11,56%;		S = 11,65%.

1,3-Di-n-propyl-1,3-dichlorschwefelsäurediamid

Aus 18,0 g 1,3-Di-n-propylschwefelsäurediamid¹⁾ (0,1 Mol) 21,8 g Öl = 87,6% d. Th.;
 Kp_{-1,5} 95°C, n_D²⁰ 1,4765, d₄²⁰ 1,271 g/cm³.

$C_6H_{14}Cl_2N_2O_2S$ (249,174)	ber.:	C = 28,92%;	gef.:	C = 29,05%;
		H = 5,66%;		H = 5,68%;
		Cl = 28,46%;		Cl = 28,72%;
		N = 11,25%;		N = 11,66%;
		S = 12,87%;		S = 12,77%.

1,3-Di-i-propyl-1,3-dichlorschwefelsäurediamid

Aus 18,0 g 1,3-Di-i-propylschwefelsäurediamid¹⁾ (0,1 Mol) 23,1 g Öl = 92,7% d. Th.;
 Kp₋₁ 82°C, n_D²⁰ 1,4759, d₄²⁰ 1,275 g/cm³.

$C_6H_{14}Cl_2N_2O_2S$ (249,174)	ber.:	C = 28,92%;	gef.:	C = 29,18%;
		H = 5,66%;		H = 5,65%;
		Cl = 28,46%;		Cl = 28,69%;
		N = 11,25%;		N = 10,95%;
		S = 12,87%;		S = 12,97%.

Dechlorierung substituierter 1,3-Dichlorschwefelsäureamide

0,01 Mol des substituierten Dichloramids werden mit 25 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und 5 bis 10 Minuten unter einem gut ziehenden Abzug unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Gemisch in 200 ml kaltes Wasser gegossen, mit Eis gekühlt und das ausgefallene Amid abgesaugt, mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen und getrocknet.

1,3-Di-i-butylschwefelsäurediamid¹⁾

Aus 2,77 g 1,3-Di-i-butyl-1,3-dichlorschwefelsäurediamid 1,8 g Amid = 86,6% d. Th.;
 Schmp. 103–104°C.

1,3-Di-n-butylschwefelsäurediamid¹⁾

Aus 2,77 g 1,3-Di-n-butyl-1,3-dichlorschwefelsäurediamid 1,85 g Amid = 89,0% d. Th.;
 Schmp. 126–127°C.

1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid¹⁾

Aus 3,29 g 1,3-Dicyclohexyl-1,3-dichlorschwefelsäurediamid nach 5 Minuten Rückfluß
 2,4 g Amid = 92,3% d. Th.; Schmp. 152–153°C.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1963.