

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

## Über die Acetylierung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide

Von RUDOLF SOWADA

### Inhaltsübersicht

1,3-Disubstituierte Schwefelsäurediamide lassen sich mittels Essigsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen konzentrierter Schwefelsäure bei 50 °C mit Ausbeuten von 75–86% der Theorie am Stickstoff acetylieren. Die Acetylderivate sind gegen Laugen sehr empfindlich und werden zum Ausgangsamid deacetyliert. Die neuen Verbindungen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe.

Die Darstellung der entsprechenden 1,3-Dibenzoylderivate mißlang, da die Stickstoff–Schwefel-Bindung der Amide durch Acylgruppen erheblich geschwächt wird.

Im Gegensatz zur Alkylierung<sup>1)</sup> wurde die Acylierung des Schwefelsäurediamids (und zum Teil auch seiner Substitutionsprodukte) wiederholt untersucht (s. Tab. 1 und 2). Obwohl eine ganze Reihe von Acylderivaten beschrieben wurde, kennt man nur 4 disubstituierte 1,3-Diacylverbindungen des Schwefelsäurediamids (s. Tab. 2).

Die bisher beschriebenen acylierten Schwefelsäurediamide wurden nach folgenden 2 Methoden hergestellt:

a) durch Einwirkung von Säurehalogeniden bzw. -anhydriden auf Schwefelsäurediamide<sup>3) 6–9)</sup>:



1) III. Mitt. R. SOWADA, J. prakt. Chem. (4) **25**, 88 (1964).

2) II. Mitt. R. SOWADA, J. prakt. Chem. (4) **23**, 128 (1964).

3) C. H. ANDERSON u. E. F. DEGERING, Proc. Indiana Acad. Sci. **56**, 134 (1946); Chem. Abstr. **42**, 2588 (1948).

4) R. GRAF, DBP 940529 (1956); Chem. Zbl. **1956**, 13257.

5) A. DORLARS in HOUBEN-WEYL, Meth. organ. Chem. XI/2, 717, 721 (1958).

6) K. HAMANN, DBP 876846 (1953); Chem. Zbl. **1955**, 10137.

7) K. W. WHEELER u. E. F. DEGERING, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1242 (1944).

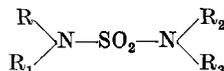
8) A. M. PAQUIN, Angew. Chem. **60** A, 316 (1948).

9) A. WOHL u. F. KOCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3295 (1910).

Tabelle 1  
Acylierte Schwefelsäureamide der Formel  $RNH-SO_2-NHR_1$

R	R <sub>1</sub>	Schmp. °C	Ausbeute	Literatur
CH <sub>3</sub> CO	H	148	—	3)
CH <sub>3</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	157—158	84%	Nadeln <sup>4)</sup> 5)
CH <sub>3</sub> CO	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	169	—	4)
CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	165, 153—154	—	3)6)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO	H	148	—	3)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO	171	—	3)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	159, 155—156	—	3)6)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	H	145, 143—144	—	3)6)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CO	157	—	3)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	140—141	—	4)
HOOCCH <sub>2</sub> CO	H	147 (Zers.)	—	7)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCCO	H	84—85	—	7)
NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NHCOCH <sub>2</sub> CO	H	174—175 (Zers.)	—	8)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	H	162	84%	4)5)6)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	207	—	4)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	187—188	—	4)6)
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	183—184	—	6)
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	152—153	—	4)

Tabelle 2  
Substituierte acylierte Schwefelsäureamide



R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Schmp. °C	Literatur
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	92,3—92,7	74% Ausb. 7)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	73—75	4)
—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	146—147	6)
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—COCH <sub>2</sub> CO—	—	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63—64	8)
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	—COCH <sub>2</sub> CO—	—	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	152	8)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	158—159	9)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	164	9)

Man verwendet für diese Umsetzungen inerte Lösungsmittel wie Dioxan<sup>5)</sup> oder Benzol<sup>7)</sup>. Häufig wird der Zusatz säurebindender Mittel wie Alkalihydroxide oder tertiäre Basen empfohlen<sup>5)6)</sup>. Arbeitet man ohne Lösungsmittel, dann erhält man 1,3-diacylierte Schwefelsäureamide, während in Lösungsmitteln wie Methyläthylketon nur Monoacylderivate des Schwefelsäureamids erhalten wurden<sup>3)</sup>.

b) durch Umsetzung von acylierten Amidoschwefelsäurechloriden mit reaktionsfähigen primären und sekundären Aminen<sup>4)</sup>:



Man bedient sich hierbei inerten Lösungsmittel wie Benzol und muß auf den Ausschluß von Feuchtigkeit achten. Den entwickelten Chlorwasserstoff kann man durch Alkali- oder Erdalkalihydroxide bzw. Pyridin binden.

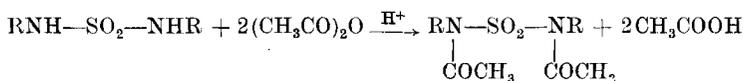
Die in den Tab. 1 und 2 erwähnten acylierten Schwefelsäurediamide stellen feste Substanzen mit charakteristischen Schmelzpunkten dar. Die Verbindungen der Tab. 1 sind weniger stabil als die aliphatisch oder aromatisch substituierten Schwefelsäurediamide. Besonders in saurem Medium und in der Wärme werden sie relativ leicht hydrolysiert<sup>5)</sup>. Über die hydrolytische Stabilität der in Tab. 2 genannten Verbindungen liegen keinerlei Angaben vor. Acylierte Schwefelsäurediamide mit einem Wasserstoffatom am acylierten Stickstoffatom stellen ziemlich starke Säuren dar, deren wasserlösliche Alkalisalze neutrale Reaktion zeigen<sup>4)</sup>. Sie lösen sich in verdünnten wäßrigen Alkalihydroxidlösungen und können aus ihren Lösungen durch Mineralsäuren wieder ausgefällt werden.

Die relativ hohen Schmelzpunkte substituierter Schwefelsäurediamide haben ihre Ursache in starken Wasserstoffbrückenbindungen<sup>10)</sup>. Ersetzt man den am Stickstoff befindlichen Wasserstoff 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide durch geeignete Reste, dann wird die Wasserstoffbrückenbindung aufgehoben, und man erhält destillierbare Flüssigkeiten<sup>1)2)</sup>. Es war daher zu erwarten, daß die 1,3-disubstituierten 1,3-Diacetylschwefelsäurediamide niedrig schmelzende Kristalle oder ölige Flüssigkeiten darstellen sollten. Diese Vermutung bestätigte sich vollkommen. Außerdem zeigte es sich, daß die Eigenschaften der neuen Verbindungen, besonders was ihre hydrolytische Stabilität in saurem und basischem Milieu anbetrifft, erhebliche Abweichungen von den oben genannten Eigenschaften der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen aufweisen.

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

WOHL und KOCH<sup>9)</sup> stellten fest, daß sich 1,3-Diphenylschwefelsäureamid mit Essigsäureanhydrid umsetzt, wenn man katalytische Mengen an konzentrierter Schwefelsäure zusetzt. Sie machten jedoch keine näheren Angaben über die katalytische Wirkung der Säure.

1,3-Dialkylschwefelsäurediamide lösen sich in Essigsäureanhydrid auf, ohne daß eine Umsetzung eintritt. Gibt man nun einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, dann setzt sofort unter Wärmeentwicklung eine Acetylierung der Amide ein. Ist genügend Acetanhydrid zugegen, dann erhält man die Diacetylderivate in Ausbeuten von 75 bis 86% der Theorie gemäß folgender Gleichung:

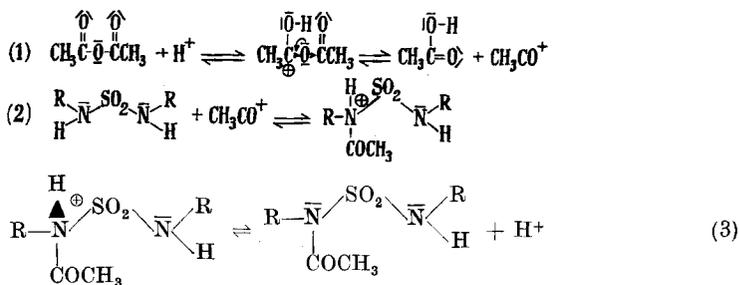


Umgesetzt wurden folgende Amide mit Essigsäureanhydrid: 1,3-Dipropylschwefelsäurediamid, 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid und 1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid. 1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid reagierte wesentlich langsamer als die aliphatisch substituierten Amide, wobei ein schwach gelbes Harz resultierte. Die erhaltenen 3 Diacetyl-derivate stellen neue, bisher nicht beschriebene Verbindungen dar.

Wie in den beiden vorangegangenen Mitteilungen<sup>1)2)</sup> festgestellt wurde, gehen 1,3-disubstituierte Schwefelsäureamide sehr leicht elektrophile Substitutionen ein. Der Katalysator Schwefelsäure hätte demnach die Aufgabe, aus dem Acetanhydrid ein reaktionsfähiges elektrophiles Teilchen freizumachen.

Den Reaktionsmechanismus der Acetylierung 1,3-disubstituierter Schwefelsäureamide kann man sich folgendermaßen vorstellen:

Ein Molekül Essigsäureanhydrid nimmt ein Proton auf und liefert ein reaktionsfähiges Acetyliumkation. Dieses wird sofort in exothermer Reaktion von einem Molekül Schwefelsäurediamid aufgenommen unter Ausbildung eines Ammoniumions. Das Ammoniumion hingegen stabilisiert sich durch Abgabe eines Protons, das wiederum eine Molekel Acetanhydrid aktivieren kann:



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

Gl. (3) kann nur bedingt als Gleichgewichtsreaktion formuliert werden, da die Umkehrung der Reaktion von rechts nach links auf Grund des -I-Effektes der Acetylgruppe nur in starken Säuren realisiert werden kann.

## 2. Eigenschaften disubstituierter 1,3-Diacetylschwefelsäureamide

Die untersuchten disubstituierten 1,3-Diacetylschwefelsäureamide stellen farblose, hochviskose, destillierbare Öle von schwachem Eigengeruch dar. Sie zeichnen sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus. In Wasser sind sie unlöslich, sie lösen sich jedoch in den gewöhnlichen organischen

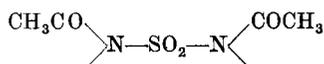
Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther. Tab. 3 gibt die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Diacetylderivate wieder.

Tabelle 3

Disubstituierte 1,3-Diacetylschwefelsäurediamide  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{---SO}_2\text{---} \begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$

R	Sdp. °C/mm Hg	Ausbeute	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ g/cm <sup>3</sup>	$R_M$ cm <sup>3</sup>	$\Delta R_M$ cm <sup>3</sup>
Propyl	133/1,6	86,4%	1,4701	1,160	63,59	33,68
Isobutyl	142/1,7	75,3%	1,4693	1,117	73,02	33,88
Butyl	153/2,4	82,2%	1,4678	1,111	73,20	34,06

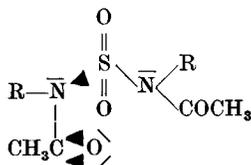
Zieht man von den gefundenen Werten der Molrefraktion die für die Kohlenwasserstoffradikale berechneten Anteile ab, dann resultiert der in der Tab. 3 enthaltene Wert  $\Delta R_M$ , der für die Gruppe



maßgebend ist. Als Mittelwert erhält man aus obigen Daten **33,87 cm<sup>3</sup>**.

Die auffallendste Eigenschaft der neuen Verbindungen ist ihre Empfindlichkeit gegenüber wäßrigen Alkalihydroxidlösungen. Säureamide sind im allgemeinen dafür bekannt, daß sie relativ schwer zu verseifen sind. Die alkylierten Diacetylschwefelsäurediamide lassen sich dagegen durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge innerhalb weniger Minuten deacetylieren. Benutzt man 10proz. Natronlauge bei Rückflußtemperatur, dann ist der Abbau der Acetylgruppe nach 10 Minuten beendet. Man kann das 1,3-Dialkylschwefelsäurediamid mit einer Ausbeute von 63 bis 77% der Theorie aus dem Reaktionsgemisch isolieren.

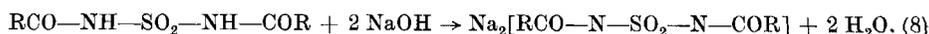
Die leichte Hydrolysierbarkeit der acetylierten Dialkylschwefelsäurediamide ist auf das Vorhandensein einer Gruppe mit starkem  $-I$ -Effekt am Acetamidstickstoff zurückzuführen. Auf Grund der größeren Elektronega-



tivität des Sauerstoffs gegenüber dem Kohlenstoff hat das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe elektrophilen Charakter. Dieser elektrophile Charakter des Carbonyl-Kohlenstoffatoms wird durch Nachbargruppen mit  $+I$ -Effekt



liegen hier andere Verhältnisse vor als bei den dialkylierten Diacylverbindungen, da der Wasserstoff wegen der kombinierten —I-Effekte von  $\text{SO}_2$ - und  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe stark acid ist. Mit Lauge vollzieht sich demnach folgende Reaktion:



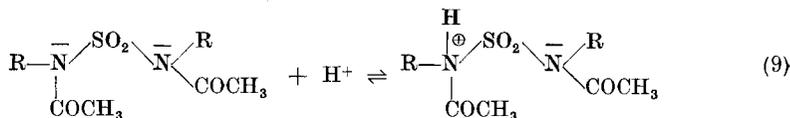
Es bildet sich also das zweiwertige Anion  $\text{RCO—N}^{\ominus}\text{—SO}_2\text{—N}^{\ominus}\text{—COR}$ .

Die relativ hohe Elektronendichte am Stickstoff (starker +I-Effekt des Imid-Stickstoffs) verringert den elektrophilen Charakter des Carbonyl-Kohlenstoffatoms beträchtlich. Andererseits hat das angreifende Hydroxylion starke COULOMBSche Abstoßungskräfte zu überwinden, bevor es sich dem zweifach negativ geladenen Anion so weit nähern kann, daß die Acylspaltung eintreten könnte. Aus diesen Gründen werden unsubstituierte Acylderivate des Schwefelsäurediamids im Gegensatz zu den dialkylierten Derivaten durch Laugen nur langsam angegriffen.

Die dargestellten 1,3-Dialkyl-1,3-diacetylschwefelsäurediamide lösen sich in konzentrierten Säuren (80proz. und konzentriertere Schwefelsäure oder 70proz. Perchlorsäure) unter Abspaltung der Acetylgruppe.

Nach neueren Untersuchungen<sup>13)14)15)</sup> werden Carbonsäureamide am Carbonylsauerstoff protoniert, während Sulfonsäureamide das Proton nur am Stickstoff binden<sup>16)</sup>. Diese Schlußfolgerungen werden aus den Untersuchungen der NMR- und IR-Spektren gezogen. Allerdings muß gesagt werden, daß zur Untersuchung der Protonierung nur am Stickstoff unsubstituierte bzw. alkylierte Amide herangezogen wurden. Ist dagegen der Stickstoff negativ substituiert (Substituenten mit —I-Effekt), dann wäre es durchaus möglich, daß sich ein Gleichgewicht zwischen O- und N-Protonierung einstellt.

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen mit substituierten 1,3-Dialkylschwefelsäurediamiden<sup>1)2)</sup> ist auch bei den acetylierten Schwefelsäurediamiden eine Protonierung am Amidstickstoff anzunehmen:



Das gebildete Ammoniumion stabilisiert sich in dem stark aciden Medium durch Abspaltung eines Acetyliumions, das sich mit Wasser zur Essigsäure

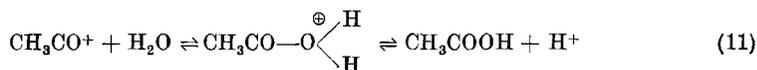
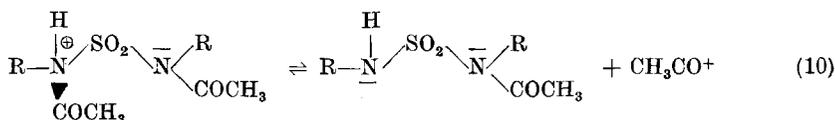
<sup>13)</sup> R. GOMPPER u. P. ALTREUTHER, Z. analyt. Chem. **170**, 205 (1959).

<sup>14)</sup> R. J. GILLESPIE u. T. BIRCHALL, Canad. J. Chem. **41**, 148 (1963).

<sup>15)</sup> R. B. HOMER u. R. B. MOODIE, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4377.

<sup>16)</sup> T. BIRCHALL u. R. J. GILLESPIE, Canad. J. Chem. **41**, 2642 (1963).

umsetzt:



Die zweite Acetylgruppe wird analog entfernt.

Für diesen hier angegebenen Reaktionsmechanismus (Mechanismus  $A_{Ac} I^{17}$ ) spricht, daß die Deacetylierung der Schwefelsäureamide in 100proz. Schwefelsäure genau so glatt abläuft wie in konzentrierter (90proz. oder 80proz.) Schwefelsäure.

Die Deacetylierung der disubstituierten Diacetylschwefelsäureamide mittels konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur ist innerhalb von etwa 10 Minuten beendet, wobei man das Ausgangsschwefelsäureamid nach dem Verdünnen der Schwefelsäurelösung mit Wasser mit Ausbeuten von 58 bis 67% der Theorie wiedergewinnen kann.

Die Acetylierung der 1,3-disubstituierten Schwefelsäureamide stellt folglich ebenso wie die N-Chlorierung<sup>2)</sup> dieser Amide eine reversible Reaktion dar, während die Alkylierung der Amide auf Grund des +I-Effektes der Alkylgruppen eine irreversible Reaktion darstellt<sup>1)</sup>. Man kann die Acetylierung der Schwefelsäureamide (Gl. (1) bis (3)) und deren Deacetylierung in konzentrierter Schwefelsäure (Gl. (9) bis (11)) folgendermaßen zusammenfassen:



In der vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde berichtet, daß die Basizität des Amidstickstoffs 1,3-disubstituierter Schwefelsäureamide durch Substituenten mit +I-Effekt (Alkylgruppen) erhöht wird. Gleichzeitig bewirken die Alkylsubstituenten eine Verstärkung der Stickstoff-Schwefel-Bindung.

Substituenten mit -I-Effekt wie die Acetylgruppe sollten umgekehrt die Basizität des Amidstickstoffs (verglichen mit dem Ausgangsamid) verringern sowie die Stickstoff-Schwefel-Bindung der Schwefelsäureamide schwächen.

Der Ersatz des Wasserstoffatoms in 1,3-dialkylierten Schwefelsäureamiden durch die Acetylgruppe bringt tatsächlich eine Verringerung der

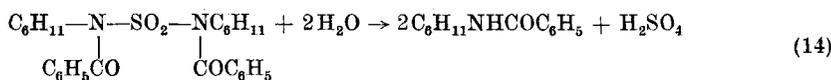
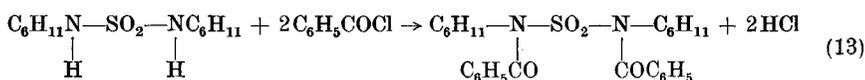
<sup>17)</sup> W. PRITZKOW, loc. cit., S. 114; E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie, 1962, S. 386, 389.

Stabilität der Stickstoff—Schwefel-Bindung mit sich. Während die Ausgangsamide beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure (gleiche Volumina konzentrierte Salzsäure und Äthanol) nach 30 Minuten noch unverändert bleiben, unterliegen 1,3-Diacetyl-1,3-dibutyl- und besonders 1,3-Diacetyl-1,3-diisobutylschwefelsäurediamid unter diesen Bedingungen einer starken Hydrolyse, die am Auftreten von Schwefelsäure nachgewiesen werden kann; daneben findet man Essigsäureäthylester. Teilweise erfolgt jedoch noch eine geringe Deacetylierung unter Erhalt des Schwefelsäurediamidgerüsts. Bei den oben genannten Versuchen konnten nur 14,4% der Theorie an 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid bzw. 4,8% der Theorie an 1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid isoliert werden.

Durch die Acetylgruppe erfolgt, wie soeben gezeigt wurde, eine erhebliche Schwächung der Schwefel—Stickstoff-Bindung der Amide. In noch stärkerem Maße ist dies für die dibenzoylierten Dialkylschwefelsäurediamide zu erwarten, da der —I-Effekt der Benzoylgruppe größer ist als der der Acetylgruppe.

Versuche, die dibenzoylierten Schwefelsäurediamide aus dem Reaktionsgemisch von Dialkylschwefelsäurediamid und Benzoylchlorid zu isolieren, scheiterten, da das Reaktionsprodukt schon bei Zugabe von Wasser einer vollständigen Hydrolyse unterlag.

Bei der Umsetzung von 0,1 Mol 1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid mit 0,3 Mol Benzoylchlorid bei 160 °C und anschließender Hydrolyse mit verdünnter Natronlauge konnte Cyclohexylbenzamid mit einer Ausbeute von 58% der Theorie isoliert werden (daneben traten geringe Mengen an Nitrobenzol und Cyclohexen auf). Das isolierte Reaktionsprodukt erwies sich identisch mit dem Umsetzungsprodukt aus Benzoylchlorid und Cyclohexylamin (Mischschmelzpunkt, IR-Spektrum). Die Bildung des N-Cyclohexylbenzamids kann man zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß unter den oben genannten Reaktionsbedingungen tatsächlich eine Umsetzung zum 1,3-Dibenzoyl-1,3-dicyclohexylschwefelsäurediamid eintritt. Das gebildete viskose Dibenzoylderivat wird dann durch Wasser, schneller durch verdünnte Natronlauge hydrolysiert, wobei sich festes Cyclohexylbenzamid und Sulfationen nachweisen lassen:



## Experimenteller Teil

### Acetylierung 1,3-disubstituierter Schwefelsäureamide

Zu einem Gemisch von 30 ml Acetanhydrid (0,3 Mol) und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure gibt man unter Rühren bei 50°C 0,1 Mol des substituierten Schwefelsäureamids langsam hinzu und hält die klare Lösung 1 Stunde bei 50°C. Anschließend verdünnt man das Gemisch mit 100 bis 150 ml Wasser; dabei werden die ersten Anteile des Wassers tropfenweise unter Rühren und Kühlen zugegeben, bis das überschüssige Essigsäureanhydrid zerstört worden ist. Das sich abscheidende Öl wird in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, die wäßrige Schicht zweimal mit etwas Tetra extrahiert, die Tetralösung mit gekörntem  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

#### 1,3-Dipropyl-1,3-diacetylschwefelsäureamid

Aus 18,0 g 1,3-Dipropylschwefelsäureamid<sup>10)</sup> (0,1 Mol) 22,8 g = 86,4% d. Th.;  $\text{Kp}_{1,6}$  133°C,  $n_D^{20}$  1,4701,  $d_4^{20}$  1,160 g/cm<sup>3</sup>.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (264,352) ber.: C 45,43%; H 7,63%; N 10,60%; S 12,13%;  
gef.: C 45,94%; H 7,68%; N 10,66%; S 12,35%.

#### 1,3-Dibutyl-1,3-diacetylschwefelsäureamid

Aus 20,8 g 1,3-Dibutylschwefelsäureamid<sup>10)</sup> (0,1 Mol) 24,0 g = 82,2% d. Th.;  $\text{Kp}_{2,4}$  153°C,  $n_D^{20}$  1,4678,  $d_4^{20}$  1,111 g/cm<sup>3</sup>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (292,404) ber.: C 49,30%; H 8,27%; N 9,58%; S 10,96%;  
gef.: C 49,52%; H 8,36%; N 9,47%; S 10,75%.

#### 1,3-Diisobutyl-1,3-diacetylschwefelsäureamid

Aus 20,8 g 1,3-Diisobutylschwefelsäureamid<sup>10)</sup> (0,1 Mol) 22,0 g = 75,3% d. Th.;  $\text{Kp}_{1,7}$  142°C,  $n_D^{20}$  1,4693,  $d_4^{20}$  1,117 g/cm<sup>3</sup>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (292,404) ber.: C 49,30%; H 8,27%; N 9,58%; S 10,96%;  
gef.: C 49,42%; H 8,29%; N 9,66%; S 10,75%.

### Deacetylierung substituierter 1,3-Diacetylschwefelsäureamide

#### A. Deacetylierung mittels verdünnter Natronlauge

0,01 Mol des substituierten 1,3-Diacetylschwefelsäureamids wird mit 30 ml 10proz. Natronlauge 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dann gießt man das Gemisch unter Rühren in 80 ml kaltes Wasser, kühlt mit Eiswasser, saugt das gebildete Amid ab, wäscht es mit kaltem Wasser neutral und trocknet es.

#### 1,3-Dibutylschwefelsäureamid<sup>10)</sup>

Aus 2,92 g 1,3-Dibutyl-1,3-diacetylschwefelsäureamid (0,01 Mol) 1,55 g Amid = 77,2% d. Th.; Blättchen, Schmp. 126–127°C.

#### 1,3-Diisobutylschwefelsäureamid<sup>10)</sup>

Aus 2,92 g 1,3-Diisobutyl-1,3-diacetylschwefelsäureamid (0,01 Mol) 1,3 g Amid = 62,5% d. Th.; Blättchen, Schmp. 104–105°C.

**B. Deacetylierung mittels konzentrierter Schwefelsäure**

Man löst 0,01 Mol des substituierten 1,3-Diacetylschwefelsäurediamids in 25 ml konzentrierter Schwefelsäure und läßt die klare Lösung 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Dann gießt man die Schwefelsäurelösung unter Rühren und Kühlen in 100 ml kaltes Wasser, kühlt mit Eiswasser, saugt das gebildete Amid ab, wäscht es mit kaltem Wasser neutral und trocknet es.

**1,3-Dibutylschwefelsäurediamid<sup>10)</sup>**

Aus 2,92 g 1,3-Dibutyl-1,3-diacetylschwefelsäurediamid (0,01 Mol) 1,4 g Amid = 67,3% d. Th.; Blättchen, Schmp. 126–127 °C.

**1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid<sup>10)</sup>**

Aus 2,92 g 1,3-Diisobutyl-1,3-diacetylschwefelsäurediamid (0,01 Mol) 1,2 g Amid = 57,7% d. Th.; Blättchen, Schmp. 103,5–104,5 °C.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1963.