

EIN NEUES VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON S,S-DIALKYLSCHWEFELDIIMIDEN¹

Manfred Haake

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität
Marburg (Germany)

(Received in Germany 12 September 1970; received in UK for publication 6 October 1970)

S,S-Dialkylschwefeldiimide sind bisher durch Einwirken eines gasförmigen Gemisches von Chloramin/Ammoniak auf Thioäther in mäßigen Ausbeuten erhalten worden².

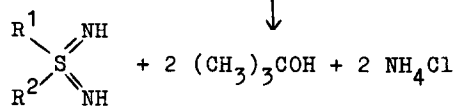
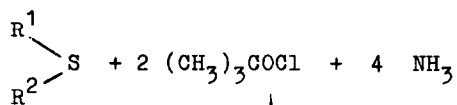
Um die aufwendige und schwierig kontrollierbare Darstellung des Gasgemisches³ zu umgehen, wurde ein Verfahren entwickelt, dessen Durchführung einfach ist und das zu befriedigenden Ausbeuten führt.

Dabei wird durch Zutropfen von t-Butylhypochlorit zu einer gut gekühlten ammoniakalischen Lösung des Thioäthers in Acetonitril wahrscheinlich zuerst Chloramin "in situ" gebildet und sofort zur Umsetzung gebracht. Ein primärer Angriff des t-Butylhypochlorits am Thioäther analog der Oxydation zu Sulfoxiden und Sulfonen⁴ ist ebenfalls zu diskutieren.

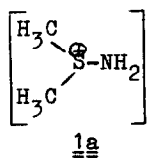
Die Struktur der dargestellten S,S-Dialkylschwefeldiimide 1 - 8 wurde durch Analysen sowie IR- und NMR-Spektren gesichert.

Über Eigenschaften der neuen S-Alkyl-S-benzyl-schwefeldiimide 3-8 wird noch berichtet.

An Stelle von t-Butylhypochlorit wurden auch N-Chlor- sowie N-Brom-succinimid eingesetzt. Diese lieferten unter den bisher gewählten Reaktionsbedingungen nur in geringer Ausbeute z. B. 1 neben einer größeren Menge des Salzes 1a². Letzteres bildet in wässriger Lösung ein schwer lösliches Pikrylsulfonat (Fp. 217⁰ C).



1 - 8



X: Cl, Br

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{SO}_3$

	R ¹	R ²	Fp. (°C)	Ausb. (%)
<u>1</u>	CH ₃	CH ₃	105	48
<u>2</u>	CH ₃	CH ₂ CH ₃	53	54
<u>3</u>	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	89	40
<u>4</u>	CH ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	87	33
<u>5</u>	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	91	30
<u>6</u>	C(CH ₃) ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	112	27
<u>7</u>	n-C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅	83	49
<u>8</u>	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	130	28

Literatur

- Mitt. II über azaanaloge Sulfonylverbindungen
Mitt. I M. Haake, *Angew. Chem.* 82, 391 (1970)
Angew. Chem. 9, 373 (1970) Internat. Edn.
- J. A. Cogliano u. G. Braude, *J.org.Chemistry* 29, 1397 (1964)
R. Appel, H.W. Fehlhaber, D. Hänssgen u. R. Schöllhorn,
Chem. Ber. 99, 3108 (1966)
R. G. Laughlin u. W. Yellin, *J. Amer.chem.Soc.* 89, 2435 (1967)
- R.G. Laughlin, *Chemiker Ztg*, 92, 383 (1968)
- C. Walling u. M.J. Mintz, *J.org.Chemistry* 32, 1286 (1967)
L. Skattebol, B. Boulette u. S. Solomon, *ibid.* 32, 3111 (1967)
R. Harville u. S.F.Reed. jr., *ibid.* 33, 3976 (1968)
C.R.Johnson u. J.J. Rigau, *J. Amer.chem.Soc.*, 91, 5398 (1969)