

Synthesen mit N,N'-disubstituierten Schwefelsäurediamiden. III<sup>1)2)</sup>

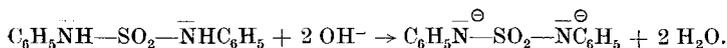
## Über die Alkylierung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide

VON RUDOLF SOWADA

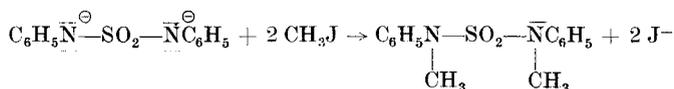
### Inhaltsübersicht

1,3-Disubstituierte Schwefelsäurediamide lassen sich in 30proz. Natronlauge mittels Dialkylsulfaten bzw. Arylsulfonsäurealkylestern in Ausbeuten bis zu 92% der Theorie alkylieren. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen werden angegeben.

Die Alkylierung von substituierten Schwefelsäurediamiden wurde bisher nur am Beispiel des 1,3-Diphenylschwefelsäurediamids von WOHL und KOCH<sup>3)</sup> untersucht. Dieses Amid bildet auf Grund des -I-Effektes der SO<sub>2</sub>-Gruppe sowie des Phenylrestes schon mit verdünnter Natronlauge Salze:



WOHL und KOCH konnten das Diphenylschwefelsäurediamid in Form seines Natrium- und Silbersalzes mittels Methyljodid methylieren, sie gaben jedoch keine Ausbeute an:



1,3-Dialkyl- bzw. 1,3-dicycloalkylsubstituierte Schwefelsäurediamide sind jedoch auf Grund des +I-Effektes der Alkylgruppen nicht mehr in der Lage, in wäßrigem Medium ihr Wasserstoffatom am Stickstoff als Proton abzuspalten und Salze zu bilden<sup>2)</sup>.

Es war daher zu erwarten, daß die Alkylierung dieser Verbindungen in wäßrigem Medium Schwierigkeiten bereitet. Es gelang jedoch, die Reaktionsbedingungen so zu variieren, daß die Alkylierung dieser Amide in wäßrigem Medium nahezu quantitativ abläuft.

<sup>1)</sup> II. Mitt.: R. SOWADA, J. prakt. Chem. **23**, 128 (1964).

<sup>2)</sup> I. Mitt.: R. SOWADA, J. prakt. Chem. **20**, 310 (1963).

<sup>3)</sup> A. WOHL u. F. KOCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3295 (1910).

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

Beim Arbeiten mit Dimethyl- und Diäthylsulfat als Alkylierungsmittel benutzt man gewöhnlich als Reaktionsmedium 10- bis 15proz. Natronlauge bei Temperaturen um 40 °C.

Diese Bedingungen genügen keineswegs zur Alkylierung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide, da die nucleophile Potenz des Stickstoffatoms nicht genügend groß ist. Eine Temperaturerhöhung wirkt sich günstig für die Alkylierung aus; die Umsetzungen werden daher bei 90 bis 95 °C vorgenommen. Noch stärker als durch die Temperatur wird die nucleophile Potenz der Schwefelsäurediamide durch die Natronlaugekonzentration beeinflusst, wie Tab. 1 zeigt.

Die untersuchten Amide schmelzen in Natronlauge, obwohl sie sich nicht lösen, bei wesentlich tieferen Temperaturen als in Wasser: 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid, Schmp. 126,5 °C, Schmp. in Wasser > 100 °C, in 30proz. Natronlauge Schmp. 50–60 °C. 1,3-Dipropylschwefelsäurediamid, Schmp. 119 °C, in 30proz. Natronlauge Schmp. 25–30 °C!

Tabelle 1

Abhängigkeit der Ausbeute an Methylierungsprodukt von der Natronlaugekonzentration

100 ml Natronlauge	Ausbeute	Destillat	Rückstand
15proz. (0,5 Mol NaOH)	13,9 g = 58,9%	gelb	9,0 g fest, schwarz
20proz. (0,6 Mol NaOH)	16,3 g = 69,1%	schwach gelb	6,3 g viskos, schwarz
25proz. (0,75 Mol NaOH)	20,8 g = 88,1%	farblos	1,2 g dünnflüssig, braun
30proz. (1 Mol NaOH)	21,7 g = 92,0%	farblos	1,0 g dünnflüssig, hell

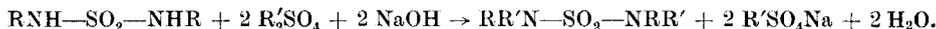
Bedingungen: 0,1 Mol 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid in der Lauge vorgelegt, bei 95 °C 30 ml Dimethylsulfat (0,3 Mol) zugetropft, eine halbe Stunde bei 95 °C nachgerührt.

Wie aus der Tab. 1 hervorgeht, erfolgt die Methylierung in 30proz. Natronlauge bei 95 °C mit nahezu quantitativer Ausbeute, obwohl das Amid in der Lauge unlöslich ist und nicht als Anion vorliegt. Eine Homogenisierung des Reaktionsmediums durch Zugabe von Äthanol wirkt sich sehr ungünstig auf die Ausbeute an Methylierungsprodukt aus. In 30proz. Natronlauge erhält man bei 65 °C noch 90% der Theorie an Dimethylderivat, während bei 35 °C nur teilweise Alkylierung des Schwefelsäurediamids eintritt.

Mit dem gleichen Erfolg wie Dimethylsulfat können Diäthylsulfat, p-Toluolsulfonsäuremethylester bzw. Benzolsulfonsäure-äthylester eingesetzt

werden, nur ist es ratsam, wegen der geringeren Reaktionsfähigkeit der eben genannten Äthylester etwas länger bei 95 °C nachrühren zu lassen.

Die Alkylierung der Schwefelsäurediamide verläuft nach folgendem Schema:



Unter den genannten Reaktionsbedingungen wird Dimethylsulfat bereits zu einem erheblichen Teil zum Natriumsulfat abgebaut. Umgesetzt wurden: 1,3-Dipropylschwefelsäurediamid mit Diäthylsulfat, 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid mit Dimethylsulfat, Diäthylsulfat und p-Toluolsulfonsäuremethylester, 1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid mit Dimethylsulfat, Diäthylsulfat und Benzolsulfonsäureäthylester sowie 1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid mit Dimethylsulfat. Von den untersuchten 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamiden zeigt das Cyclohexylderivat die geringste nucleophile Potenz bei der Alkylierung. Hierfür sind wahrscheinlich sterische Ursachen maßgebend. Diese Annahme findet eine Stütze in dem starken Abfall der Ausbeute an Alkylierungsprodukt beim Übergang vom Dimethylsulfat zum Diäthylsulfat: Während das 1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid mit Dimethylsulfat bei 95 °C und 60 Minuten Nachrührzeit restlos umgesetzt wird (das Dimethylderivat konnte mit 84proz. Ausbeute isoliert werden), erreicht man mit Diäthylsulfat bei 95 °C und 90 Minuten Nachrührzeit nur einen Umsetzungsgrad von etwa 50 bis 60%.

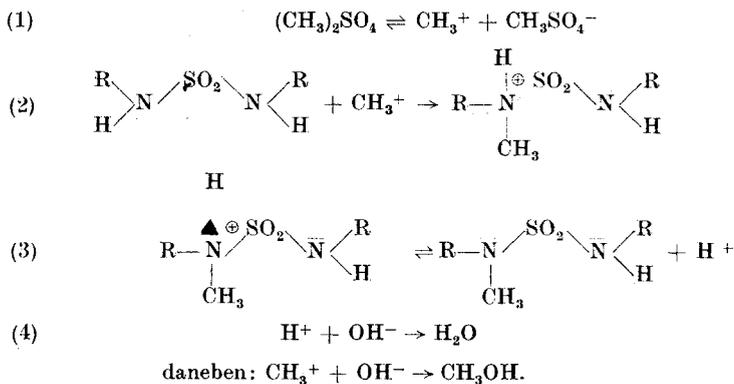
Alle hier erwähnten Umsetzungsprodukte stellen neue, bisher nicht beschriebene Verbindungen dar. Bekannt ist lediglich ein Isomeres des Umsetzungsproduktes aus 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid und Diäthylsulfat, nämlich das 1,1-Diäthyl-3,3-dibutylschwefelsäurediamid mit den Daten  $Kp_{0,15}$  88 °C,  $n_D^{25}$  1,4500<sup>4)</sup>.

Den Reaktionsmechanismus der Alkylierung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide hat man sich als elektrophile Substitution vorzustellen. Hierbei wird wie allgemein üblich die komplizierter gebaute Verbindung als Substrat, die einfacher gebaute Partikel als Reagens aufgefaßt.

Das Alkylierungsmittel spaltet ein Carbeniumion ab, welches vom Amidstickstoff irreversibel aufgenommen wird unter Ausbildung eines Ammoniumions. Das Ammoniumion stabilisiert sich durch Abspaltung eines Protons, das sofort von einem Hydroxylion abgefangen wird. Als Nebenreaktion erfolgt eine Alkylierung des Hydroxylions, doch unter den oben genannten

<sup>4)</sup> A. VANDI, T. MOELLER u. L. F. AUDRIETH, *J. org. Chemistry* **26**, 1136 (1961).

Reaktionsbedingungen tritt diese Nebenreaktion weitgehend in den Hintergrund:



Das zweite Wasserstoffatom wird auf die gleiche Weise durch die Methylgruppe ersetzt.

Gl. (2) ist nicht als Gleichgewichtsreaktion zu formulieren, da eine Abspaltung der Methylgruppe als Kation infolge ihres +I-Effektes weit weniger wahrscheinlich ist als die Abspaltung eines Protons und auch nicht (selbst in stark saurem Medium nicht) beobachtet werden konnte. Die Alkylierung der 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamide stellt also eine irreversible Reaktion dar im Gegensatz zur N-Chlorierung<sup>1)</sup>, wo wir in allen Reaktionsstufen reversible Schritte vorfinden.

## 2. Eigenschaften der alkylierten Schwefelsäurediamide

Die untersuchten substituierten 1,3-Dialkylschwefelsäurediamide stellen farblose, leicht destillierbare, ölige Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende Kristalle von charakteristischem Geruch dar. Sie zeichnen sich durch einen scharfen, intensiv bitteren Geschmack aus. In Wasser sind diese Verbindungen unlöslich, sie lösen sich jedoch in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther. Tab. 2 gibt die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Alkylierungsprodukte wieder.

Zieht man von den gefundenen Werten der Molrefraktion die für die Kohlenwasserstoffradikale berechneten Anteile ab, dann resultiert der in der Tab. 2 enthaltene Wert  $\Delta R_M$ , der für die Gruppe  $>\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}<$  maßgebend ist. Als Mittelwert erhält man aus obigen Daten **12,24 cm<sup>3</sup>**.

Die zur Alkylierung eingesetzten 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamide sind in konzentrierter Salzsäure unlöslich. Der Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Alkylgruppen bringt, bedingt durch den +I-Effekt

Tabelle 2

Tetrasubstituierte Schwefelsäurediamide

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdots \text{SO}_2 \cdots \text{N} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$$

R	R <sub>1</sub>	Sdp. °C/mm Hg	Ausbeute	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> g/cm <sup>3</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	R <sub>M</sub> cm <sup>3</sup>	ΔR <sub>M</sub> cm <sup>3</sup>
Methyl	Butyl	115°/1,5	92,0%	1,010	1,4512	63,00	12,42
Methyl	Isobutyl	119°/2,5	89,8%	Schmp. 30–31,5 °C			
Methyl	Cyclohexyl	178°/2,0	84,0%	1,097	1,4966	76,94	12,29
Äthyl	Propyl	114°/1,9	80,5%	1,019	1,4518	62,62	12,04
Äthyl	Butyl	132°/2,2	83,7%	0,991	1,4528	72,10	12,28
Äthyl	Isobutyl	124°/2,3	85,6%	0,994	1,4530	71,97	12,15

der Alkylgruppen, einen Basizitätszuwachs des Amidstickstoffs mit sich, so daß sich die Dimethyl- bzw. Diäthylderivate bereits in der Kälte in konzentrierter Salzsäure lösen. In 20proz. Salzsäure sind sie nur noch sehr wenig löslich.

Die alkylierten Amide zeichnen sich durch eine außerordentlich große Reaktionsträgheit aus. Nach einstündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Rückfluß konnten auch nicht Spuren von Sulfationen nachgewiesen werden. Ähnlich stabil sind sie gegenüber Laugen.

Zur Charakterisierung der tetrasubstituierten Schwefelsäurediamide ist der Brechungsindex wenig geeignet, da er bei isomeren Verbindungen nur unwesentlich mit der Struktur des Moleküls variiert (s. Tab. 2).

## Experimenteller Teil

### Alkylierung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide

Man erhitzt ein Gemisch aus 0,1 Mol des substituierten Schwefelsäurediamids in 100 ml 30proz. Natronlauge (1 Mol NaOH) auf dem Wasserbad auf 95 °C und tropft unter Rühren bei dieser Temperatur innerhalb von 15 bis 20 Minuten 30 ml Dimethylsulfat, 39 ml Diäthylsulfat (0,3 Mol) bzw. 0,3 Mol Arylsulfonsäureester zu und läßt 30 bis 60 Minuten (s. unten) bei 95 °C nachrühren. Dann verdünnt man das Gemisch mit 100 bis 150 ml Wasser, kühlt auf Raumtemperatur ab, nimmt das Öl mit Tetrachlorkohlenstoff auf und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit etwas Tetra. Die Tetralösung wird mit gekörntem CaCl<sub>2</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

#### 1,3-Diäthyl-1,3-dipropylschwefelsäurediamid

Aus 18,0 g 1,3-Dipropylschwefelsäurediamid<sup>2)</sup> (0,1 Mol) mit Diäthylsulfat und 60 Minuten nachrühren 19,0 g = 80,5% d. Th.; Öl von minzartigem Geruch, Kp.<sub>1,9</sub> 114 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4518, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,019 g/cm<sup>3</sup>.

C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (236,384)	ber.: C = 50,80%	gef.: C = 50,93%
	H = 10,23%	H = 10,05%
	N = 11,85%	N = 11,85%
	S = 13,57%	S = 13,57%

**1,3-Dimethyl-1,3-dibutylschwefelsäurediamid**

Aus 20,8 g 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid<sup>2)</sup> (0,1 Mol) mit Dimethylsulfat und 30 Minuten nachrühren 21,7 g = 92,0% d. Th.; Kp.<sub>1,5</sub> 115 °C,  $n_D^{20}$  1,4512,  $d_4^{20}$  1,010 g/cm<sup>3</sup>.

Aus 20,8 g 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid mit p-Toluolsulfonsäuremethylester<sup>5)</sup> und 45 Minuten nachrühren 21,0 g = 89,3% d. Th.; Kp.<sub>1,6</sub> 117 °C,  $n_D^{20}$  1,4513.

$C_{10}H_{24}N_2O_2S$ (236,384)	ber.:	C = 50,80%	gef.:	C = 50,44%
		H = 10,23%		H = 9,82%
		N = 11,85%		N = 12,05%
		S = 13,57%		S = 13,30%

**1,3-Diäthyl-1,3-dibutylschwefelsäurediamid**

Aus 20,8 g 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid<sup>2)</sup> (0,1 Mol) mit Diäthylsulfat und 60 Minuten nachrühren 22,1 g = 83,7% d. Th.; Kp.<sub>2,2</sub> 132 °C,  $n_D^{20}$  1,4528,  $d_4^{20}$  0,991 g/cm<sup>3</sup>.

$C_{12}H_{28}N_2O_2S$ (264,436)	ber.:	C = 54,50%	gef.:	C = 54,43%
		H = 10,67%		H = 10,49%
		N = 10,60%		N = 10,89%
		S = 12,12%		S = 11,74%

**1,3-Dimethyl-1,3-diisobutylschwefelsäurediamid**

Aus 20,8 g 1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid<sup>2)</sup> (0,1 Mol) mit Dimethylsulfat und 30 Minuten nachrühren 21,2 g = 89,8% d. Th.; Kp.<sub>2,5</sub> 119 °C, erstarrt leicht zu Stäbchen vom Schmp. 30–31,5 °C.

$C_{10}H_{24}N_2O_2S$ (236,384)	ber.:	C = 50,80%	gef.:	C = 51,22%
		H = 10,23%		H = 10,45%
		N = 11,85%		N = 11,93%
		S = 13,57%		S = 13,05%

**1,3-Diäthyl-1,3-diisobutylschwefelsäurediamid**

Aus 20,8 g 1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid<sup>2)</sup> (0,1 Mol) mit Diäthylsulfat und 60 Minuten nachrühren 22,6 g = 85,6% d. Th.; Kp.<sub>2,3</sub> 124 °C,  $n_D^{20}$  1,4530,  $d_4^{20}$  0,994 g/cm<sup>3</sup>.

Aus 20,8 g 1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid mit Benzolsulfonsäureäthylester<sup>6)</sup> und 60 Minuten nachrühren 22,2 g = 84,1% d. Th.; Kp.<sub>1,4</sub> 117 °C,  $n_D^{20}$  1,4531.

$C_{12}H_{28}N_2O_2S$ (264,436)	ber.:	C = 54,50%	gef.:	C = 54,54%
		H = 10,67%		H = 10,51%
		N = 10,60%		N = 10,36%
		S = 12,12%		S = 11,85%

**1,3-Dimethyl-1,3-dicyclohexylschwefelsäurediamid**

Aus 26,0 g 1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid<sup>2)</sup> (0,1 Mol) mit Dimethylsulfat und 60 Minuten nachrühren 24,2 g = 84,0 d. Th.; viskoses Öl, Kp.<sub>2</sub> 178 °C,  $n_D^{20}$  1,4966,  $d_4^{20}$  1,097 g/cm<sup>3</sup>.

<sup>5)</sup> F. DRAHOWZAL u. D. KLAMANN, Mh. Chem. **82**, 453 (1951).

<sup>6)</sup> M. S. MORGAN u. L. H. CRETCHER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 375 (1948).

$C_{14}H_{28}N_2O_2S$  (288,456) ber.: C = 58,29%    gef.: C = 58,44%  
  H = 9,78%            H = 9,74%  
  N = 9,71%            N = 9,91%  
  S = 11,12%           S = 11,30%

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

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1963.