

Synthesen mit N,N'-disubstituierten Schwefelsäurediamiden. V¹⁾

Über die Nitrierung und Nitrosierung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide

Eine neue Synthese der bisher wenig bekannten Alkylamidosphwefelsäureester

VON RUDOLF SOWADA

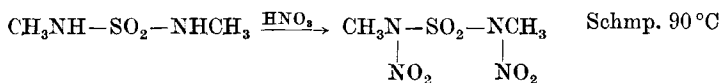
Inhaltsübersicht

Mit Acetylnitrat liefern 1,3-disubstituierte Schwefelsäurediamide sehr explosive, ölige Dinitroderivate, welche jedoch nicht näher untersucht wurden.

1,3-Dialkylschwefelsäurediamide lassen sich mittels salpetriger Säure in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff bei 0 bis 5°C glatt nitrosieren. Die Nitrosierungsprodukte sind nur kurze Zeit haltbar und zersetzen sich unter Stickstoffentwicklung in stark exothermer Reaktion.

Durch nucleophile Verdrängung des Nitrosaminoestes mit Aminen erhält man aus den Dinitroverbindungen Schwefelsäurediamide der Formel $\text{RNH}-\text{SO}_2-\text{NHR}_1$ mit Ausbeuten von 63 bis 70% der Theorie, durch nucleophile Verdrängung mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Alkylamidosphwefelsäureester der Formel $\text{RNH}-\text{SO}_2-\text{OR}_1$ mit Ausbeuten von 74 bis 81% der Theorie.

Die Nitrierung und Nitrosierung von substituierten Schwefelsäurediamiden wurde bisher nur an zwei Beispielen untersucht. 1,3-Dimethylschwefelsäurediamid läßt sich durch überschüssige konzentrierte Salpetersäure in das Dinitroderivat umwandeln:



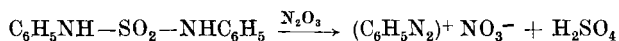
Im Dampfzustand detoniert das nitrierte Amid²⁾. 1,3-Diphenylschwefelsäurediamid wird durch konzentrierte Salpetersäure nur im Phenytring nitriert³⁾.

¹⁾ IV. Mitt.: R. SOWADA, J. prakt. Chem. **26**, 184 (1964).

²⁾ A. P. N. FRANCHIMONT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **3**, 417 (1884), C. 1885, 384.

³⁾ A. WOHL u. F. KOCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3295 (1910).

Bei der versuchten Nitrosierung von 1,3-Diphenylschwefelsäurediamid mittels salpetriger Säure in wäßriger Lösung oder mittels Distickstofftrioxid in organischen Lösungsmitteln bei Feuchtigkeitszutritt wurde nur Benzoldiazoniumnitrat erhalten:



Durch direktes Einleiten von N_2O_3 in die absolut-ätherische Lösung des Diphenylamids unter Ausschluß von Feuchtigkeit und starker Kühlung konnte das intermediäre Auftreten einer sehr zersetzlichen Dinitroverbindung nachgewiesen werden³⁾.

1,3-Dialkylschwefelsäurediamide lassen sich im Unterschied zur Diphenylverbindung mittels salpetriger Säure in wäßriger Lösung glatt nitrosieren. Die entstehenden Nitrosierungsprodukte sind auf Grund der Wirkung der Alkylgruppen (+ I-Effekt) nicht so instabil wie die des Diphenylamids.

1. Über die Nitrierung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide

1,3-Disubstituierte Schwefelsäurediamide lassen sich mittels Acetylnitrat glatt nitrieren, während konzentrierte Salpetersäure bei den höher alkylierten Amiden der Schwefelsäure nicht zum Ziel führt. Zur Nitrierung suspendiert man 0,1 Mol des Amids in 80 ml Essigsäureanhydrid und gibt unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 40 ml konzentrierte Salpetersäure (65- bis 67proz.) hinzu. Zur Isolierung des Nitrierungsproduktes wird das Reaktionsgemisch langsam mit Wasser bis zur Trübung versetzt und das sich abcheidende Öl in Petroläther aufgenommen.

Die Dinitroderivate sind hellgelbe Öle, welche sich beim Aufbewahren, falls sie nicht restlos säurefrei sind, unter Bildung von Alkylamidoschwefelsäure zersetzen. Durch Verrühren mit Lauge in der Kälte kann man die Dinitroverbindung gegen den Zerfall stabilisieren. Sie ist dann einige Wochen bei Raumtemperatur haltbar.

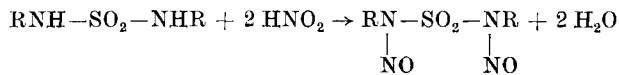
Die 1,3-Dinitro-1,3-dialkylschwefelsäurediamide stellen sehr energiereiche Verbindungen dar und neigen leicht zur Explosion, z. B. schon beim Kontakt mit konzentrierter Schwefelsäure. Beim Erhitzen von etwa 2 g der Substanz im Reagenzglas erfolgte unter Feuererscheinung eine äußerst heftige Detonation, wobei das Reagenzglas zu feinsten Glasteilchen zerrissen wurde.

Warnung! Es muß daher eindringlich davor gewarnt werden, Grammengen der Dinitroderivate von Schwefelsäurediamiden zu erhitzen bzw. mit konzentrierten Säuren zusammenzubringen, da sonst äußerst heftige Explosionen eintreten können.

Auf Grund der leichten Neigung zur Explosion wurden die Dinitroamide nicht näher untersucht.

2. Darstellung der nitrosierten 1,3-Dialkylschwefelsäurediamide

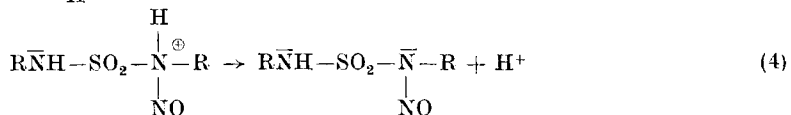
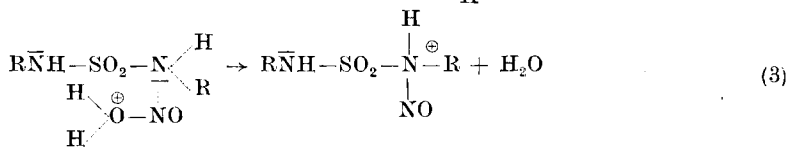
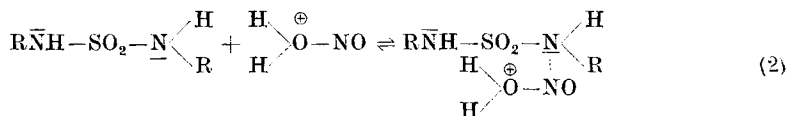
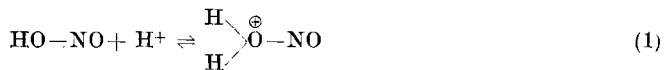
Läßt man salpetrige Säure bei 0 bis 5 °C in wäßriger Lösung auf substituierte Schwefelsäurediamide einwirken, so erfolgt sehr leicht eine Substitution unter Bildung öligler, in Wasser unlöslicher Nitrosierungsprodukte. Zur Erreichung einer vollständigen Umsetzung ist es zweckmäßig, ein mit Wasser nicht mischbares, organisches Lösungsmittel zuzusetzen, welches das gebildete Nitrosoamid aufnimmt. Besonders geeignet hierzu ist Tetrachlorkohlenstoff.



Umgesetzt wurden folgende Amide: 1,3-Dipropyl-, 1,3-Dibutyl- und 1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid. 1,3-Dicyclohexylschwefelsäurediamid ließ sich nur schwierig umsetzen, wofür sterische Gründe verantwortlich sein können. Die gleichen Erfahrungen wurden bereits früher bei der Acetylierung¹⁾ und Alkylierung⁴⁾ des Cyclohexylamids gemacht.

1,3-Disubstituierte Schwefelsäurediamide gehen sehr leicht elektrophile Substitutionen ein¹⁾⁴⁾⁵⁾. Auch die Nitrosierung nach obigem Schema ist eine elektrophile Substitution.

Ein Molekül salpetrige Säure nimmt ein Proton auf und bildet ein potentielles Nitrosylkation, welches von einem Molekül Schwefelsäurediamid aufgenommen wird unter Ausbildung eines Ammoniumkations. Das Ammoniumion hingegen stabilisiert sich durch Abgabe eines Protons, welches wiederum eine Molekel salpetrige Säure aktivieren kann:



Das zweite Wasserstoffatom wird auf die gleiche Weise ersetzt.

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

⁵⁾ II. Mitt.: R. SOWADA, J. prakt. Chem. **23**, 128 (1964).

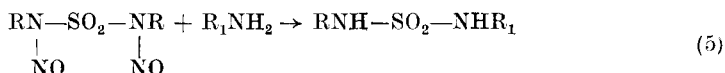
3. Eigenschaften der nitrosierten 1,3-Dialkylschwefelsäureamide

Die dinitrosierten Schwefelsäureamide stellen helle, in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeiten dar, welche sich sehr schnell in stark exothermer Reaktion unter Stickstoffentwicklung zersetzen, wobei als Endprodukt in geringer Menge Alkylamidodischwefelsäure gefaßt werden kann.

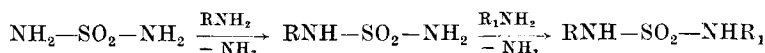
Die nitrosierten Amide lassen sich nicht, im Gegensatz zu den Nitroderivaten, mit Lauge stabilisieren, da sie durch verdünnte Laugen schon in der Kälte zersetzt werden. Die Nitrosoamide müssen daher sofort nach ihrer Darstellung weiterverarbeitet werden.

Wie in der letzten Mitteilung¹⁾ berichtet wurde, führt die Substitution der Wasserstoffatome 1,3-disubstituierter Schwefelsäureamide durch Substituenten mit -I-Effekt zu einer Schwächung der Schwefel-Stickstoff-Bindung. Derartige Verbindungen erleiden leicht solvolytische Spaltung durch Wasser, Lauge, Amin und andere nucleophile Reagenzien. Eine derartige Schwächung der Schwefel-Stickstoff-Bindung war deutlich bei den Acetylderivaten festzustellen; bei den Benzoylderivaten war sie bereits so stark, daß die Benzoylderivate in Gegenwart von Wasser nicht mehr isoliert werden konnten¹⁾.

Der Ersatz der Wasserstoffatome 1,3-disubstituierter Schwefelsäureamide durch die Nitrogruppe und besonders durch die Nitrosogruppe bringt erwartungsgemäß eine beträchtliche Schwächung der Schwefel-Stickstoff-Bindung mit sich, so daß die Nitrosoverbindungen durch nucleophile Reagenzien schnell gespalten werden. In Gegenwart von Aminen, z. B. von Cyclohexylamin, findet eine einseitige Verdrängung des Nitrosamino-Restes statt, und man erhält gemischt disubstituierte Schwefelsäureamide mit Ausbeuten von 63 bis 70% der Theorie:



Eine Umamidierung in der Reihe der 1,3-disubstituierten Schwefelsäureamide ist bisher nicht bekannt geworden. Beschrieben wurde dagegen die Umamidierung des unsubstituierten Schwefelsäureamids mit verschiedenen Aminen⁶⁾⁷⁾⁸⁾ durch mehrstündiges Erhitzen auf 100–150°, eventuell unter Druck; zur Darstellung gemischter Amide mußte diese Prozedur zweimal vorgenommen werden:



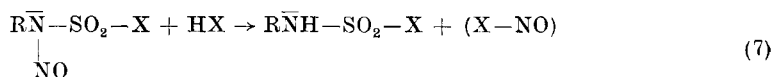
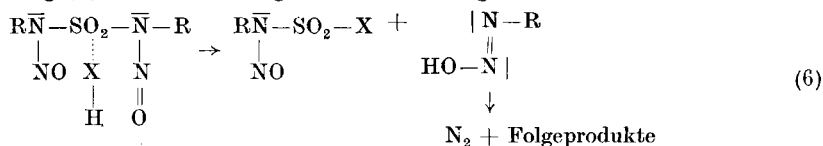
⁶⁾ A. M. PAQUIN, Z. angew. Chem. **60** A, 316 (1948).

⁷⁾ DBP 869065 (1953); C. **1955**, 10137.

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

Durch die Aminolyse nitrosierter 1,3-Dialkylschwefelsäurediamide ergibt sich nun eine neue, präparativ einfachere Methode zur Darstellung gemischt disubstituierter Schwefelsäurediamide. Die kürzlich von HANSEN⁹⁾ angegebene Methode der Umsetzung von Alkylamidosschwefelsäurechloriden mit primären Aminen ist präparativ wenig attraktiv.

Gleichung (5) kann man folgendermaßen allgemein formulieren:



Ersetzt man das Amin durch einen Alkohol ($\text{X} = \text{OR}_1$), dann erhält man glatt die bisher nur schwer zugänglichen Alkylamidosschwefelsäureester. Mit Wasser ($\text{X} = \text{OH}$) kann man Alkylamidosschwefelsäuren gewinnen.

1,3-disubstituierte Schwefelsäurediamide sind nucleophil nur sehr schwer angreifbar. Sollen diese Amide mittels Natronlauge in Alkylamidossulfate umgewandelt werden, so muß man im Autoklaven 3 bis 5 Stunden bei Temperaturen von 145–155 °C arbeiten, um eine möglichst vollständige nucleophile Spaltung der Amide zu erreichen¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾. Über die Nitrosierung dieser Amide kann man nun sehr leicht und auch mit viel schwächer nucleophil wirkenden Reagenzien als Natronlauge eine nucleophile Spaltung 1,3-disubstituierter Schwefelsäurediamide erreichen. Dabei genügen Temperaturen von 20–30° und Reaktionszeiten von 15 bis 30 Minuten zur vollständigen Umsetzung.

4. Darstellung und Eigenschaften von Alkylamidosschwefelsäureestern

Von der Amidosschwefelsäure $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ und ihren Alkylderivaten sind folgende drei Reihen von Estern zu erwarten:



Dialkylamidosschwefelsäureester sind bereits seit 1884 bekannt¹³⁾. Man erhält sie durch Alkylierung von Silberamidossulfat mittels Alkyljodiden¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾,

⁹⁾ N. C. HANSEN, Acta chem. Scand. **17**, 2141 (1963).

¹⁰⁾ N. OKUDA u. T. KAMBA, Jap. P. 24076 (1961); C. A. **57**, 16435 (1962).

¹¹⁾ H. YAMAGUCHI u. SH. HOSHINO, Jap. P. 2522 (1963); C. A. **59**, 11290 (1963).

¹²⁾ H. YAMAGUCHI, Jap. P. 17316 (1963); C. A. **60**, 4010 (1964).

¹³⁾ R. BEHREND, Liebigs Ann. **222**, 114, 132 (1884).

¹⁴⁾ W. W. BINKLEY u. E. F. DEGERING, Proc. Indiana Acad. Sci. **52**, 122 (1943); C. A. **38**, 1209 (1944).

¹⁵⁾ A. DORLARS in HOUBEN-WEYL, Meth. Organ. Chem. **XI/2**, 704ff (1958).

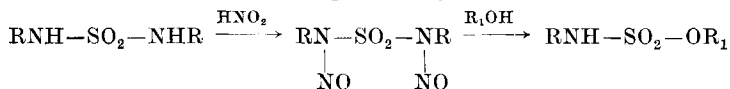
¹⁶⁾ W. TRAUBE, H. ZANDER u. H. GAFFRON, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1045 (1924).

durch Umsetzung der leicht zugänglichen Dialkylamidosphwefelsäurechloride mit Alkoholaten¹³⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾ bzw. mit Alkohol¹⁸⁾ oder durch Einwirkung von Chlorosphwefelsäureestern auf Amine¹⁸⁾.

Monoalkylamidosphwefelsäureester sind bisher nicht näher bekannt geworden. APPEL und SENKPIEL¹⁹⁾ erhielten beim Erhitzen von Amidosphwefelsäureisopropylester in geringer Ausbeute unsauberer Isopropylamidosphwefelsäureisopropylester vom Siedepunkt $Kp_{0,3}$ 84–85°. Von monosubstituierten Estern der Amidosphwefelsäure kennt man weiterhin das Benzylderivat $C_6H_5CH_2NHSO_2OCH_2C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 90°, welches durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Silberamidosphwefelsäure in Tetrachlorkohlenstoff nach mehrstündigem Rückfluß in geringer Ausbeute erhalten wurde¹⁶⁾, sowie eine Trimethylsilylverbindung $(CH_3)_3SiNHSO_2OSi(CH_3)_3$ ²⁰⁾.

Amidosphwefelsäureester der Formel $NH_2SO_2OR_1$ wurden 1961 erstmalig dargestellt durch Umsetzung von Amidosphwefelsäurechlorid mit Natriumalkoholat in Äther oder Acetonitril bei 3 bis 5°C¹⁹⁾.

Wie bereits oben erwähnt wurde, sind die dinitrosierten Dialkylschwefelsäurediamide auf Grund des -I-Effektes der Nitrosogruppe sehr empfindlich gegen nucleophile Reagenzien und werden von ihnen unter Stickstoffentwicklung gespalten. Setzt man als nucleophiles Agens Alkohol zur Lösung des Nitrosoamids zu, so bilden sich glatt Alkylamidosphwefelsäurealkylester:



Mittels dieser neuen, eleganten Synthese sind nun auch Alkylamidosphwefelsäurealkylester leicht zugänglich geworden. Die Ausbeuten an Ester betragen 74 bis 81% der Theorie, bezogen auf das zur Nitrosierung eingesetzte Amid.

Die untersuchten Alkylamidosphwefelsäurealkylester stellen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von schwachem Eigengeruch dar. Sie zeichnen sich durch einen stark süßen, aber daneben scharfen Geschmack aus. Der süße Geschmack der Alkylamidosphwefelsäureester ist nicht überraschend, da Cyclohexylamidosphwefelsäure in Form ihres Natrium- bzw. Calciumsalzes unter dem Namen CYCLAMAT als Süßstoff verwendet wird²¹⁾. In England wird das Calciumcyclohexylamidosphwefelsäure-Dihydrat unter dem Namen „Sucaryl“ von den Abbott Laboratories in den Handel gebracht²²⁾.

¹⁷⁾ C. W. WILLCOX, Amer. chem. J. **32**, 446 (1904); C. **1905 I**, 13.

¹⁸⁾ W. W. BINKLEY u. E. F. DEGERING, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3250 (1939).

¹⁹⁾ R. APPEL u. W. SENKPIEL, Z. anorg. allgem. Chem. **310**, 94 (1961).

²⁰⁾ H. NIEBERGALL, Chem. Ber. **90**, 1235 (1957).

²¹⁾ L. C. BROOKES, Amer. Perfumer, Cosmet. **78**, Nr. 5, 47 (1963); C. **1964**, Nr. 6/7, 1568.

²²⁾ Chem. Trade J. **154**, Nr. 4014, 693 (1964).

Neuerdings wird auch das Natriumsalz der Isobutylamidosphwefelsäure als Süßstoff vorgeschlagen²³⁾.

Die hergestellten Ester lösen sich nicht in Wasser, konzentrierter Salzsäure oder Natronlauge. Sie sind mit den meisten organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol mischbar, jedoch nicht mit Petroläther. Tab. 1 gibt die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Alkylamidosphwefelsäurealkylester wieder.

Tabelle 1
Alkylamidosphwefelsäurealkylester $\text{RNH}-\text{SO}_2-\text{OR}_1$

R	R ₁	Sdp.°C/ mm Hg	Ausbeute	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ g/cm ³	R _M cm ³	ΔR _M cm ³
Propyl	Propyl	116°/1,5	81,1%	1,4362	1,099	43,12	10,47
Butyl	Äthyl	111°/1,2	75,1%	1,4350	1,100	42,96	10,31
Butyl	Propyl	122°/1,5	81,5%	1,4375	1,073	47,72	10,45
Isobutyl	Äthyl	107/1,3	73,9%	1,4339	1,097	42,99	10,34
Isobutyl	Propyl	116/1,2	78,5%	1,4361	1,070	47,69	10,42

Zieht man von den gefundenen Werten der Molrefraktion die für die Kohlenwasserstoffradikale berechneten Anteile (nach²⁴⁾) ab, so resultiert der in der Tab. 1 enthaltene Wert ΔR_M, der für die Gruppe >N-SO₂- maßgebend ist. Als Mittelwert ergibt sich aus obigen Daten 10,398 cm³.

Die dargestellten Ester lassen sich relativ leicht verseifen, und zwar sowohl mit Laugen als auch mit Säuren. Nach einstündigem Rückfluß von Isobutylamidosphwefelsäureäthylester mit 10proz. äthanolischer Salzsäure war der Ester zu 96% verseift worden, nach einstündigem Rückfluß mit 5proz. äthanolischer Kalilauge waren 90% des Esters verseift worden.

Die IR-Spektren der oben genannten Ester zeigen die für Alkylamidosphwefelsäureester zu erwartenden Banden⁸⁾²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾ (s. Tab. 2).

Tabelle 2
IR-Absorptionsbanden der Ester $\text{RNH}-\text{SO}_2-\text{OR}_1$

R	R ₁	(NH)	(SO ₂) _s	(SO ₂) _{as}	(N-SO ₂) cm ⁻¹
Propyl	Propyl	3300-3320	1340-1370	1170-1185	950-970
Butyl	Äthyl	3300-3320	1340-1375	1170-1190	910-940
Isobutyl	Äthyl	3300-3325	1340-1375	1165-1190	910-945
Isobutyl	Propyl	3300-3320	1340-1375	1165-1190	930-990

²³⁾ H. YAMAGUCHI, Jap. P. 17315 (1963); C. A. 60, 4010 (1964).

²⁴⁾ W. I. PERELMAN, Taschenbuch der Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1959, 450.

²⁵⁾ A. VANDI, T. MOELLER u. L. F. AUDRIETH, J. org. Chemistry 26, 1136 (1961).

²⁶⁾ T. MOMOSE, Y. UEDA u. T. SHOJI, Chem. pharmac. Bull. (Tokio) 7, 734 (1959); C. 1964, Nr. 5, 0682.

²⁷⁾ G. MALEWSKI u. H.-J. WEIGMANN, Spectrochim. Acta 18, 725 (1962).

Experimenteller Teil

Nitrosierung von 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamiden

Ein Gemisch aus 0,1 Mol des betreffenden Amids, 20,7 g Natriumnitrit (0,3 Mol), 100 ml Wasser sowie 100 ml Tetrachlorkohlenstoff wird unter Rühren mittels Eiswasser auf 0 bis 5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man langsam 20 ml konzentrierte Salzsäure hinzu und läßt noch 15 Minuten nachrühren.

Dann wird die Tetralösung in einem Scheidetrichter abgetrennt und über ein trockenes Faltenfilter schnell filtriert. Die wäßrige Phase wird mit etwas Tetra im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Das Filtrat muß sofort weiterverarbeitet werden, sonst tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und starker Erwärmung ein!

Eingesetzt wurden: 20,8 g 1,3-Diisobutylschwefelsäureamid²⁸⁾
 20,8 g 1,3-Dibutylschwefelsäureamid²⁸⁾
 18,0 g 1,3-Dipropylschwefelsäureamid²⁸⁾.

Darstellung von unsymmetrisch 1,3-disubstituierten Schwefelsäurediamiden der Formel $RNH-SO_2-NHR_1$

Die oben erhaltene Tetrachlorkohlenstofflösung wird zu 45 ml Amin gegeben. Dann läßt man das Gemisch langsam unter gelegentlichem Rühren auf Zimmertemperatur erwärmen; wird die Stickstoffentwicklung hierbei zu schnell, so kühlt man mit Eiswasser. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, kocht man das Gemisch noch 15 Minuten auf dem Wasserbad.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser gewaschen, die Tetralösung mit 100 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und 30 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wäscht man die Tetralösung neutral, trocknet sie durch azeotrope Destillation und fällt das gewünschte Amid aus der eingedickten Tetralösung mittels Petroläther (Sdp. 30–50°) aus.

1-Butyl-3-cyclohexylschwefelsäureamid

Aus der Tetralösung der Dinitrosoverbindung von 1,3-Dibutylschwefelsäureamid und Cyclohexylamin; 16,4 g = 70,1% d. Th. (bezogen auf eingesetztes Dibutylamid), Schmp. 100–102°C, nach Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 101–102° (Lit.⁶⁾ 100–101°C) $C_{10}H_{22}N_2O_2S$ (234,368) ber. S = 13,67%; gef. S = 13,56%.

1-Isobutyl-3-cyclohexylschwefelsäureamid

Aus der Tetralösung der Dinitrosoverbindung von 1,3-Diisobutylschwefelsäureamid und Cyclohexylamin; 14,7 g = 62,8% d. Th., Schmp. 86–89°; nochmal in Tetra gelöst und mit Petroläther ausgefällt: Schmp. 89–90°C

$C_{10}H_{22}N_2O_2S$ (234,368) ber. C = 51,26% gef. C = 51,14%,
 H = 9,46% H = 9,46%,
 N = 11,95% N = 11,06%,
 S = 13,67% S = 14,00%.

Darstellung von Alkylamidosphwefelsäurealkylestern $RNH-SO_2-OR_1$

Die oben erhaltene Tetrachlorkohlenstofflösung des entsprechenden Nitrosamids wird zu 45 ml des betreffenden Alkohols in einen Kolben gegeben. Dann setzt man einen Rückflußkühler auf und mäßigt die unter Stickstoffentwicklung verlaufende Reaktion durch Kühlen des Kolbens mit Wasser oder Eiswasser. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung erwärmt man den Kolbeninhalt 20 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluß und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Die Tetralösung des Esters wird nun dreimal mit etwas Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert, und mit gekörntem $CaCl_2$ getrocknet.

²⁸⁾ I. Mitt.: R. SOWADA, J. prakt. Chem. **20**, 310 (1963).

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

Propylamidosphwefelsäurepropylester

Aus der Dinitroverbindung von 1,3-Dipropylschwefelsäurediamid und Propylalkohol; 14,7 g = 81,1% d. Th. (bezogen auf eingesetztes Dipropylamid); $K_{P_{1,5}}$ 116 °C, n_D^{20} 1,4362, d_4^{20} 1,099 g/cm³

$C_6H_5NO_3S$ (181,260) ber.	C = 39,76%	gef. C = 40,59%,
	H = 8,34%	H = 8,57%,
	N = 7,73%	N = 7,38%,
	S = 17,69%	S = 16,99%.

Butylamidosphwefelsäureäthylester

Aus der Dinitroverbindung von 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid und Äthanol; 13,6 g = 75,1% d. Th.; $K_{P_{1,2}}$ 111 °C, n_D^{20} 1,4350, d_4^{20} 1,100 g/cm³.

$C_6H_{15}NO_3S$ (181,260) ber.	C = 39,76%	gef. C = 39,21%,
	H = 8,34%	H = 8,25%,
	N = 7,73%	N = 7,66%,
	S = 17,69%	S = 17,19%.

Butylamidosphwefelsäurepropylester

Aus der Dinitroverbindung von 1,3-Dibutylschwefelsäurediamid und Propanol; 15,9 g = 81,5% d. Th.; $K_{P_{1,5}}$ 122 °C, n_D^{20} 1,4372, d_4^{20} 1,073 g/cm³.

$C_7H_{17}NO_3S$ (195,287) ber.	C = 43,06%	gef. C = 42,70%,
	H = 8,77%	H = 8,59%,
	N = 7,17%	N = 6,95%,
	S = 16,42%	S = 16,37%.

Isobutylamidosphwefelsäureäthylester

Aus der Dinitroverbindung von 1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid und Äthanol; 13,4 g = 73,9% d. Th.; $K_{P_{1,3}}$ 107 °C, n_D^{20} 1,4339, d_4^{20} 1,097 g/cm³.

$C_6H_{15}NO_3S$ (181,260) ber.	C = 39,76%	gef. C = 40,25%,
	H = 8,34%	H = 8,40%,
	N = 7,73%	N = 7,75%,
	S = 17,69%	S = 17,27%.

Isobutylamidosphwefelsäurepropylester

Aus der Dinitroverbindung von 1,3-Diisobutylschwefelsäurediamid und Propanol; 15,3 g = 78,5% d. Th.; $K_{P_{1,2}}$ 116 °C, n_D^{20} 1,4361, d_4^{20} 1,070 g/cm³.

$C_7H_{17}NO_3S$ (195,287) ber.	C = 43,06%	gef. C = 43,80%,
	H = 8,77%	H = 8,41%,
	N = 7,17%	N = 7,41%,
	S = 16,42%	S = 16,05%.

Die IR-Spektren wurden im Institut für Analytische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie angefertigt, wofür ich Herrn Prof. Dr. GEYER sowie Herrn Dozent Dr. DOERFFEL zu Dank verpflichtet bin.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1964.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18 B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 166/65