

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XXXIX¹⁾

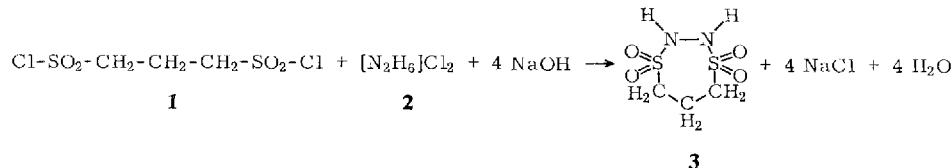
Notiz zur Darstellung von 1,4-Dithia-2,3-diaza-1,1,4,4-cycloheptantetron

Karl-Heinz Linke*, Rudolf Bimczok und Inge Elsing

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Straße 47

Eingegangen am 28. September 1972

Während cyclische Dicarbonsäurehydrazide seit langem bekannt sind²⁾, konnten trotz entsprechender Versuche³⁾ bisher keine cyclischen Disulfonsäurehydrazide erhalten werden. In Anlehnung an die Darstellung von Propandisulfonsäure-imid⁴⁾ gelang uns durch Umsetzung von Propan-1,3-disulfonsäure-dichlorid (**1**) mit Hydrazinium(2 +)-dichlorid (**2**) und Natronlauge die Synthese des cyclischen Propan-1,3-disulfonsäure-hydrazids, des 1,4-Dithia-2,3-diaza-1,1,4,4-cycloheptantetrons (**3**) in 25 proz. Ausbeute:



Der Heterocyclus **3** ist eine farblose, kristalline Verbindung, die in allen gängigen organischen Lösungsmitteln sowie in kaltem Wasser unlöslich ist. In heißem Wasser löst sich **3** dagegen gut und kann aus diesem umkristallisiert werden. Die wässrige Lösung reagiert deutlich sauer. Unsere Versuche, **3** in die entsprechende Azoverbindung zu überführen, brachten keinen Erfolg. Von konz. Salpetersäure wird **3** selbst bei starkem Erhitzen nicht angegriffen. Mit Chlor, Brom und Jod sowie mit Alkalilauge reagiert **3** unter Stickstoffentwicklung. Salicylaldehyd bildet mit **3** kein Hydrazon, so daß die mögliche Struktur als *N*-Aminopropan-1,3-disulfonsäure-imid ausscheidet.

Das IR-Spektrum zeigt starke Absorptionen bei 3400 und 3310 cm^{-1} , die den $\text{N}-\text{H}$ -Valenzschwingungen zuzuordnen sind, starke SO_2 -Valenzschwingungsbanden im Bereich von 1040 bis 1360 cm^{-1} und die $\text{N}-\text{N}$ -Valenzschwingung bei 925 cm^{-1} .

Das 100-eV-Massenspektrum von **3** weist den Molekülpunkt in der berechneten Isotopenverteilung auf. Die Massenfeinbestimmung ergibt einen *m/e*-Wert von 199.9921 (ber. 199.9925). Wichtige Bruchstücke entstehen durch Abspaltung von Wasserstoff (*m/e* 198) sowie einer NH-Gruppe (gef. *m/e* 184.9814; ber. 184.9816). Der Massenpeak bei *m/e* 106 besitzt die größte relative Intensität oberhalb *m/e* 100. Die Hochauflösung dieses Peaks zeigt ein Triplet mit *m/e* 105.9913 (ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2$: 105.9911), *m/e* 105.9960 (ber. für $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{S}$: 105.9963) und *m/e* 106.0086 (ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$: 106.0088) im Intensitätsverhältnis 3:6:1.

¹⁾ XXXVIII. Mitteil.: K.-H. Linke, W. Brandt und H. J. Göhausen, Chem. Ber. 106, 707 (1973), vorstehend.

²⁾ Th. Curtius und H. A. Foersterling, J. prakt. Chem. 51, 391 (1895).

³⁾ W. Autenrieth und E. Bölli, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2144 (1925).

⁴⁾ G. Geiseler und R. Kuschmiers, Chem. Ber. 91, 1881 (1958).

Herrn Dr. K. Glinka und Herrn Dipl.-Chem. J. Rullkötter danken wir für die Anfertigung der Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Das IR-Spektrum wurde mit dem Gerät IR 10 der Firma Beckman aufgenommen, die Massenspektren mit den Geräten CH 4 und MAT 731 der Firma Varian.

Die C,H,N,S-Analyse wurde im Mikroanalytischen Laboratorium *Dornis* und *Kolbe*, Mülheim a. d. R., durchgeführt.

1,4-Dithia-2,3-diaza-1,1,4,4-cycloheptantetron (3): 2.1 g (0.02 mol) Hydrazinium(2+)-dichlorid in 10 ml Wasser wurden mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt. Unter kräftigem Rühren wurden 4.8 g (0.02 mol) Propan-1,3-disulfonsäure-dichlorid in Portionen von ca. 200 mg eingetragen. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 3.2 g (0.08 mol) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser so langsam zugetropft, daß der Indikator noch nicht umschlug. Die Reaktionstemp. soll 20° nicht übersteigen. Es wurde 1 h nachgeführt. Anschließend wurde das kristalline Produkt abgesaugt und aus siedendem Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (25%). Schmp. 213° (Zers.).

C₃H₈N₂O₄S₂ (200.2) Ber. C 17.98 H 4.02 N 13.99 S 32.03

Gef. C 18.03 H 3.98 N 13.97 S 31.96 Mol.-Masse 200 (MS)

IR (KBr-Preßl.; sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach): 3400 sst, 3310 st, 2990 st, 2935 st, 1630 s, 1445 m, 1360 sst, 1340 st, 1292 sst, 1238 s, 1175 sst, 1150 sst, 1040 s, 1018 m, 925 m, 810 sst, 726 sst, 610 st, 571 st, 530 st, 489 sst, 460 st, 425 m, 382 s, 345 cm⁻¹ s.

[365/72]