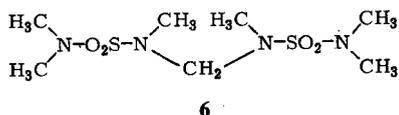


Tab. 1: Ethoxymethyl- und Alkylthiomethyl-trialkylsulfonyldiamide 1–5

Nr.	R	R ¹	Sdp. ^o 0,4 Torr	n _D ²⁰	Ausb. % d. Th.
1	CH ₃	OC ₂ H ₅	86–87	1,4470	38
2	CH ₂ C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	130–131	1,5079	20
3	CH ₃	SCH ₃	90–91	1,4681	22
4	CH ₃	SC ₃ H _{7-n}	100–101	1,4703	30
5	CH ₃	SC ₄ H _{9-n}	112–114	1,4712	42

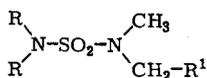


Aminomethylierungen an 1,3-Dialkylsulfonyldiamiden sind schon seit einiger Zeit bekannt²⁾. Beim Einsatz von Trialkylsulfonyldiamiden stießen wir aber auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Obwohl wir beim Vereinigen der flüssigen Trialkylsulfonyldiamide mit 35-proz. Formaldehyd-Lösung und Amin bzw. wäßriger Aminlösung und 1 stdg. Rühren unterhalb 30° eine fast vollständige Umsetzung zu den erwarteten Produkten erreichten, war bei der Destillation der mit Diethylether extrahierten, gut getrockneten Rohprodukte nur **6** zu isolieren. Offenbar katalysierte in geringer Menge vorhandenes Trialkylsulfonyldiamid die Spaltungsreaktion; denn wir konnten diese Störung ausschalten, indem wir die gut getrocknete etherische Lösung des Rohproduktes mit Natriumhydrid versetzten, über Nacht rührten und das abgeschiedene Natriumsalz abfiltrierten. Nun waren die in Tab. 2 aufgeführten, bei Raumtemp. einige Zeit beständigen Verbindungen **7–11** einwandfrei darzustellen. **7** gewannen wir zudem auf anderem Wege durch 3stdg. Rühren von Trimethylsulfonyldiamid-Natrium und N,N-Dimethylmethyleniminiumchlorid³⁾ in wasserfreiem Acetonitril.

Aus **11**, das wir nicht analysenrein erhielten, bildeten wir in ethanol. Lösung das Pikrat-**7–10** spalteten jedoch zurück und gaben das Amin-Pikrat –, bei **8** gelang die Umsetzung zum Methiodid. **6** erhielten wir übrigens auch, wenn die Edukte mehrere Std. unter Rückfluß miteinander reagierten oder wenn beispielsweise **7** mit 1 Tr. Wasser versetzt und 3 Std. unter Rückfluß gerührt wurde. **6** entstand daneben direkt aus Trimethylsulfonyldiamid und Paraformaldehyd (in Kohlenstofftetrachlorid bzw. Acetonitril) oder Formaldehyd-Lösung (in Ethanol) sowie aus Trimethylsulfonyldiamid-Natrium und Dibrommethan oder Diiodmethan in Acetonitril (s. exp. Teil)*).

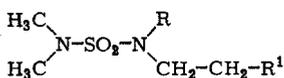
* Analog **7–11** konnten wir beispielsweise aus 1,3-Dimethylsulfonyldiamid Bis-Piperidinomethyl-1,3-dimethylsulfonyldiamid vom Schmp. 64–65° in 40proz. Ausb. darstellen [C₁₄H₃₀N₄O₂S (318,5) Ber.: C 52,8 H 9,49 N 17,6 S 10,1; Gef.: C 52,3 H 9,48 N 17,6 S 10,4], Bis-Morpholinomethyl-1,3-dimethylsulfonyldiamid vom Schmp. 85–87° in 90proz. Ausb. u. a. aus dem Bis-Lithium-Salz und zugehörigem Methyleniminiumchlorid [C₁₂H₂₆N₄O₄S (322,4) Ber.: C 44,7 H 8,13 N 17,4 S 9,9; Gef.: C 44,3 H 7,87 N 17,1 S 9,7].

Tab. 2: Dialkylaminomethyl-trialkylsulfonyldiamide 7-11



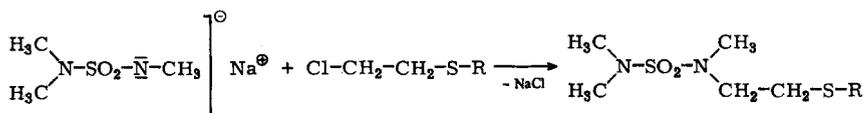
Nr.	R	R ¹	Sdp. Torr °		n _D ²⁰	Ausb. % d. Th.
7	CH ₃	N(CH ₃) ₂	0,01	80-81	1,4580	65
8	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	0,01	79-80	1,4567	72
9	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	0,05	94-95	1,4571	53
10	CH ₃		0,02	94-95	1,4771	60
11	CH ₃		0,3	105-106		60

Tab. 3: Dialkylaminoethyl- und Diethylaminopropyl-trialkylsulfonyldiamide 15-21



Nr.	R	R ¹	Sdp. Torr		n _D ²⁰	Ausb. % d. Th.
15	CH ₃	N(CH ₃) ₂	0,05	98-100	1,4601	30
16	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	0,1	95-97	1,4605	35
17	CH ₃	N(C ₃ H ₇₋₁) ₂	0,02	78-80	1,4612	87
18	CH ₃		0,02	94-95	1,4804	95
19	CH ₃		0,02	106-108	1,4810	92
20	CH ₃	CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	0,02	94-95	1,4621	90
21	C ₂ H ₅	CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	0,03	86-87	1,4612	85

Wir versuchten auch die Alkylierung mit 2-Chlorethylbenzylether unter verschiedenen Bedingungen, was jedoch mißlang. Ließen wir aber 2-Chlordiethylsulfid oder 2-Chlor-



12: R = C₂H₅
13: R = CH₂-C₆H₅

ethylbenzylsulfid auf Trimethylsulfonyldiamid-Natrium in Acetonitril einwirken, so fielen die Thioether **12** und **13** in unbefriedigender Ausbeute an; **13** überführten wir in sein festes Sulfon **14**.

Wesentlich günstiger gestalteten sich die Umsetzungen von Trialkylsulfonyldiamiden mit 2-Chlorethyl-dialkylaminen. Nach einigen Vorversuchen zeigte sich, daß 5stdg. Rückflußerhitzen von Natriumsalz und chloriertem Amin optimal ist. Die in Tab. 3 zusammengefaßten Verbindungen **15–21** – bei **20** und **21** wurde 3-Chlorpropyl-diethylamin eingesetzt – stellen klare farblose bis schwach gelb gefärbte, i. Feinvak. destillierbare Flüssigkeiten dar, die teilweise (**15**, **16**) in ihre Pikrate übergeführt wurden. **15** und **16** konnten auch durch Phasentransferkatalyse erhalten werden.

Experimenteller Teil

Geräte: NMR-Spektrometer Varian T 60 und XL 100 (40°, TMS als int. Stand.); IR-Spektrometer Perkin-Elmer 257; 185 CHN-Analysator Hewlett-Packard, CH-Analysator n. Salzer, S n. Schöniger; Schmp. mit dem Mikroskopheiztisch Leitz (unkorr.); Refraktometer Zeiss 16560.

Ethoxymethyl- und Alkylthiomethyl-trialkylsulfonyldiamide 1–5 (PTC)

0,03 mol Trialkylsulfonyldiamid werden mit 0,035 mol Chlormethylethylether bzw. Chlormethylalkylthioether und 1 mmol Benzyltrimethylammoniumchlorid in 50 ml Kohlenstofftetrachlorid gelöst, mit 10 ml 50proz. Natronlauge versetzt und 5 Std. bei 70° heftig gerührt. Nach dem Erkalten trennt man die org. Phase ab, wäscht bis zur neutralen Reaktion mit Wasser, engt ein und destilliert an der Ölpumpe (Tab. 1).

1: $C_6H_{16}N_2O_3S$ (196,4) Ber.: C 36,7 H 8,28 N 14,3 S 16,3 Gef.: C 36,4 H 8,17 N 13,8 S 16,8. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 1,18 (tr, 3H, J = 7 Hz); 2,75 (s, 6H); 2,83 (s, 3H); 3,50 (q, 2H, J = 7 Hz); 4,53 (s, 2H).

2: $C_{12}H_{20}N_2O_3S$ (272,4) Ber.: C 52,9 H 7,40 N 10,3 S 11,8 Gef.: C 52,7 H 7,06 N 10,1 S 12,1. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 1,13 (tr, 3H, J = 7 Hz); 2,73 (s, 6H); 3,43 (q, 2H, J = 7 Hz); 4,33 (s, 2H); 4,43 (s, 2H); 7,25 (s, 5H).

3: $C_5H_{14}N_2O_2S_2$ (198,3) Ber.: C 30,3 H 7,12 N 14,1 S 32,3 Gef.: C 30,2 H 7,29 N 13,9 S 32,3. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 2,13 (s, 3H); 2,77 (s, 6H); 2,83 (s, 3H); 4,30 (s, 2H).

4: $C_7H_{18}N_2O_2S_2$ (226,4) Ber.: C 37,1 H 8,02 N 12,4 S 28,3 Gef.: C 37,8 H 8,12 N 11,9 S 28,4. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 1,00 (tr, 3H, J = 7 Hz); 1,2–2,0 (m, 2H); 2,57 (tr, 2H, J = 7 Hz); 2,77 (s, 6H); 2,83 (s, 3H); 4,30 (s, 2H).

5: $C_8H_{20}N_2O_2S_2$ (240,4) Ber.: C 40,0 H 8,39 N 11,7 S 26,7 Gef.: C 40,1 H 8,40 N 11,5 S 26,5. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 0,8–1,9 (m, 7H); 2,57 (tr, 2H, J = 7 Hz); 2,77 (s, 6H); 2,82 (s, 3H); 4,30 (s, 2H).

Bis-Trimethylsulfonyldiamidomethan (**6**)

a) 4,2 g (0,03 mol) Trimethylsulfonyldiamid werden in 50 ml Ethanol gelöst, mit 1,5 g 35proz. Formaldehyd-Lsg. versetzt und 5 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Man engt nach dem Erkalten ein, gibt 20 ml Wasser hinzu und extrahiert 3 mal mit je 50 ml Diethylether. Nach dem Trocknen der Etherphasen über Kaliumcarbonat entfernt man das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Diethylether/Petrolether um. Schmp. 90–91°, Ausb. 4,0 g (92% d.Th.).

b) 0,03 mol Trimethylsulfonyldiamid-Natrium werden in 50 ml trockenem Acetonitril mit 0,036 mol Dibrommethan (Diiodmethan) 5 h auf 50° erhitzt. Nach dem Einengen wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Entfernen der getrockneten Chloroformphase umkristallisiert. $C_7H_{20}N_4O_4S_2$ (288,4) Ber.: C 29,2 H 6,99 N 19,4 S 22,2 Gef.: C 29,1 H 7,02 N 19,6 S 22,1. IR (KBr): 1350, 1140 ($-SO_2-$); 955, 920 cm^{-1} (SN). ^1H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 2,78 (s, 12H); 2,87 (s, 6H); 4,70 (s, 2H).

Dialkylaminomethyl-trialkylsulfonyldiamide 7–11

0,02 mol Trialkylsulfonyldiamid werden mit 0,04 mol Formaldehyd-Lsg. und 0,04 mol Amin bzw. wäßriger Amin-Lsg. gemischt und 1 h unter Kühlen (< 30°) gerührt. Man extrahiert mehrfach mit Diethylether, wäscht mit Wasser nach, trocknet über Kaliumcarbonat und läßt nach Zugabe von etwas Natriumhydrid über Nacht weiterrühren. Nach dem Abfiltrieren des Natriumsalzes wird die Lösung eingeengt und an der Ölpumpe destilliert (Tab. 2).

7: $C_6H_{17}N_3O_2S$ (195,3) Ber.: C 36,9 H 8,77 N 21,5 S 16,4 Gef.: C 36,4 H 8,78 N 21,5 S 16,4. IR (Film): 1330, 1150 ($-SO_2-$); 945 cm^{-1} (SN). ^1H-NMR (CCl_4): δ (ppm) = 2,32 (s, 6H); 2,80 (s, 6H); 2,88 (s, 3H); 3,85 (s, 2H).

8: $C_8H_{21}N_3O_2S$ (223,3) Ber.: C 43,0 H 9,48 N 18,8 S 14,4 Gef.: C 42,9 H 10,12 N 18,8 S 14,4. IR (Film): 1320, 1145 ($-SO_2-$); 935 cm^{-1} (SN). ^1H-NMR (CCl_4): δ (ppm) = 1,12 (tr, 6H, $J = 7$ Hz); 2,27 (s, 6H); 2,72 (s, 3H); 3,22 (q, 4H, $J = 7$ Hz); 3,67 (s, 2H).

Methoiodid: 2,2 g **8** werden in 20 ml trockenem Diethylether mit 1,4 g Iodmethan versetzt, 3 h bei Raumtemp. gerührt und die gelblichen Kristalle aus Diethylether/Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 128–129°.

9: $C_8H_{21}N_3O_2S$ (223,3) Ber.: C 43,0 H 9,48 N 18,8 S 14,4 Gef.: C 42,4 H 9,46 N 18,9 S 14,7. IR (Film): 1325, 1145 ($-SO_2-$); 940 cm^{-1} (SN). ^1H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 1,03 (tr, 6H, $J = 7$ Hz); 2,65 (q, 4H, $J = 7$ Hz); 2,77 (s, 6H); 2,82 (s, 3H); 3,97 (s, 2H).

10: $C_9H_{21}N_3O_2S$ (235,4) Ber.: C 45,9 H 8,99 N 17,9 S 13,6 Gef.: C 46,0 H 9,05 N 18,0 S 13,9.

11-Pikrat: Schmp. 135–136°. $C_{14}H_{22}N_6O_{10}S$ (466,4): Ber.: C 36,1 H 4,75 N 18,0 S 6,9 Gef.: C 36,4 H 4,68 N 18,4 S 6,9.

Ethylthioethyl-trimethylsulfonyldiamid (12) und Benzylthioethyl-trimethylsulfonyldiamid (13)

0,02 mol Trimethylsulfonyldiamid-Natrium werden in etwa 50 ml trockenem Acetonitril suspendiert und mit der äquimol. Menge 2-Chlordiethylsulfid bzw. 2-Chlorethylbenzylsulfid 24 h bei 40° gerührt. Nach Abfiltrieren des Natriumchlorids engt man ein und destilliert an der Ölpumpe.

12: Sdp._{0,06} = 96–98°, $n_D^{20} = 1,4877$, Ausb.: 19%. $C_7H_{18}N_2O_2S_2$ (226,4) Ber.: C 37,1 H 8,02 N 12,4 S 28,3 Gef.: C 37,0 H 7,91 N 12,6 S 28,0. IR (Film): 1320, 1140 ($-SO_2-$); 935 cm^{-1} (SN). ^1H-NMR (CCl_4): δ (ppm) = 1,23 (tr, 3H, $J = 7$ Hz); 2,57 (q, 2H, $J = 7$ Hz + m, 2H); 2,77 (s, 6H); 2,83 (s, 3H); 3,3 (m, 2H).

13: Sdp._{0,03} = 150–152°, $n_D^{20} = 1,5448$, Ausb.: 25%. $C_{12}H_{20}N_2O_2S_2$ (288,4) Ber.: C 50,0 H 6,99 N 9,7 S 22,2 Gef.: C 49,9 H 7,14 N 9,6 S 22,3. IR (Film): 1320, 1130 ($-SO_2-$); 940 cm^{-1} (SN). ^1H-NMR (CCl_4): δ (ppm) = 2,5 (m, 2H); 2,70 (s, 9H); 3,2 (m, 2H); 3,70 (s, 2H); 7,30 (s, 5H).

Benzylsulfonylethyl-trimethylsulfonyldiamid (14)

5 mmol **13** werden in trockenem Diethylether gelöst und mit 0,01 mol frisch bereiteter Phthalmonopersäure-Lsg.⁴⁾ versetzt. Man läßt unter gelegentlichem Umschwenken 5 h bei Raumtemp. stehen, trennt die ausgefallene Phthalsäure ab und extrahiert mehrmals mit Chloroform. Nach dem

Entfernen des Lösungsmittels werden die Kristalle aus Ethanol/Diethylether umkristallisiert. Schmp. 72–73°, Ausb.: 80%. $C_{12}H_{20}N_2O_4S_2$ (320,4) Ber.: C 45,0 H 6,29 N 8,7 S 20,0 Gef.: C 45,0 H 6,22 N 8,6 S 20,1. 1H -NMR(CD_3CN): δ (ppm) = 2,77 (s, 6H); 2,80 (s, 3H); 3,0–3,7 (m, 4H); 4,33 (s, 2H); 7,43 (s, 5H).

Dialkylaminoalkyl-trialkylsulfonyldiamide 15–21

0,02 mol Trialkylsulfonyldiamid-Natrium werden in etwa 50 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert, mit der äquimol. Menge des chlorierten Amins versetzt und unter Rühren 5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man vom Natriumchlorid ab, engt ein und destilliert an der Ölpumpe. **15** und **16** wurden auch nach der für die Darstellung von **1–5** beschriebenen PTC-Methode aus Trimethylsulfonyldiamid und 2-Chlorethyl-dialkylammonium-chlorid gewonnen (Tab. 3).

15: $C_7H_{19}N_3O_2S$ (209,3) Ber.: C 40,2 H 9,15 N 20,1 S 15,3 Gef.: C 39,5 H 9,14 N 19,7 O 15,3. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 2,23 (s, 6H); 2,50 (tr, 2H, J = 6 Hz); 2,71 (s, 6H); 2,78 (s, 3H); 3,17 (tr, 2H, J = 6 Hz).

Pikrat: Schmp. 138–139°. $C_{13}H_{22}N_6O_9S$ (438,4) Ber.: C 35,6 H 5,06 N 19,2 S 7,3 Gef.: C 35,6 H 5,11 N 19,1 S 7,3.

16: $C_9H_{23}N_3O_2S$ (237,4) Ber.: C 45,5 H 9,77 N 17,7 S 13,5 Gef.: C 44,9 H 9,97 N 17,6 S 13,5. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 1,00 (tr, 6H, J = 7 Hz); 2,5 (m, 6H); 2,73 (s, 6H); 2,80 (s, 3H); 3,17 (tr, 2H, J = 7 Hz).

Pikrat: Schmp. 110–111°. $C_{15}H_{26}N_6O_9S$ (466,5) Ber.: C 38,6 H 5,62 N 18,0 S 6,9 Gef.: C 38,7 H 5,53 N 18,3 S 6,8.

17: $C_{11}H_{27}N_3O_2S$ (265,4) Ber.: C 49,8 H 10,25 N 15,8 S 12,1 Gef.: C 49,8 H 10,08 N 16,0 S 12,4. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 1,03 (d, 12H); 2,4–3,3 (m, 6H); 2,70 (s, 6H); 2,80 (s, 3H).

18: $C_9H_{21}N_3O_2S$ (235,4) Ber.: C 45,9 H 8,99 N 17,9 S 13,6 Gef.: C 45,9 H 9,11 N 18,0 S 13,5. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 1,7 (m, 4H); 2,5 (m, 6H); 2,73 (s, 6H); 2,78 (s, 3H); 3,20 (tr, 2H, J = 6 Hz).

19: $C_{10}H_{23}N_3O_2S$ (249,4) Ber.: C 48,2 H 9,30 N 16,9 S 12,9 Gef.: C 48,1 H 9,46 N 17,1 S 12,8. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 1,5 (m, 6H); 2,4 (m, 6H); 2,73 (s, 6H); 2,78 (s, 3H); 3,17 (tr, 2H, J = 6 Hz).

20: $C_{10}H_{25}N_3O_2S$ (251,4) Ber.: C 47,8 H 10,02 N 16,7 S 12,8 Gef.: C 47,6 H 10,30 N 16,9 S 12,7. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 0,97 (tr, 6H, J = 7 Hz); 1,7 (m, 2H); 2,4 (m, 6H); 2,70 (s, 6H); 2,73 (s, 3H); 3,10 (tr, 2H, J = 6 Hz).

21: $C_{11}H_{27}N_3O_2S$ (265,4) Ber.: C 49,8 H 10,25 N 15,8 S 12,1 Gef.: C 49,3 H 10,48 N 15,9 S 12,1. 1H -NMR(CCl_4): δ (ppm) = 0,97 (tr, 6H, J = 7 Hz); 1,15 (tr, 3H, J = 7 Hz); 1,6 (m, 2H); 2,4 (m, 6H); 2,71 (s, 6H); 3,1 (m, 4H).

Literatur

** Aus der Dissertation E. Seebach, Marburg 1980.

- 1 B. Unterhalt und E. Seebach, Arch. Pharm. (Weinheim) **314**, 51 (1981); die Verbindungen lassen sich auch als Sulfonylamide bzw. als Sulfonyldiamide bezeichnen.
- 2 B. Unterhalt, E. Seebach und D. Thamer, *ibid.* **311**, 47 (1978).
- 3 H. Böhme und M. Haake in Methyleneiminium Salts in Ininium Salts in Organic Chemistry, Part 1, Ed. by H. Böhme und H.G. Viehe, J. Wiley and Sons, New York–London–Sydney–Toronto 1976.
- 4 H. Böhme, Chem. Ber. **70**, 379 (1937).