

Wie die Temperaturkoeffizienten in der Tafel 7 zeigen, ist die saure Hydrolyse dieser Ester eine Ester- und nicht eine Acetal-hydrolyse<sup>13)</sup>. Hier liegt also wieder der Fall vor, daß die negativierenden Substituenten die Geschwindigkeit einer Reaktion in benachbarter Stellung so erheblich herabsetzen, daß die an der entfernteren Stelle stattfindende Reaktion, die früher infolge ihrer Langsamkeit nicht in Erscheinung trat, jetzt in geringerem Maße verlangsamt erscheint und dadurch vorherrschend wird<sup>16)</sup>.

Aus der Tafel 8 sind die relativen Werte für die *n*-Alkyl-, Methylen-, Äthyliden- und Trichloräthylidenester der untersuchten  $\alpha$ -Oxysäuren ersichtlich. Die zwei erstgenannten und die letztgenannte dieser Ester werden nach den Temperaturkoeffizienten zu schließen als Ester hydrolysiert. Jedoch weisen die relativen Werte in diesen Fällen keinen einheitlichen Einfluß der Mono- und Dialkylsubstitution in der  $\alpha$ -Stellung auf.

Tafel 8. Die relativen  $k_s$ -Werte der Ester der  $\alpha$ -Oxysäuren bei 25°.

Säurekomponente	<i>n</i> -Alkyl- ester	Methylen- ester	Äthyliden- ester	Trichloräthy- lidenester
Glykolsäure . . . . .	91.8			169
Milchsäure . . . . .	100	100	100	100
$\alpha$ -Oxy-isobuttersäure . . . . .	33.3	33.2	47.1	9.45
Methyl-äthyl-glykolsäure . . . . .	10.0	9.50	24.3	2.93

Außergewöhnliche Verhältnisse haben uns verhindert, auch die Mono- und Dichloräthylidenderivate der  $\alpha$ -Oxysäuren einer näheren reaktions-kinetischen Untersuchung zu unterziehen, obgleich auch diese Verbindungen von uns schon dargestellt worden sind. Die Untersuchung dieser neuen Verbindungen wird demnächst in anderem Zusammenhang näher beschrieben werden.

### 181. Burckhardt Helferich und Horst Grünert: Dimesyl-imid, eine starke Säure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig].

(Eingegangen am 14. September 1940.)

Vor einiger Zeit wurde die zufällige Entdeckung des Di-methansulfonyl-imids, abgekürzt Dimesyl-imid ( $\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ , mitgeteilt<sup>1)</sup>. Am bequemsten ist diese Substanz zugänglich durch „Mesylieren“ von Ammoniak in der Weise, daß man auf Ammonchlorid in konzentrierter wäßriger Lösung (bzw. Aufschämmung) 2 Mol. Mesylchlorid und 4 Mol. NaOH einwirken läßt.

Wenn ein Imidwasserstoff im Pyrrol, weiter im Succinimid und Phthalimid stark saure Eigenschaften zeigt, so ist die Fähigkeit und Neigung eines solchen Imidwasserstoffs, ein Proton abzugeben, unter dem Einfluß der beiden Mesylgruppen noch erheblich gesteigert. Dimesyl-imid ist eine starke Säure, erheblich stärker als Essigsäure. Messungen mit dem Jonometer bei Zimmertemperatur ergaben für eine  $n/10$ -Lösung des Dimesylimids ein  $p_{\text{H}}$  1.27, für  $n/100$ -Lösung  $p_{\text{H}}$  2.20, für  $n/1000$ -Lösung  $p_{\text{H}}$  3.25<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 545, 178 [1940].

<sup>2)</sup> Für diese Messungen haben wir Hrn. v. Stryk zu danken.

Sehr glatt reagiert Dimesylimid mit Diazo-äthan zu Dimesyl-äthylamin und mit Diazoessigester zu Dimesyl-glycin-äthylester<sup>1)</sup>.

In gleicher Weise wie Ammonchlorid kann man auch salzaures Äthylamin (bzw. Methylamin) mesylieren. Verwendet man dabei 2 Mol. Mesylchlorid, so entsteht Dimesyl-äthylamin, bei Anwendung von nur einem Mol. Mesylchlorid die entsprechende Mono-mesylverbindung. Mesyl-methylamin und Mesyl-äthylamin sind destillierbare Verbindungen von neutraler Reaktion, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen.

Im Zusammenhang mit den Eigenschaften mesylierter Aminosäuren interessierte uns die Hydrolyse der einfachen *N*-Mesylderivate dieser Arbeit. Eine Verbindung wie das Dimesyl-äthylamin kann man — auch z. B. nach seiner Herstellung aus Dimesyl-imid und Diazoäthan — als Äthylester des Dimesyl-imids auffassen. Gegen Säuren, auch z. B. starke Salzsäure, sind aber trotzdem die Verbindungen dieser Arbeit sehr beständig.

Alkali spaltet aus dem Dimesyl-äthylamin in der Hitze ein Äquivalent Säure — Methansulfonsäure — unter Bildung von Monomesyl-äthylamin ab. Die Hydrolyse in Dimesyl-amin und Äthanol wurde nicht beobachtet und spielt, wenn überhaupt, in diesem Fall nur eine sehr untergeordnete Rolle. Dimesyl-imid ist auch gegen heißes Alkali sehr beständig. Nach 2-stdg. Erhitzen in überschüssiger 2-*n*.NaOH konnten 90% unverändert wieder-gewonnen werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Dimesyl-imid ( $\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ .

Ein Gemisch von 2.14 Gew.-Tln. Ammonchlorid (= 1 Mol.) und 5 Vol.-Tln. Wasser wird unter Eiskühlung und kräftigem Rühren portionsweise mit 9.2 Gew.-Tln. Mesylchlorid (= 6.2 Vol.-Tln. = 2 Mol.) und 32 Vol.-Tln. 5-*n*. NaOH (= 4 Mol.) tropfenweise versetzt, so daß die Lösung bis zum Schluß schwach alkalisch bleibt. Von der Natronlauge sind ein Mol, zur Neutralisation der Salzsäure aus Ammonchlorid, zwei weitere zur Bindung der entstehenden Salzsäure und das vierte für die entstehende Säure, das Dimesyl-imid, notwendig. Nach beendeter Reaktion wird mit konz. Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft, der feste Rückstand durch Stehenlassen im Exsiccator über Alkali möglichst salzsäurefrei gemacht und dann in mehreren Portionen mit Aceton erschöpfend extrahiert. Der Auszug hinterläßt nach dem Verdampfen 6.2 Gew.-Tle., d. s. fast 90% d. Th. an rohem Dimesyl-imid.

Zur vollständigen Reinigung wurde, allerdings unter erheblichen Verlusten, aus einem halben Volumen Eisessig umkristallisiert. Die Substanz ist in allen Punkten mit der früher beschriebenen<sup>1)</sup> identisch. Bisher wurden — ohne nähere Untersuchung — ein Natriumsalz, ein Zinksalz und ein Silbersalz hergestellt. Als starke Säure reagiert Dimesyl-imid glatt mit Diazoäthan zu Dimesyl-äthylamin (s. II.).

#### II. Dimesyl-äthylamin ( $\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

Ein Gemisch von 4.1 g salzaurem Äthylamin in 5 ccm Wasser wird bei 0 bis 5° mit 15 g (etwa 10 ccm = 2.6 Mol.) Mesylchlorid und 47 ccm (4.7 Mol.) 5-*n*. NaOH wie bei I mesyliert. Das so entstehende Dimesyl-

äthylamin fällt als neutrale Substanz schon aus der alkalischen Lösung bei der Darstellung aus. Ausb. 4.7 g (47% d. Th.). Durch Uinkristallisieren aus etwa 30 Tln. Wasser wird die Verbindung rein mit dem Schmp. 94—95° (korr.) erhalten. Sie ist leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Dioxan und Pyridin, schwerer in Wasser, Methanol, Äthanol, Butanol und so gut wie unlöslich in Petroläther.

Zur Analyse wurde über  $P_2O_5$  (20°, 2 nm, 5 Stdn.) getrocknet.

4.693 mg Sbst.: 4.115 mg  $CO_2$ , 2.360 mg  $H_2O$ . — 2.659 mg Sbst.: 0.166 ccm  $N_2$  (25.5°, 764 mm). — 8.091 mg Sbst.: 18.850 mg  $BaSO_4$ .

$C_4H_{11}O_4NS_2$  (201.22). Ber. C 23.85, H 5.51, N 6.96, S 31.87.

Gef., „, 23.91, „, 5.63, „, 7.18, „, 32.00.

Die Verbindung wird auch aus Dimesyl-imid (2 g in 30 ccm absol. Aceton) mit Diazoäthan in quantitativer Ausbeute und großer Reinheit erhalten.

### III. Mesyl-äthylamin $CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ .

Eine Mischung von 8.15 g Äthylammoniumchlorid mit 10 ccm Wasser wird, wie bei I, mit 11.4 g (7.7 ccm = 1 Mol.) Mesylchlorid und 40 ccm (2 Mol.) 5-n. NaOH bei 2—5° mesyliert. Durch Ansäuern, Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Aceton und Verjagen des Acetons wird die Substanz als Flüssigkeit erhalten. Zur Reinigung wurde bei 0.3 mm destilliert.  $Sdp_{0.3}$  105.5—107° (korr.). Farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit;  $d_{24}$  1.191.

4.893 mg Sbst.: 5.270 mg  $CO_2$ , 3.230 mg  $H_2O$ . — 3.073 mg Sbst.: 0.301 ccm  $N_2$  (22.5°, 748 mm). — 25.960 mg Sbst.: 49.270 mg  $BaSO_4$ .

$C_3H_9O_2NS$  (123.14). Ber. C 29.23, H 7.37, N 11.38, S 26.03.

Gef., „, 29.37, „, 7.39, „, 11.14, „, 26.07.

### IV. Mesyl-methylamin $CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$ .

Auf die gleiche Weise wird das Mesyl-methylamin hergestellt. Aus 135 g Methylammoniumchlorid, 228 g (154 ccm) Mesylchlorid (1 Mol.) und 850 ccm 5-n. NaOH (2.1 Mol.) werden 128 g (etwa 60% d. Th.) erhalten.  $Sdp_{0.3}$  118°.  $d_{24}$  1.275. Die Substanz ist flüssig, reagiert neutral und ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.

5.083 mg Sbst.: 4.095 mg  $CO_2$ , 2.980 mg  $H_2O$ . — 2.742 mg Sbst.: 0.305 ccm  $N_2$  (22°, 756 mm).

$C_2H_7O_2NS$  (103.12). Ber. C 21.99, H 6.47, N 12.84. Gef. C 21.97, H 6.56, N 12.80.

### V. Dimesyl-methylamin ( $CH_3 \cdot SO_2)_2N \cdot CH_3$ .

Es fällt als Nebenprodukt bei der Darstellung von IV als in Wasser schwer lösliche Substanz (Ausb. 5 g) aus, lässt sich aus 10 Tln. Wasser umkristallisieren und schmilzt dann bei 115.5—116.5° (korr.). Die wäßrige Lösung reagiert neutral, die Eigenschaften der Verbindung sind denen des Dimesyl-äthylamins sehr ähnlich.

5.192 mg Sbst.: 3.690 mg  $CO_2$ , 2.300 mg  $H_2O$ . — 4.488 mg Sbst.: 0.287 ccm  $N_2$  (22°, 755 mm).

$C_8H_{14}O_4NS_2$  (187.20). Ber. C 19.23, H 4.85, N 7.48. Gef. C 19.38, H 4.96, N 7.35.