

Darstellung und Eigenschaften von Trimethyl-(dialkylamido-sulfonyl)-ammoniumhalogeniden

Von

H. Safari und A. Blaschette

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität,
Braunschweig, BRD

(Eingegangen am 27. April 1970)

Aus Dialkylamidofluoriden oder -bromiden und Trimethylamin werden thermisch stabile kristalline 1 : 1-Additionsverbindungen (Tab. 1) erhalten, die auf Grund von IR-Spektren die Sulfonylammonium-Struktur $[\text{R}_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{X}^-$ besitzen. Verglichen mit den zugrunde liegenden Sulfohalogeniden sind sie durch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der Halogenatome gekennzeichnet. Beschrieben werden die Thermolyse und die Reaktionen dieser Verbindungen mit einigen protonenaktiven Stoffen (Wasser, Äthanol, Phenol, Thiophenol). Mit Hexamethyldisilazan liefern sie N,N-Dialkyl-N'-trimethylsilylsulfamide, während die freien Sulfohalogenide auch bei erhöhter Temperatur nicht mit dem Disilazan reagieren.

Synthesis and Properties of Trimethyl-(dialkylamidofulfonyl)-ammonium Halides

Treatment of dialkylamidofulfonyl chlorides or bromides with trimethylamine affords stable crystalline 1 : 1 addition compounds of the general formula $[\text{R}_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{X}^-$ (cf. Table 1). Evidence for this formulation is obtained from IR spectra. A striking difference between these compounds and the parent sulfonyl halides is the enhanced reactivity of the halogen groups. The thermal degradation and the reactions of the complexes with water, ethanol, phenol, thiophenol, and hexamethyldisilazane are reported. The latter reaction yields N,N-dialkyl-N'-trimethylsilyl sulphamides, whereas the corresponding free dialkylamidofulfonyl chlorides are recovered unchanged from refluxing hexamethyldisilazane.

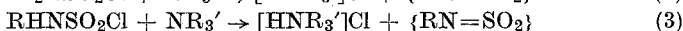
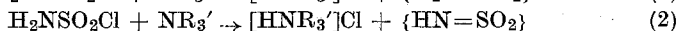
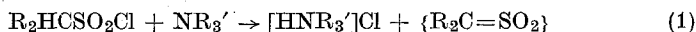
Einleitung

Hinsberg¹, der die Reaktion mit Sulfochloriden als Methode zur Unterscheidung und Trennung von primären, sekundären und tertiären Aminen einführte, nahm an, daß tertiäre Amine sich gegen Sulfochloride inert verhalten. In der Folge zeigte sich jedoch, daß auch die tertiären

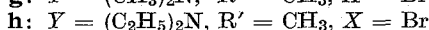
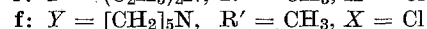
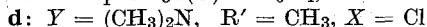
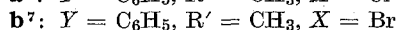
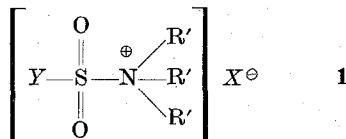
¹ O. Hinsberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2962 (1890); **38**, 906 (1905).

Amine gegenüber Sulfochloriden unbeständig sind und in Abhängigkeit von der Natur des Sulfochlorids und desamins in mannigfaltiger Weise zu reagieren vermögen.

Bei Einwirkung tertiärer Amine auf primäre oder sekundäre Alkan-sulfochloride kommt es im allgemeinen über eine intramolekulare HCl-Abspaltung zur Bildung instabiler Sulfene [Gl. (1)], die bisher nicht isoliert, aber in zahlreichen Abfangreaktionen indirekt nachgewiesen wurden². Bei der Umsetzung von Amidoschwefelsäurechlorid [Gl. (2)] bzw. N-Alkylamidoschwefelsäurechloriden [Gl. (3)] mit geeigneten tertiären Aminen werden Sulfimid^{3, 4} bzw. N-Alkylsulfimide⁵ als reaktive Zwischenprodukte erzeugt, die sich aber, ähnlich den Sulfenen, einer direkten Isolierung entziehen.



Zum Mechanismus dieser Umsetzungen wird angenommen, daß sich in einem ersten Reaktionsschritt aus dem Sulfochlorid und dem Amin ein nicht faßbares Sulfonylammoniumchlorid des Typs **1** bildet⁶, welches dann im Sinne der Gl. (1) bis (3) zerfällt. In Substanz isoliert wurden unseres Wissens nur die Sulfonylammoniumhalogenide **1a**—**1c**^{7, 8}, die sich von Arylsulfohalogeniden ableiten und ihre — wenn auch geringe — Stabilität der Tatsache verdanken, daß sie mangels eines zur SO₂-Gruppe α-ständigen H-Atoms nicht zur Dehydrohalogenierung befähigt sind.



² G. Opitz, *Angew. Chem.* **79**, 161 (1967) sowie die dort zitierte Literatur.

³ R. Appel und G. Berger, *Z. anorg. allgem. Chem.* **327**, 114 (1964).

⁴ R. Appel und R. Helwerth, *Angew. Chem.* **79**, 937 (1967).

⁵ G. M. Atkins und E. M. Burgess, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2502 (1967).

⁶ Eine zusammenfassende Beschreibung der Einwirkung tertiärer Amine auf anorganische und organische Säurehalogenide geben P. Leduc und P. Chabrier, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 2271.

⁷ L. Horner und H. Nickel, *Ann. Chem.* **597**, 20 (1955).

⁸ W. Loop und E. Lührs, *Ann. Chem.* **580**, 225 (1953).

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die neuartigen, bei Raumtemperatur stabilen Verbindungen **1d**—**1h** (Tab. 1), die wir aus Dialkylamidossulfohalogeniden und Trimethylamin erhielten und an Hand von IR-Spektren eindeutig der Klasse der Sulfonylammoniumhalogenide zuordnen konnten. Offensichtlich beruht die Stabilität dieser Komplexe ebenfalls auf der Abwesenheit von H-Atomen in α -Stellung zur SO_2 -Gruppe.

Tabelle 1. Trimethyl-(dialkylamidossulfonyl)-ammoniumhalogenide $[\text{R}_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{X}$

| Verb. | Zers.-Punkt [°C] | Analysenwerte ^a | | | | |
|------------------------|---------------------|----------------------------|--------|---------|---------|---------|
| | | C | H | X | N | S |
| 1d ^b | 45,5—46 | 28,9 | 7,3 | 17,5 | 13,5 | 15,6 |
| | | (29,65) | (7,41) | (17,51) | (13,83) | (15,82) |
| 1e ^c | 65 | 35,7 | 8,6 | 14,8 | 12,1 | 13,7 |
| | | (36,46) | (8,24) | (15,37) | (12,14) | (13,90) |
| 1f ^d | 75 | 39,2 | 7,4 | 14,7 | 10,8 | 12,7 |
| | | (39,61) | (7,83) | (14,61) | (11,54) | (13,22) |
| 1g ^b | 79—80 | 24,1 | 6,0 | 32,5 | 10,6 | 12,9 |
| | | (24,31) | (6,07) | (32,35) | (11,34) | (12,98) |
| 1h ^c | 81—82 | 30,3 | 6,6 | 29,1 | 10,6 | 11,3 |
| | | (30,55) | (6,96) | (29,04) | (10,18) | (11,65) |

^a Berechnete Werte in Klammern.

^b $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{SX}$

^c $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{SX}$

^d $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{SCL}$

Darstellung

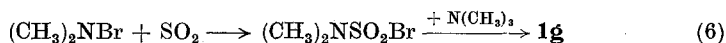
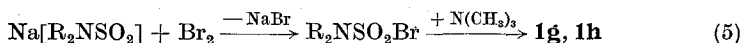
Die Trimethyl-(dialkylamidossulfonyl)-ammoniumchloride **1d**, **1e** und **1f** entstehen mit guter Ausbeute als weiße Niederschläge beim Einleiten von trockenem Trimethylamin in gekühlte Lösungen von Dimethyl-, Diäthyl- bzw. Pentamethylenamidossulfochlorid in Äther, CCl_4 , Benzol oder Cyclohexan:



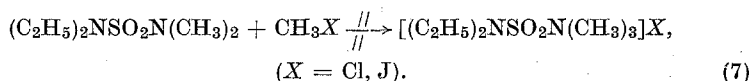
1d, 1e, 1f

In Petroläther als Lösungsmittel findet die Reaktion nicht statt. Solventien höherer Polarität, wie CHCl_3 oder Aceton, sind ebenfalls ungeeignet, da in ihnen die Ammoniumsalze in Umkehrung von Gl. (4) in die Komponenten zerfallen (s. unten).

Während die als Ausgangssubstanzen nach Gl. (4) benutzten Dialkylamidosulfochloride glatt aus Sulfurylchlorid und den entsprechenden Dialkylaminen oder Dialkylammoniumchloriden zugänglich sind⁹⁻¹¹, finden sich die zur Darstellung von **1g** und **1h** benötigten Dialkylamidosulfo-bromide lediglich in einem kurzen Hinweis in der Sekundärliteratur¹² erwähnt. Wir erhielten die zur Zersetzung neigenden Sulfo-bromide über die folgenden Reaktionen, die an anderer Stelle näher beschrieben werden^{13, 14}, und konnten sie mit Trimethylamin glatt zu den Sulfonylammoniumsalzen **1g** und **1h** umsetzen:



Die Bildung der Dialkylamidosulfonylammoniumhalogenide scheint sich auf Trimethylamin als Ammoniumzentrum und auf die schwereren Dialkylamidosulfohalogenide als quaternierende Agentien zu beschränken. So gelang weder die Quaternierung von Triäthylamin oder Pyridin mit Dialkylamidosulfochloriden noch die von Trimethylamin mit Dimethylamidosulfofluorid. Ferner ließ sich N,N-Dimethyl-N',N'-diäthylsulfamid mit Methylchlorid oder Methyljodid selbst bei erhöhter Temperatur im Einschlußrohr nicht zum Ammoniumsalz **1e** bzw. zum entsprechenden Jodid umsetzen:



Eigenschaften und Reaktionen

Die Trimethyl-(dialkylamidosulfonyl)-ammoniumhalogenide **1d** bis **1h** sind weiße, geruchlose, spezifisch leichte Substanzen, die sich an feuchter Luft rasch, bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß nur sehr langsam zersetzen. Bei -20°C sind sie in verschlossenen Glasgefäßen monatelang haltbar. Beim Erhitzen zeigen sie scharfe und für verschiedene Präparate reproduzierbare „Schmelzpunkte“ (Tab. 1), bei denen irreversibler Zerfall, zum Teil unter Rückbildung der Ausgangs-

⁹ R. Behrend, Ann. Chem. **222**, 116 (1884).

¹⁰ W. W. Binkley und E. F. Degering, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3250 (1939).

¹¹ L. Denivelle, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 2147 (1936).

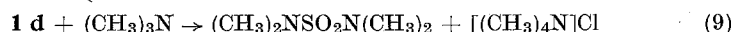
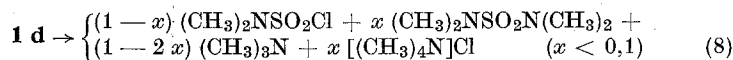
¹² K. Bodenbenner, Privatmitt., zitiert in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XI/2, S. 702 (Stuttgart 1958).

¹³ A. Blaschette und H. Safari, Z. Naturforsch. **25 b**, 319 (1970).

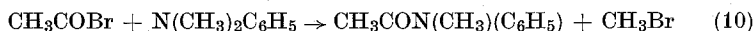
¹⁴ H. Bürger, K. Burczyk, A. Blaschette und H. Safari, Spectrochim. Acta, im Druck.

substanzen eintritt. Die thermische Stabilität nimmt bei den dargestellten Vertretern mit steigender Masse der Dialkylamido- und der Halogen-Gruppe zu.

Die Produkte der thermischen Zersetzung von **1d** wurden näher untersucht. Die bei 60° C und Normaldruck im offenen System durchgeführte Thermolyse liefert als gasförmiges Produkt reines Trimethylamin, als Rückstand vorwiegend Dimethylamidossulfochlorid neben wenig Tetramethylammoniumchlorid und Tetramethylsulfamid [Gl. (8)]. Wird die Zersetzung jedoch in Gegenwart von überschüssigem Trimethylamin bei 80° C im Einschlußrohr vorgenommen, so bilden sich hauptsächlich Tetramethylammoniumchlorid und Tetramethylsulfamid [Gl. (9)]:



Die bei diesen Vorgängen beobachtete Acylierung des Amins zum Tetramethylsulfamid entspricht der Reaktion von Acetyl bromid mit Dimethylanilin [Gl. (10)]¹⁵ bzw. von **1a** mit Trimethylamin [Gl. (11)]⁷ und besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Aminabbau durch Bromcyan nach *J. v. Braun* [Gl. (12)]¹⁶. Im vorliegenden Fall wird das



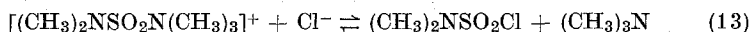
formal aus **1d** abgespaltene Methylchlorid durch in der Hauptreaktion gebildetes [Gl. (8)] oder zugesetztes [Gl. (9)] Trimethylamin quaterniert.

Die Trimethyl-(dialkylamidossulfonyl)-ammoniumhalogenide sind in apolar aprotischen Solventien wie Petroläther, Benzol, Cyclohexan, CCl_4 und Diäthyläther nur wenig, in CHCl_3 und CH_2Cl_2 besser löslich, während sie sich in dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril glatt auflösen. Mit protonenaktiven Stoffen erfolgen Umsetzungen, auf die weiter unten eingegangen wird. Die farblosen Lösungen in aprotischen Solventien riechen stark nach Trimethylamin. Versucht man, die Ammoniumsalze durch Abpumpen des Lösungsmittels zurückzugewinnen, bleibt auch bei Kühlung auf 0° C ein breiiger Rückstand, der vorwiegend aus dem Dialkylamidossulfohalogenid besteht. Da durch eine Quaternierung am Stickstoff die NMR-Signale benachbarter Alkylgruppen allgemein um wesentliche Beträge nach tieferem

¹⁵ *M. Tiffeneau* und *K. Fuhrer*, Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 162 (1914).

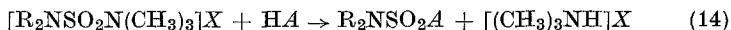
¹⁶ *H. A. Hageman*, Org. Reactions **7**, 198 (1953).

Feld verschoben werden, sollte sich das Sulfonylammoniumkation, sofern es in signifikanter Konzentration in den genannten Lösungen vorliegt, im NMR-Spektrum bemerkbar machen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1d** in CHCl_3 treten bei 30°C jedoch nur zwei Signale bei $\tau = 7,06$ und $\tau = 7,75$ im Intensitätsverhältnis 2 : 3 auf, die den Signalen der Methylprotonen von reinem Dimethylamidofluorsulfid ($\tau = 7,09$) bzw. reinem Trimethylamin ($\tau = 7,78$) im gleichen Solvens entsprechen. Das Gleichgewicht



ist unter diesen Bedingungen also weitgehend nach rechts verschoben. In Übereinstimmung damit wird beim Einleiten von trockenem HCl bei 0°C in die Lösung von **1d** in CHCl_3 sofort Trimethylammoniumchlorid gebildet.

Im Vergleich zu den freien Dialkylamidofluorsulfiden sind die Ammoniumkomplexe **1d—1h** chemisch durch eine erhöhte Reaktivität der Halogengruppen charakterisiert, eine Eigenschaft, die auch bei **1a—1c** beobachtet wurde^{7, 8}. Während das Chlor- oder Bromatom der Sulfohalogenide durch den $-I$ -Effekt der Dialkylamidofluorsulfonyl-Gruppe merklich gemäß $\overset{\delta+}{\text{X}}-\overset{\delta-}{\text{SO}_2\text{NR}_2}$ positiviert ist¹³, liegt es in den Ammoniumsalzen als isoliertes Anion vor. Die Reaktionsbereitschaft dieser Salze äußert sich in ihrem Verhalten gegenüber protonenaktiven Partnern HA , wobei das im Ammoniumkation fixierte Trimethylamin jeweils als Halogenwasserstoff-Akzeptor fungiert:

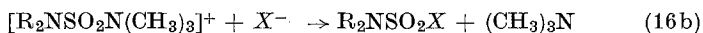


In Wasser lösen sich die Verbindungen **1d—1h** bei Zimmertemperatur rasch und rückstandsfrei auf. Die farblosen Lösungen reagieren kurzzeitig (bei 20°C etwa 3 Minuten lang) neutral bis schwach sauer, dann tritt schnell stark saure Reaktion ein. Gleichzeitig scheidet sich eine geringe Menge des mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Dialkylamidofluorsulfiden aus. In den frischen neutralen wie den sauren Lösungen sind freie Halogenidionen vorhanden, die mit Ag^+ augenblicklich ausfallen; die freien Sulfohalogenide reagieren dagegen verhältnismäßig träge mit AgNO_3 -Lösung. Versetzt man die frisch bereiteten neutralen Lösungen mit überschüssiger Natronlauge oder trägt man die festen Salze direkt in die Lauge ein, so tritt intensiver Amingeruch auf und es scheidet sich kein Sulfohalogenid aus. Die alkalische Hydrolyse von **1f** wurde durch pH-Messungen verfolgt, wobei die Lauge portionsweise zugegeben und das freigesetzte Amin nach jeder Zugabe durch Erwärmen ausgetrieben wurde. Um zu einer pH-stabilen neutralen Lösung zu gelangen, sind zwei Mol Hydroxid pro Formelgewicht **1f** erforderlich.

Offensichtlich dissoziieren die Sulfonylammoniumsalze in wäßriger Lösung primär in die Ionen:



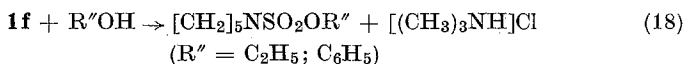
Aus der neutralen Reaktion der frischen Lösungen ist zu schließen, daß es sich bei den hypothetischen Hydroxiden $[\text{R}_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{OH}$ um starke Basen handelt. Die in reinem Wasser beobachteten Zerfallsprodukte entstehen durch konkurrierenden nukleophilen Angriff von H_2O -Molekülen (oder OH^- -Ionen) und Halogenidionen am Schwefelatom des Sulfonylammoniumkations:



In alkalischem Medium erfolgt die Zersetzung einheitlich nach



Durch längeres Erhitzen mit Wasser wird auch das nach Gl. (16b) zurückgebildete Sulfohalogenid hydrolysiert. Auf diese Weise wurde aus **1f** Pentamethylenamidossulfonsäure (Piperidin-N-sulfonsäure) erhalten. Die Reaktion der Ammoniumsalze mit Alkoholen führt zu den entsprechenden Dialkylamidossulfonsäureestern, wie die folgenden Umsetzungen belegen:

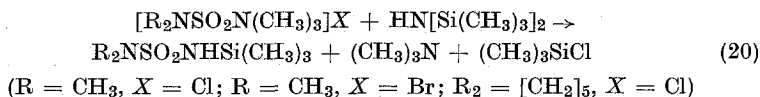


Mit Thiophenol hingegen wird nicht der entsprechende Thiosulfonsäurephenylester, sondern lediglich Diphenyldisulfid neben nicht näher untersuchten Zersetzungsprodukten erhalten; das gleiche Verhalten gegenüber Thiophenol wird auch für **1a** beschrieben⁷.

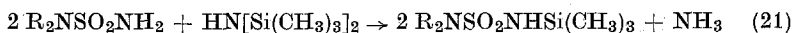
Besonders sinnfällig wird die erhöhte Reaktivität der Sulfonylammoniumsalze bei der Umsetzung mit Hexamethyldisilazan. Während Methansulfochlorid noch in der Lage ist, bei Temperaturen oberhalb 100°C gemäß



zum N-Trimethylsilylmethansulfonamid zu reagieren, verhalten sich Benzol-, Dimethylamido- und Pentamethylenamidossulfochlorid, offensichtlich auf Grund des durch die $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ - bzw. die R_2NSO_2 -Gruppe induzierten positiven Charakters ihrer Chloratome, auch bei 130°C inert gegen Hexamethyldisilazan. Setzt man das Dialkylamidossulfohalogenid hingegen in der „aktivierten“ Form seines Trimethylamin-Addukts ein, so genügen bereits 50 – 80°C , um die Reaktion einzuleiten:



Allerdings treten hierbei, auch wenn Feuchtigkeit und Sauerstoff ausgeschlossen werden, unübersichtliche Nebenreaktionen ein, die zur Gelbfärbung der Produkte führen. Die N,N-Dialkyl-N'-trimethylsilylsulfamide wurden nur nach mehrfachem Umkristallisieren analysenrein erhalten (Ausbeute an Reinprodukt maximal 30%). Einfacher und mit wesentlich besserer Ausbeute sind sie durch Trimethylsilylierung der entsprechenden N,N-Dialkylsulfamide mit Hexamethyldisilazan zugänglich:

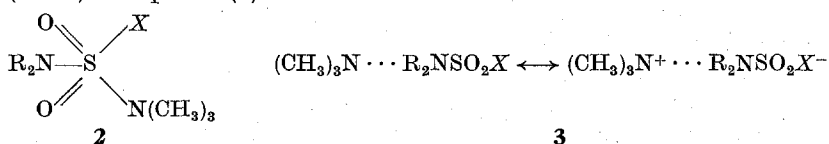


Infrarotspektren und Struktur

Für die 1:1-Additionsverbindungen aus Dialkylamidofulohalogeniden und Trimethylamin kommen außer der salzartigen Ammoniumstruktur **1**, die auf Grund der Eigenschaften dieser Substanzen am plausibelsten ist, grundsätzlich noch zwei weitere Formulierungen in Frage:

1. Eine Struktur mit koordinativer Bindung desamins an das Schwefelatom des Sulfohalogenids unter Erhöhung der Koordinationszahl am Schwefel von 4 auf 5 (**2**),

2. eine lockere Charge-transfer-Beziehung zwischen Sulfohalogenid und tertiärem Amin unter Bildung eines Elektronen-Donator—Akzeptor-(EDA)-Komplexes (**3**).



Eine endgültige Entscheidung zugunsten der Acylammoniumhalogenid-Struktur **1** ist an Hand von IR-Spektren möglich. Die IR-Frequenzen der beiden einfachsten Vertreter (**1d** und **1g**) der neuen Verbindungsklasse sind zusammen mit einer teilweisen Zuordnung in Tab. 2 aufgeführt. Beim Vergleich der durch die Bindungsverhältnisse beeinflussbaren Schwingungen mit denen der freien Dimethylamidofulohalogenide $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), deren Zuordnung durch eine in unserem Arbeitskreis durchgeführte Normalkoordinatenanalyse gesichert ist¹⁴, sowie mit bekannten IR-Daten von freiem Trimethylamin¹⁷ ergeben sich folgende Argumente zugunsten von Struktur **1**:

¹⁷ J. N. Gayles, Spectrochim. Acta **23 A**, 1521 (1967).

Tabelle 2. IR-Frequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{X}$
($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^a

| $[(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ (1d) | $[(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ (1g) | Zuordnung |
|---|---|------------------------------|
| 205 m | | |
| 260 m | 275 m | |
| 304 w | 315 vw | |
| 332 w | | |
| 378 m | 386 m | |
| 463 wb | 463 wb | |
| 513 s | 514 s | γ SO_2 |
| 527 m | 522 s | δ SO_2 |
| 615 vs | 603 vs | ν SNC_3 |
| 735 vs | 742 vs | ν SNC_2 |
| 784 m | 786 m | ν_s NC_3 |
| 960 s | 963 s | ν_s NC_2 |
| | 971 m | |
| 995 vs | 1002 vs | ν_{as} NC_3 |
| | 1045 w | |
| 1067 m | 1077 m | ν_{as} NC_2 |
| | 1137 vw | |
| 1175 vs | 1181 vs | ν_s SO_2 |
| 1243 m | 1244 w | |
| | 1263 vw | ρ CH_3 |
| 1311 s | 1320 s | |
| 1375 s | 1379 m | δ_s CH_3 (?) |
| 1397 vs | 1396 vs | ν_{as} SO_2 |
| 1420 m | 1415 m | |
| | 1426 m | δ_s CH_3 |
| 1450 m | 1446 m | |
| 1472 vs | 1466 m | δ_{as} CH_3 |
| 1488 vs | 1487 vs | |
| | 2481 m | |
| | 2710 s | |
| 2940 m | 2858 w | |
| 2960 sh | 2938 s | |
| 3010 s | 3006 s | ν CH_3 |
| 3028 vs | 3030 s | |

^a Nujol- und Terpen-Verreibungen.

1. Die Spektren von **1d** und **1g** sind nahezu identisch (Tab. 2), da sie das gleiche Ammoniumkation enthalten. Beim Vorliegen von Koordinationsverbindungen mit der *KZ* 5 am Schwefel (2) oder von *EDA*-Komplexen (3) sollten dagegen mit zunehmender Halogenmasse alle Skelettschwingungen deutlich sinken und besonders im Bereich $< 600 \text{ cm}^{-1}$ wesentliche Änderungen auftreten, ähnlich wie es beim Über-

Tabelle 3. Vergleich strukturdiagnostischer IR-Frequenzen [cm⁻¹]

| Verbindung | $\nu_{as}SO_2$ | ν_sSO_2 | $\gamma, \delta SO_2^a$ | ν_{SNC_2} | $\nu_{as}NC_3$ | ν_sNC_3 | Literatur |
|--|----------------|-------------|-------------------------|---------------|----------------|-------------|--------------|
| (CH ₃) ₂ NSO ₂ F | 1408 | 1203 | 405,5/530/773 | 720 | — | — | — |
| (CH ₃) ₂ NSO ₂ Cl | 1389 | 1179 | 313,5/500,5/567 | 718,5 | — | — | 14 |
| (CH ₃) ₂ NSO ₂ Br | 1380 | 1168 | 270/491/529 | 710 | — | — | — |
| (CH ₃) ₃ N | — | — | — | — | 1043 | 825 | 17 |
| [(CH ₃) ₂ NSO ₂ N(CH ₃) ₃]Cl | 1397 | 1175 | 513/527 | 735 | 995 | 784 | diese Arbeit |
| [(CH ₃) ₂ NSO ₂ N(CH ₃) ₃]Br | 1396 | 1181 | 514/522 | 742 | 1002 | 786 | |

^a Bezüglich der Kopplungsverhältnisse dieser Schwingungen untereinander und mit ν_{SX} im Fall der Moleküle (CH₃)₂NSO₂X (X = F, Cl, Br) vgl. ¹⁴.

gang (CH₃)₂NSO₂F → (CH₃)₂NSO₂Cl → (CH₃)₂NSO₂Br zu beobachten ist¹⁴.

2. Bei 2 sollten als Folge der Erhöhung der KZ am Schwefelatom sowohl νSO_2 und νSNC_2 als auch $\gamma, \delta SO_2$ gegenüber den entsprechenden Frequenzen der freien R₂NSO₂X-Moleküle merklich absinken. Sie sind dagegen lagekonstant (Tab. 3). Daß diese Schwingungen beim Übergang von 1d zu 1g zum Teil ansteigen, deutet auf ionische Bindung des Halogens (geringere Wechselwirkung der Kationen im Gitter des Bromids).

3. Gegen eine lockere Charge-transfer-Beziehung (3) spricht das deutliche Absinken der NC₃-Skelett-Valenzschwingungen von 1d und 1g gegenüber der entsprechenden Schwingung von freiem Trimethylamin (Tab. 3).

4. Allein die Acylammoniumhalogenid-Struktur 1 liefert eine plausible Erklärung für die starke Bande bei 615 cm⁻¹ im Spektrum des Chlorids 1d bzw. bei 603 cm⁻¹ im Fall des Bromids 1g. Sie kann sinnvoll nur ν_{SNC_3} zugeordnet werden.

Damit dürfte die Charge-transfer-Struktur, wie sie für die 1:1-Addukte von Arylsulfohalogeniden mit Trimethylamin angenommen wurde^{7, 8}, ebenfalls zugunsten der Acylammoniumhalogenid-Formulierung 1a—1c auszuschließen sein.

Wir danken sowohl Herrn Prof. Dr. U. Wannagat für die Förderung dieser Arbeit als auch Herrn Doz. Dr. H. Bürger für seine Hilfe bei der Aufnahme und der Interpretation der IR-Spektren.

Experimenteller Teil

1. Ausgangssubstanzen

Nach Literaturangaben wurden erhalten: $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$, Sdp.₁₀ 66° C (Lit.¹⁰ Sdp.₁₀ 66° C), n_D^{20} 1,4522 (Lit.¹⁰ n_D^{20} 1,4526), aus Sulfurylchlorid und Dimethylammoniumchlorid⁹; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$, Sdp.₅ 70° C (Lit.¹⁰ Sdp.₅ 69° C), n_D^{20} 1,4554 (Lit.¹⁰ n_D^{20} 1,4564), aus Sulfurylchlorid und Diäthylamin¹⁰; $[\text{CH}_2]_5\text{NSO}_2\text{Cl}$, Sdp.₃ 104° C (Lit.¹¹ Sdp.₁₄ 120° C), n_D^{20} 1,4951, aus Sulfurylchlorid und Piperidin¹¹; $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{F}$, Sdp.₁₄ 42—43° C (Lit.¹⁸ Sdp.₁₄ 42—43° C), n_D^{20} 1,3773, aus dem Sulfochlorid mit wäßriger KF-Lösung¹⁸; $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdp.₁₀ 116° C, n_D^{20} 1,4476, aus $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ und Diäthylamin⁹; $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$, Schmp. 96° C (Lit.⁹ Schmp. 96—96,5° C), aus $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ und NH_3 ⁹.

2. Darstellung der Trimethyl-(dialkylamidossulfonyl)-ammoniumhalogenide (Tab. 1)

a) Allgemeine Vorschrift für **1d—1f** [Gl. (4)]: In eine Lösung von 10 g Dialkylamidossulfochlorid in 50 ml absol. Äther wird bei —10° C unter Rühren trockenens $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ eingeleitet. Nach etwa 4stdg. Reaktion wird das ausgefallene Produkt unter Feuchtigkeitsausschluß (Umkehrfritte) abfiltriert, mehrere Male mit absol. Petroläther gewaschen und an der Ölpumpe bei Zimmertemp. getrocknet; Ausb. 85—95%.

b) Darstellung von **1g** und **1h** über die Natrium-dialkylamidossulfinate [Gl. (5)]: Zu einer auf —20° C gekühlten und gerührten Suspension von 13,1 g (0,1 Mol) Na-Dimethylamidossulfinat bzw. 15,9 g (0,1 Mol) Na-Diäthylamidossulfinat (Darstellung siehe¹³) in absol. CCl_4 tropft man langsam eine Lösung von 16 g (0,1 Mol) Brom im gleichen Lösungsmittel. Das Halogen wird rasch unter Entfärbung umgesetzt. Anschließend wird unter Feuchtigkeitsausschluß vom NaBr abfiltriert, in das auf —10° C gekühlte Filtrat sofort trockenens $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ eingeleitet und der Niederschlag isoliert, wie oben beschrieben. Enthält die $\text{R}_2\text{NSO}_2\text{Br}$ -Lösung freies Brom (an der Farbe erkenntlich), was häufig infolge der geringen thermischen Stabilität der Sulfo-bromide der Fall ist, muß das Sulfo-bromid durch Fraktionierung der Lösung isoliert¹³, in Äther oder CCl_4 gelöst und dann mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ umgesetzt werden. Auf diese Weise wird verhindert, daß die Produkte durch mit-ausfallendes $[\text{BrN}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ ¹⁹ verunreinigt werden.

c) Darstellung von **1g** über N-Bromdimethylamin [Gl. (6)]: In eine Lösung von 0,25 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{NBr}$ in CCl_4 (Darstellung siehe²⁰) wird bei 0° C so lange SO_2 eingeleitet, bis das Gewicht um 16 g (0,25 Mol SO_2) zugenommen hat. Anschließend wird 2 Stdn. im SO_2 -Strom vorsichtig zum Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlung auf —10° C wird trockener Stickstoff durch die Lösung geleitet, bis das austretende Gas nicht mehr nach SO_2 riecht. Die so erhaltene $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Br}$ -Lösung¹⁴, welche wegen der Instabilität des Sulfo-bromids etwas elementares Brom sowie ein unlösliches Zersetzungsprodukt enthält, wird über eine Umkehrfritte filtriert, das Sulfo-bromid durch fraktionierte Vakuumdestillation isoliert¹³ und, wie unter b) beschrieben, mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ umgesetzt.

¹⁸ DR.-Pat. 667 544; *Houben-Weyl*, I. c.¹², S. 703.

¹⁹ *H. Böhme* und *K. Krause*, *Chem. Ber.* **84**, 170 (1951).

²⁰ *V. L. Heasley*, *P. Kovacic* und *R. M. Lange*, *J. org. Chem.* **31**, 3050 (1966).

d) Weitere Versuche zur Darstellung von Trialkyl-(dialkylamido-sulfonyl)-ammoniumhalogeniden:

α) Zu 4,5 g (0,025 Mol) $[\text{CH}_2]_5\text{NSO}_2\text{Cl}$ in 50 ml absol. Äther wurde bei -10°C unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 2,0 g (0,025 Mol) Pyridin in 10 ml Äther zugetropft. Nach 6stdg. Rühren bei dieser Temp. war lediglich eine schwache Trübung festzustellen, die im Verlauf von weiteren 18 Stdn. nicht mehr zunahm. Ähnlich negativ verliefen analoge Versuche mit den Kombinationen Pentamethylenamidosulfochlorid + Triäthylamin, Dimethylamidosulfochlorid + Pyridin bzw. Triäthylamin und Diäthylamidosulfochlorid + Pyridin bzw. Triäthylamin.

β) In eine Lösung von 5 g $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{F}$ in 50 ml absol. Äther wurde bei -10°C während 3 Stdn. trockenes $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ eingeleitet. Dabei konnten keinerlei Anzeichen für die Bildung eines schwerlöslichen Addukts festgestellt werden; die Lösung blieb vollkommen klar und farblos. Bei der Fraktionierung wurde das Sulfofluorid unverändert wiedergewonnen.

γ) 3 g $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{F}$ und überschüss. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ wurden in einem evakuierten Einschlußrohr im Verlauf von mehreren Tagen bis auf 150°C erhitzt und, da bis dahin keine Reaktion sich bemerkbar machte, 36 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Das Gemisch blieb klar und farblos; beim Öffnen des Rohrs entwich Amin und das Sulfofluorid wurde unverändert zurückerhalten.

δ) In eine Lösung von 6 g $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 30 ml absol. Äther, die auf -30°C gekühlt war, wurde langsam CH_3Cl eingeleitet, wobei die Temp. im Verlauf von 4 Stdn. bis auf 0°C gesteigert wurde. Es trat keine Trübung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb das Tetraalkylsulfamid unverändert zurück.

ε) 2 g $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurden mit einem Überschuß an CH_3Cl im Einschlußrohr im Verlauf mehrerer Tage auf 150°C erhitzt, dann 24 Stdn. bei dieser Temp. belassen. Es trat wiederum keine Reaktion ein, das Sulfamid wurde zurückgewonnen.

ζ) Bei 4stdg. Erwärmen von 2 g $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit überschüss. CH_3J zum Rückfluß erfolgte keine Reaktion.

3. Thermische Zersetzung von Trimethyl-(dimethylamidosulfonyl)-ammoniumchlorid

a) 10 g (0,05 Mol) **1 d** wurden in einem 50-ml-Zweihalskolben durch Erwärmen auf 60°C (Badtemp.) in einem langsamen Strom von trockenem N_2 zersetzt. Die vom Gasstrom mitgeführten flüchtigen Produkte wurden in zwei mit flüssigem N_2 gekühlten Fallen ausgefroren und nach Beendigung der Reaktion (etwa 1 Stde.) in eine Aufbrechampulle unkondensiert. Aus der abgeschmolzenen Ampulle, in der sich bei Zimmertemp. eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit befand, wurde das Produkt im Vak. in eine IR-Gaszelle übergeführt und durch Vergleich seines IR-Spektrums (Auflösung 1 cm^{-1} ; Gasdruck 60 Torr; Zellenlänge 10 cm) mit katalogisierten IR-Gasspektren²¹ als reines $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ identifiziert. Der gelbe breiige Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, wobei sich 6,3 g (0,044 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ abschieden (Sdp.₁₀ 66°C ; n_D^{20} 1,4522). Nach Abdampfen des Wassers wurde aus dem festen Rückstand durch Extraktion mit Äther und Umkristallisation des Ätherlöslichen aus Alkohol 0,5 g $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

²¹ R. H. Pierson, A. N. Fletcher und E. St. Clair Gantz, *Analyt. Chem.* **28**, 1218 (1956).

Schmp. 73° C (Lit.⁹ Schmp. 73° C), isoliert. Das IR-Spektrum des in Äther unlöslichen Anteils war identisch mit dem von handelsüblichem $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$.

b) Durch 1stdg. Erhitzen von 2 g **1d** mit 3 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ im Einschlußrohr auf 80° C und entsprechendes Aufarbeiten wurden 1,3 g (85%) $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 74° C, erhalten.

4. *Reaktionen der Trimethyl-(dialkylamidosulfonyl)-ammoniumhalogenide mit Wasser, Äthanol, Phenol und Thiophenol*

a) 5,0 g (0,02 Mol) **1f** wurden mit 15 ml Wasser 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Einstellen in Eiswasser schied sich die Piperidin-N-sulfonsäure kristallin ab. Die weißen Kristalle wurden aus wenig Wasser umkristallisiert. Schmp. und Mischprobe mit einem durch Hydrolyse von Piperidinsulfochlorid mit siedendem Wasser (5 Stdn.) erhaltenen²² Vergleichspräparat: 197° C (Zers.) [Lit.²²: Schmp. 197° C (Zers.)].

b) 5,0 g (0,02 Mol) **1f** wurden mit 30 ml absol. Äthanol 3 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des überschüss. Alkohols am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen, das unlösliche $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$ abfiltriert, der Äther vertrieben und der flüssige Rückstand im Vak. destilliert. Sdp._{0,01} 89—93° C (Lit.²² für $[\text{CH}_2]_5\text{NSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$: Sdp._{0,01} 90—95° C). Ausb. 3,4 g (85%).

c) 5,0 g (0,02 Mol) **1f** und 1,9 g (0,02 Mol) Phenol wurden in 30 ml absol. Äther 10 Stdn. auf 35—40° C erwärmt. Nach Abfiltrieren des unlöslichen $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$ und Abziehen des Äthers wurde das rohe $[\text{CH}_2]_5\text{NSO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ aus Petroläther (*PÄ*) umkristallisiert. Derbe weiße Kristalle, Schmp. 57° C, Ausb. 2,6 g (60%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$. Ber. C 54,77, H 6,23, N 5,80, S 13,27.
Gef. C 53,8, H 6,2, N 5,5, S 13,9.

d) Zu einer Suspension von jeweils 0,05 Mol der Verbindung **1d** (10,15 g) bzw. **1e** (11,50 g) bzw. **1f** (12,15 g) in 50 ml *PÄ* wurden 5,5 g (0,05 Mol) Thiophenol unter Rühren und Erwärmen auf 35—40° C zugetropft. Nach 30 Min. wurde der *PÄ* abgedampft, der Rückstand mit absol. Äther aufgenommen und das Unlösliche abfiltriert. Aus dem eingengten Filtrat fielen bei —20° C weiße Nadeln aus, die gut löslich in Äther, Benzol, CHCl_3 und CCl_4 , unlöslich in Wasser waren. Schmp. 60—61° C (Lit.⁷ für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5$: Schmp. 60—61° C). Ausb. jeweils etwa 50%.

5. *Reaktion der Trimethyl-(dialkylamidosulfonyl)-ammoniumhalogenide mit Hexamethyldisilazan: N,N-Dialkyl-N'-trimethylsilylsulfamide*

a) 10,15 g (0,05 Mol) **1d** wurden in trockener N_2 -Atmosphäre mit 8,05 g (0,05 Mol) $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (oder einem Überschuß davon) während 2 Stdn. auf 70—80° C erwärmt, das $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ sowie nicht umgesetztes Disilazan im Vak. entfernt, der Rückstand mit absol. Äther extrahiert und der Extrakt weitgehend eingengt. Bei —20° C schieden sich im Verlauf von 24 Stdn. gelbe Kristalle aus, aus denen durch 3maliges Umkristallisieren aus Äther/*PÄ*

²² G. Zinner, Arch. Pharmaz. **291/63**, 7 (1958).

(1 : 1) reines $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ erhalten wurde. Weiße Nadeln, Schmp. 90°C . Ausb. 2,95 g (30%). Löslich in Äther, *PÄ*, Benzol, CHCl_3 .

$\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$ (196,19). Ber. C 30,61, H 8,16, N 14,27, S 16,34, Si 14,31. Gef. C 30,0, H 8,1, N 14,3, S 16,1, Si 14,1.

Molgew.: Gef. 194; 195 (ebullioskop. in Äther).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (10proz. Lösung in Benzol bei 30°C): Scharfe Signale bei $\tau = 7,55$ (NCH_3) und $9,75$ (SiCH_3) im ungefähren Intensitätsverhältnis 2 : 3; NH-Protonen nicht nachweisbar.

Die gleiche Verbindung (Schmp. und Mischschmp. $89\text{--}90^\circ\text{C}$) wurde aus 1,2 g $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$ und 3 g $\text{NH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ durch Rückflußerhitzen während 45 Min. und Umkristallisation aus Äther/*PÄ* (1 : 1) erhalten.

Hydrolyse: 2 g $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ wurden mit 5 ml Wasser 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Weiße sechsseitige Säulen, Schmp. 96°C [Lit.⁹ für $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$: $96\text{--}96,5^\circ\text{C}$].

b) Aus 4,11 g (16,6 mMol) **1g** und 2,66 g (16,6 mMol) $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ wurden, wie unter a) beschrieben, 0,52 g (16%) $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ (Schmp. 90°C) erhalten.

c) Aus 12,15 g (0,05 Mol) **1f** und 8,05 g (0,05 Mol) oder 16,1 g (0,1 Mol) $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ wurden, wie unter a) beschrieben, jeweils 2,4 g (20%) reines $[\text{CH}_2]_5\text{NSO}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ erhalten. Weiße Kristalle, Schmp. 99°C . Löslich in Äther, *PÄ*, Benzol, CHCl_3 .

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$ (236,22). Ber. C 40,67, H 8,47, N 11,85, S 13,57, Si 11,98. Gef. C 40,0, H 8,5, N 11,7, S 13,2, Si 12,0.

Molgew.: Gef. 235 (ebullioskop. in Äther).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (10proz. Lösung in Benzol bei 30°C): Signale bei $\tau = 6,90$ (breit), $8,62$ (breit) und $9,70$ (scharf) im ungefähren Intensitätsverhältnis 4 : 6 : 9; NH-Protonen nicht nachweisbar (Lit.²³ für Piperidin in CCl_4 : $\alpha\text{-CH}_2$ 7,33; $\beta\text{-}/\gamma\text{-CH}_2$ 8,54).

Hydrolyse: 2 g $[\text{CH}_2]_5\text{NSO}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ wurden mit 5 ml Wasser 1 Stde. zum Sieden erhitzt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Äther umkristallisiert. Weiße Kristalle, Schmp. 121°C (Lit.²⁴ für $[\text{CH}_2]_5\text{NSO}_2\text{NH}_2$: Schmp. 120°C).

d) In einem weiteren Versuch, bei dem je 0,1 Mol **1f** und Hexamethyldisilazan zur Reaktion gelangten, wurden die flüchtigen Produkte isoliert. Während der Umsetzung kondensierte sich in einer nachgeschalteten Kühlfalle (-196°C) viel $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (Sdp.₇₆₀ $3,5^\circ\text{C}$). Nach Reaktionsende wurde das flüssige Produkt im Vak. abgetrieben und ebenfalls bei -196°C kondensiert. Es erwies sich hauptsächlich als $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Sdp. 58°C ; n_{D}^{20} 1,3885) neben wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ (Sdp. 98°C ; n_{D}^{20} 1,3774). Als fester Rückstand blieb in der Falle etwas $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$ (Schmp. 271°C) zurück. Die Bildung der beiden letztgenannten Stoffe ist auf Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen.

²³ H. Weitkamp und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2895 (1962).

²⁴ A. Vandì, Th. Moeller und L. F. Audrieth, J. org. Chem. **26**, 1136 (1961).

6. *Einwirkung von Hexamethyldisilazan auf Sulfochloride*

a) 5,73 g (0,05 Mol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und 8,05 g (0,05 Mol) $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ wurden 20 Min. zum Rückfluß (125° C) erhitzt. Nach Abdestillieren des gebildeten $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (n_D^{20} 1,3883) und Umkristallisation des Rückstands aus *PA* wurde $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ in Form langer weißer Nadeln erhalten. Schmp. und Mischprobe mit einem aus $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ erhaltenen²⁵ Vergleichspräparat: 73° C. Ausb. 7,7 g (92%). Hydrolyse: Schütteln mit kaltem Wasser, Eindampfen zur Trockne und Umkristallisieren aus Alkohol/Benzol (1 : 1) lieferte weiße Nadeln, Schmp. 91—92° C (Lit.²⁶ für $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$: Schmp. 89—90° C).

b) 3,6 g (0,025 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ bzw. 4,6 g (0,025 Mol) $[\text{CH}_2]_5\text{NSO}_2\text{Cl}$ bzw. 4,4 g (0,025 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ wurden mit überschüss. $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 5 Stdn. zum Rückfluß (125° C) erhitzt. Anschließende Fraktionierung ergab die unveränderten Ausgangsprodukte.

7. *Meßmethoden*

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12-Gerät (Wellenzahlgenauigkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$), die NMR-Spektren mit einem Varian HA 60-Spektrometer, die pH-Werte mit einem Präzisions-pH-Meter Typ 34 der Fa. Knick (Berlin) und einer Einstab-Glaselektrodenkette der Fa. Schott (Mainz), die Molgewichte mit einem Halbmikroebulliometer der Fa. Gallenkamp ermittelt.

²⁵ A. Blaschette und H. Bürger, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

²⁶ W. M. Lauer und C. M. Langkammerer, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2360 (1935).