

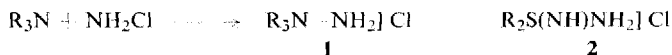
Rolf Appel und Dieter Hänssgen

Notiz über ein vereinfachtes Verfahren zur Chloraminierung von Aminen und Thioäthern¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 13. Juli 1970)

1,1,1-Trialkyl-hydraziniumchloride (**1**) und S,S-Dialkyl-sulfodiiminiumchloride (**2**) können leicht durch Chloraminierung der betreffenden tertiären Amine bzw. Thioäther gewonnen werden²⁻⁶⁾, z. B.



Das hierzu benötigte Chloramin/Ammoniak-Gemisch wird in dem von *Sisler* und Mitarbb.^{2,3)} entwickelten Chloramin-Generator hergestellt. Modifizierte Apparaturen wurden von *Cogliano* und *Braude*⁴⁾ sowie von *Laughlin*⁷⁾ beschrieben. Von Nachteil bei dieser Methode ist der apparative Aufwand, da die Wirkungsweise des Generators stark von der Konstruktion des Reaktionskopfes (besonders der Einstellung der Düsen) abhängt, und gute Resultate meist erst nach längerer Einarbeitung erzielt werden.

Wir fanden nun, daß man auf die vorgeschaltete NH_2Cl -Synthese im Chloramin-Generator verzichten und die Verbindungen **1** und **2** in ähnlich guter Ausbeute herstellen kann, wenn das mit N_2 verdünnte Chlorgas direkt in die mit Ammoniak gesättigten Lösungen der Amine bzw. Thioäther geleitet wird. Das vereinfachte Verfahren erlaubt eine kontinuierliche und störungsfreie Arbeitsweise.

Bei dieser Umsetzung dürfte ebenfalls zuerst Chloramin entstehen, das in einem zweiten Reaktionsschritt mit dem Amin bzw. Thioäther zu den Verbindungen **1** und **2** weiterreagiert.

Beschreibung der Versuche

1,1,1-Trimethyl-hydraziniumchlorid: Als Reaktionsgefäß dient ein 2-l-Dreihalskolben, dessen äußere Schläffe mit zwei Gaseinleitungsrohren für Ammoniak und das Cl_2/N_2 -Gemisch versehen sind. Dem mittleren Schliff ist ein weites Gasableitungsrohr aufgesetzt. Man löst bei -40° 3.6 Mol NH_3 in 1 l Isopropylalkohol und fügt 177 g (3.0 Mol) *Trimethylamin* hinzu. Anschließend wird bei -40° während 3 Std. unter intensivem magnetischem Rühren 1.5 Mol *Chlorgas*, das man mit ca. der dreifachen Menge N_2 verdünnt, eingeleitet. Das verbrauchte NH_3 wird kontinuierlich durch weiteres Einleiten von NH_3 ergänzt (ca. 1 Mol/Stde.). Die Reaktionslösung wird filtriert und der Rückstand dreimal mit je 100 cm heißem Methanol

¹⁾ XXXVIII. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XXXVII. Mitteil.: R. Appel und G. Vollmer, Chem. Ber. **103**, 2555 (1970).

²⁾ H. H. Sisler, F. T. Neth, R. S. Drago und D. Yaney, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3906 (1954).

³⁾ G. M. Omietanski und H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1211 (1956).

⁴⁾ J. A. Cogliano und G. L. Braude, J. org. Chemistry **29**, 1397 (1964).

⁵⁾ R. Appel, H. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

⁶⁾ R. G. Laughlin und W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2435 (1967).

⁷⁾ R. G. Laughlin, Chemiker-Ztg. **11**, 383 (1968).

gewaschen. Man dampft die vereinigten Filtrate zur Trockene ein und reinigt das Rohprodukt durch Extrahieren mit Acetonitril oder Essigester/Methanol (9 : 1) im Soxhlet. Ausb. 85.1 g (52%, bez. auf eingesetztes Cl_2). Schmp. 244–246°.

1.1.1-Triäthyl-hydraziniumchlorid: 304 g (3.0 Mol) *Triäthylamin* werden wie vorstehend beschrieben mit 1.5 Mol Cl_2 umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Chloroform/Äther umkristallisiert. Schmp. 174–176°. Ausb. 120 g (52%).

S.S-Dimethyl-sulfodiimin: Man löst 31 g (0.5 Mol) *Dimethylsulfid* in 1.5 l Isopropylalkohol, kühlt auf 0° und sättigt die Lösung mit *Ammoniak*. Anschließend werden bei 0° unter intensivem Rühren während 3 Std. 1.5 Mol *Chlorgas*, das man mit der dreifachen Menge Stickstoff verdünnt, eingeleitet. Das verbrauchte *Ammoniak* wird kontinuierlich durch weiteres Einleiten von NH_3 ergänzt (ca. 1 Mol/Stde.). Nach 12stdg. Stehenlassen wird die Lösung filtriert, der Rückstand dreimal mit je 100 ccm Methanol gewaschen, und die vereinigten Filtrate werden bei 40° i. Wasserstrahlvak. zur Trockene eingedampft. Zur Aufarbeitung wird das *Dimethylsulfodiimin* in seine *N.N'*-Dibromverbindung⁸⁾ übergeführt. Dazu löst man den Rückstand in 2 l Wasser, fügt unter Rühren 150 g K_2CO_3 hinzu und kühlt die Lösung durch Einwerfen kleiner Eisstückchen auf 0°. Unter intensivem Turbinieren tropft man während 45–60 Min. eine Lösung von 24 ccm *Brom* in 150 ccm Methanol dazu. Nach beendeter Bromierung saugt man das *N.N'*-Dibrom-dimethylsulfodiimin ab, wäscht zuerst gründlich mit Wasser, dann mit Methanol. Ausb. 31 g (25%, bez. auf den eingesetzten Thioäther).

⁸⁾ R. Appel und D. Hänssgen, *Angew. Chem.* **79**, 96 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 91 (1967).