

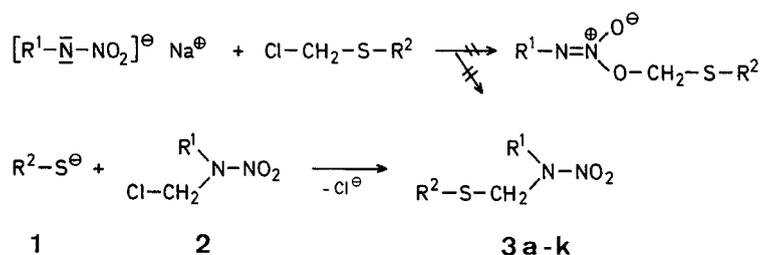
Nitramine; III¹.**Alkylthiomethyl- und Arylthiomethyl-nitramine und ihre Sulfone**

D. THAMER und B. UNTERHALT

Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn, D-355 Marburg

Im Verlauf unserer Untersuchungen über Nitramine hatten wir gute Ergebnisse bei der Alkylierung der Nitramin-Natriumsalze mit Chloromethyl-alkyl-äthern in wasserfreiem Acetonitril erzielen können¹. Bei der analogen Reaktion mit α -Chloro-thioäthern versagte diese Methode jedoch. Es konnten zwar mittels ¹H-N.M.R. im Rohprodukt durch die Lage des $\text{>N-CH}_2\text{-S-}$ bzw. $\text{-O-CH}_2\text{-S-}$ Singulett geringe Anteile N- und O-Alkyl-Derivat nachgewiesen werden, jedoch gelang lediglich die Destillation von Methylthiomethyl-nitramin (**3a**) in unbefriedigender Ausbeute.

Eine Alternative zur Synthese der N-Alkyl- und N-Aryl-Derivate **3a-k** bot sich nun in der Reaktion von Chloromethyl-alkylnitraminen¹ mit Mercaptiden (Schema A).



Schema A

Wir arbeiteten dabei in äthanolischer Lösung; die Thioäther **3a-k** waren wegen ihres höheren Siedepunktes von geringen Anteilen der als Nebenprodukt gebildeten Äther destillativ trennbar (Tabelle 1).

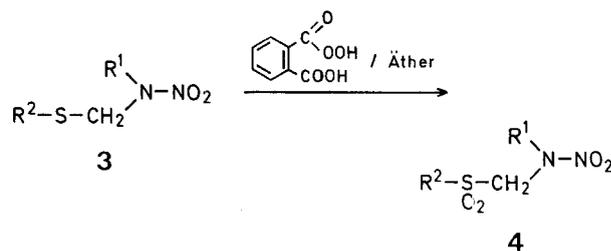
Tabelle 1. Alkylthiomethyl- und Arylthiomethyl-nitramine (**3**) aus Mercaptiden (**1**) und Chloromethyl-alkylnitraminen (**2**)

R ¹	R ²	Ausbeute (%)	Kp bzw. F	n _D ²⁰	Elementaranalysen
a	CH ₃	59	Kp: 112–115°/12 torr	1.5230	C ₃ H ₈ N ₂ O ₂ S (136.2) ber. C 26.46 H 5.92 N 20.57 S 23.54 gef. 26.22 6.06 20.65 23.37
b	C ₂ H ₅	61	Kp: 115–117°/12 torr	1.5147	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (150.2) ber. C 31.99 H 6.71 N 18.65 S 21.35 gef. 31.69 6.61 18.84 21.28
c	CH ₃	78	Kp: 115–117°/12 torr	1.5133	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (150.2) ber. C 31.99 H 6.71 N 18.65 S 21.35 gef. 31.96 6.89 18.35 21.30
d	C ₂ H ₅	61	Kp: 113–116°/12 torr	1.5062	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (164.2) ber. C 36.56 H 7.36 N 17.06 S 19.52 gef. 36.58 7.26 17.18 19.59
e	CH ₃	53	Kp: 63°/0.1 torr	1.5069	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (164.2) ber. C 40.43 H 7.92 N 15.71 S 17.99 gef. 40.61 8.23 15.66 17.70
f	C ₂ H ₅	60	Kp: 64–66°/0.04 torr	1.5022	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (178.3) ber. C 48.47 H 5.08 N 14.13 S 16.17 gef. 48.90 5.27 13.86 16.54
g	CH ₃	54	Kp: 102°/0.05 torr	1.5850	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (198.2) ber. C 50.92 H 5.70 N 13.19 S 15.10 gef. 51.02 5.71 12.93 14.89
h	C ₂ H ₅	73	Kp: 103–105°/0.03 torr	1.5798	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (212.3) ber. C 50.92 H 5.70 N 13.19 S 15.10 gef. 50.87 5.78 13.42 15.50
i	CH ₃	25	F: 59–60° ^a		C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (212.3) ber. C 53.07 H 6.23 N 12.38 S 14.17 gef. 53.28 6.36 12.27 14.55
j	C ₂ H ₅	49	Kp: 130–133°/0.05 torr	1.5734	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (226.3) ber. C 50.92 H 5.70 N 13.19 S 15.10 gef. 50.53 5.50 13.23 14.68
k	CH ₃	54	F: 51–52° ^a		C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (212.3) ber. C 50.92 H 5.70 N 13.19 S 15.10 gef. 50.53 5.50 13.23 14.68

^a Nicht korrigiert.

Um einheitlich Festprodukte zu erhalten bzw. die spektroskopischen Eigenschaften zu studieren, versuchten wir, einige Thioäther in ihre Sulfone überzuführen. Während die Oxidation mit Perhydrol/Eisessig in keinem Fall gelang, was wohl auf die Instabilität der Acetal-Struktur zurückzuführen ist, konnten die Sulfone **4a, e–k** bei der Einwirkung von Phthalmonopersäure in ätherischer Lösung ohne Schwierigkeiten gewonnen werden (Tabelle 2)².

Beim Vergleich der ¹H-N.M.R.-Spektren von Thioäthern und Sulfonen, beispielsweise **3j** und **4j**, verschieben sich erwartungsgemäß die Protonen-Singulets an der Sulfonylgruppe in **4j** paramagnetisch. Der Einfluß der Sulfon-Gruppe



wirkt sich aber auch auf R¹=CH₂—CH₃ aus, indem das Quartett der Methylen-Gruppe deutlich zu tieferem Felde verlagert ist³.

Tabelle 2. Alkyl-alkyl(aryl)sulfonmethyl-nitramine (**4**) durch Oxidation von Alkyl-alkyl(aryl)thiomethyl-nitraminen (**3**)

R ¹	R ²	Ausbeute (%)	F ^a	Elementaranalysen
a	CH ₃	35	90–91°	C ₃ H ₈ N ₂ O ₄ S (168.2) ber. C 21.42 H 4.79 N 16.66 S 19.06 gef. 21.82 4.90 16.53 18.84
e	CH ₃	61	80–81°	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₄ S (196.2) ber. C 30.60 H 6.16 N 14.27 S 16.34 gef. 30.15 6.36 14.14 16.02
f	C ₂ H ₅	78	52–53°	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (210.3) ber. C 34.27 H 6.71 N 13.32 S 15.25 gef. 33.93 6.78 13.50 15.31
g	CH ₃	85	118–119°	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄ S (230.2) ber. C 41.73 H 4.37 N 12.16 S 13.92 gef. 42.23 4.31 12.15 14.22
h	C ₂ H ₅	87	110–111°	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₄ S (244.3) ber. C 44.25 H 4.95 N 11.47 S 13.12 gef. 44.29 5.24 11.64 12.99
i	CH ₃	65	118–119°	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₄ S (244.3) ber. C 44.25 H 4.95 N 11.47 S 13.12 gef. 44.47 5.05 11.33 13.99
j	C ₂ H ₅	88	84–85°	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (258.3) ber. C 46.50 H 5.46 N 10.84 S 12.41 gef. 46.04 5.79 10.83 12.14
k	CH ₃	96	129–130°	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₄ S (244.3) ber. C 44.25 H 4.95 N 11.47 S 13.12 gef. 43.82 5.00 11.42 13.55

^a Nicht korrigiert.

Herstellung von Alkylthiomethyl- und Arylthiomethyl-nitraminen (3); allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wird unter Feuchtigkeitsausschluß metallisches Natrium (0.03 g-atom) in absolutem Äthanol (50 ml) gelöst. Man gibt das Mercaptan (0.03 mol) hinzu [Methylmercaptan (1.45 g) wird aus einer Bombe eingeleitet], rührt 30 min weiter und läßt eine Lösung des Chloromethyl-alkylnitramins (0.03 mol) in absolutem Äthanol (20 ml) zutropfen, wobei unter Wärmeentwicklung Natriumchlorid ausfällt. Man erhitzt 30 min zum Sieden, trennt vom Natriumchlorid ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotavapor. Der ölige Rückstand wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert, der Äther-Auszug mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther vollständig entfernt. Das leicht gefärbte Rohprodukt enthält Spuren des entsprechenden Äthoxymethyl-alkylnitramins, die durch Destillation im Wasserstrahlvakuum abtrennbar sind.

Oxidation von Alkylthiomethyl- und Arylthiomethyl-nitraminen (3) zu Alkylsulfonmethyl- bzw. Arylsulfonmethyl-nitraminen (4):

Der Thioäther (0.01 mol) wird in trockenem Äther (30 ml) gelöst und auf -10° abgekühlt. Man läßt eine abgekühlte Lösung von Phthalmonopersäure (2.0 g) in Äther zutropfen, läßt das Gemisch 5 Stunden bei Raumtemperatur stehen, extrahiert die Äther-Phase mit 10%iger Natriumcarbonat-Lösung, wäscht mit Wasser nach und saugt die Kristalle ab. Diese werden aus Äthanol umkristallisiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingang: 18. Februar 1973

¹ B. Unterhalt, D. Thamer, vorstehende Mitteilung.

² H. Böhme, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 379 (1937).

³ Zur Lage der CH_2 -Gruppen in Thioäthern und Sulfonen s. auch: K. Doerffel, W. Höbold, H. Knauf, *Z. Chem.* **13**, 73 (1973).