

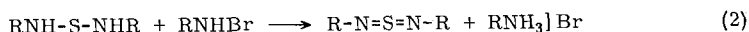
Rolf Appel und Jürgen Kohnke

Notiz über eine vereinfachte Synthese aliphatischer Schwefeldiimide¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 11. Mai 1971)

Kürzlich haben wir über eine neue Synthese von aliphatischen Schwefeldiimiden (**1**) durch Umsetzung von Bis(dimethylamino)-sulfan mit Gemischen aus primären Aminen und deren Mono-*N*-halogenverbindungen berichtet²⁾. Sie können einfacher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen der Amin/Bromamin-Gemische gewonnen werden. Wir nehmen an, daß hierbei zunächst Bis(alkylamino)-sulfan entsteht, das dann mit Bromalkylamin zu **1** weiterreagiert:



1

1	R
a	CH ₃
b	C ₂ H ₅
c	n-C ₃ H ₇

Die Ausbeuten sind bei dieser Reaktion im Vergleich zum zuvor beschriebenen Verfahren²⁾ um etwa 15–20% geringer. Dafür entfällt die zeitraubende zweistufige Synthese des Bis(dimethylamino)-sulfans³⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Schwefelwasserstoff wurde in Stahlflaschen von der Firma *Gerling, Holz & Co./Düsseldorf*, Methyl-, Äthyl- und Propylamin von der Firma *Merck/Darmstadt*, bezogen.

Dimethyl- und Diäthylschwefeldiimid (1a bzw. 1b): Zu einer Lösung von 0.88 Mol *Amin* in 150 ccm Chloroform tropft man bei –40° 48 g (0.3 Mol) *Brom* in 50 ccm Chloroform. Anschließend leitet man bei 0° unter intensivem Rühren 3.4 g (0.1 Mol) *Schwefelwasserstoff* durch ein ca. 15 mm weites Einleitungsrohr in die Lösung. Nach 12 stdg. Rühren wird filtriert, die restlichen Alkylammoniumbromide werden mit 200 ccm Äther ausgefällt und erneut

¹⁾ XLV. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, XLIV. Mitteil.: *R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn*, Chem. Ber. **104**, 2250 (1971).

²⁾ *R. Appel und J. Kohnke*, Chem. Ber. **103**, 2152 (1970).

³⁾ *E. S. Blake*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1267 (1934).

filtriert. Die flüchtigen Anteile werden nun bei 40° i. Vak. in eine auf -78° gekühlte Vorlage gesaugt, der Inhalt der Vorlage über Natriumsulfat getrocknet und anschließend destilliert. Ausb. 5.4 g **1a** (60%) bzw. 6.7 g **1b** (56%).

Dipropylschwefeldiimid (1c): Wie vorstehend beschrieben, werden 0.88 Mol *Propylamin* mit 0.3 Mol *Brom* und 0.1 Mol *Schwefelwasserstoff* umgesetzt. Anschließend engt man auf das halbe Volumen ein, wäscht mit 50proz. Kaliumcarbonatlösung bromidfrei, trocknet die organische Phase über Calciumchlorid und destilliert. Ausb. 8.8 g (60%).

Alle Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer Siedepunkte und NMR-Spektren mit denen authentischer Proben²⁾ identifiziert.

[181/71]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Telefon (06201) 3635, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5,5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. —

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.