

225. Derivate des 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarbonsäure-anhydrids, II: N-Amino-imide und cyclische Hydrazide

von H. R. Schweizer¹⁾

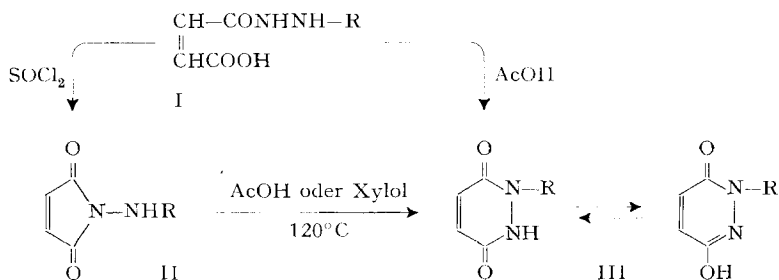
EASTMAN RESEARCH AG, Zürich

(12. IX. 69)

Summary. 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboxylic anhydride reacts with hydrazine to form the N-amino-imide; the six-membered cyclic hydrazide is formed only in minor amounts. 1-Substituted and 1,1-disubstituted hydrazines form exclusively N-amino-imides. All N-amino-5,6-dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximides have fairly strong, bright greenish-yellow colours, but are of no practical value as dyes or pigments.

In einer vorhergehenden Arbeit [1] berichteten wir über 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximide. Der vorliegende Bericht ist den Kondensationsprodukten aus 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarbonsäureanhydrid und Hydrazinen gewidmet.

Maleinsäureanhydrid wie auch Phtalsäureanhydrid setzen sich mit Hydrazin oder monosubstituierten Hydrazinen im allgemeinen zu Sechsring-Hydraziden III um. Auch für das Produkt aus 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarbonsäureanhydrid und Hydrazin wird die Struktur eines Sechsring-Hydrazides angegeben [2]. FEUER und Mitarbeiter [3] [4] beobachteten nun vor kurzem eine Cyclisierung von 1-substituierten 2-(3-Carboxyacryloyl)-hydrazinen I zu Fünfring-N-Amino-maleinimiden II mittels Acetanhydrid oder Thionylchlorid, während in Eisessig wie üblich das Sechsring-Hydrazid III erhalten wurde. Die N-Amino-maleinimide II liessen sich durch Kochen in Eisessig oder Xylol in die Hydrazide III umlagern [4].



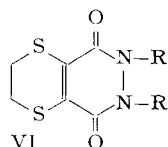
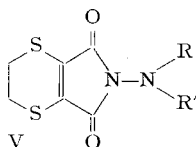
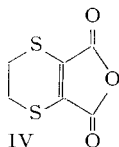
Eine ähnliche Beobachtung machten KUBALA & LUDWICZAK [5] bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit 2-Pyridylhydrazin: das zuerst erhaltene N-(2-Pyridylamino)-phtalimid lagerte sich beim Kochen mit wenig Natriumäthylat in Alkohol in das Sechsring-Hydrazid um.

Die Sechsring-Hydrazide der Malein- und Phtalsäure sind demnach eindeutig stabiler als die Fünfring-N-Amino-imide. Bei der Bernsteinsäure scheint nach einer

¹⁾ Jetzige Adresse: c/o J. R. GEIGY AG, Departement Forschung Farbstoffe, 4000 Basel 21. – Allfällige Zuschriften sind an den Autor erbeten.

Beobachtung von HEDAYA, HINMAN & THEODOROPULOS [6] dagegen der Imidring stabiler als der Hydrazidring.

Die Umsetzung von 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (IV) mit Hydrazin lieferte ein überraschendes Ergebnis. In Analogie zum Verhalten von Phtal- und Maleinsäureanhydrid war die Bildung eines Sechsring-Hydrazides VI ($R = R' = H$) zu erwarten, wie es auch von WOLF und Mitarbeitern [2] kurz erwähnt wurde. Tatsächlich fanden wir neben dem als Hauptprodukt gebildeten orangen Amino-imid V ($R = R' = H$) vom Smp. 255° in geringerer Menge das farblose, schwerlösliche, bei 340° schmelzende Hydrazid VI ($R = R' = H$), das durch Umkristallisation aus Nitrobenzol vom Amino-imid getrennt wurde.



Einen ersten Hinweis auf die Struktur der Verbindung V lieferte die Einwirkung von salpetriger Säure, die V langsam zum 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximid abbaute. Bewiesen wurde sie jedoch erst durch die Umsetzung des Anhydrides IV mit asymmetrischem und mit symmetrischem Dimethylhydrazin zu den Dimethylderivaten V ($R = R' = CH_3$) bzw. VI ($R = R' = CH_3$), welche nahezu dieselben Absorptionsspektren wie die unsubstituierten Verbindungen V und VI besitzen (vgl. Fig. 1).

Auch das IR.-Spektrum gestattete einen Rückschluss auf die Struktur. Die beiden Sechsring-Hydrazide VI ($R = R' = H$, bzw. CH_3) zeigen eine Carbonylbande bei $6,55 \mu$ (1525 cm^{-1} , mässig) und bei $6,3 \mu$ (1590 cm^{-1} , stark). Die N-Amino-imide V ($R = R' = H$, bzw. CH_3) besitzen etwas kürzerwellige Banden bei $5,9 \mu$ (1695 cm^{-1} , stark) und bei $5,65 \mu$ (1770 cm^{-1} , mässig), d. h. im selben Bereich wie die N-Alkyl- und N-Aryl-imide, deren Carbonylbanden bei $5,85$ – $5,90 \mu$ (1710 – 1695 cm^{-1} , stark) und bei $5,65$ – $5,70 \mu$ (1770 – 1755 cm^{-1} , mässig) auftreten. Analoge Verhältnisse ermittelten wir auch für die Carbonylabsoptionen von N-(Dimethylamino)-maleinimid (II, $R = CH_3$, CH_3 statt H) und cyclischem Maleinsäurehydrazid (III, $R = H$).

In der Folge stellten wir durch Umsetzung des Anhydrides IV mit monosubstituierten Hydrazinen in guter Ausbeute zahlreiche gelbe N-Amino-imide vom Typ V ($R = H$, $R' = \text{Substituent}$) dar, deren Struktur auf Grund ihrer IR.- und Absorptionsspektren gesichert ist. Sechsring-Hydrazide vom Typ VI ($R = H$, $R' = \text{Substituent}$) konnten wir bei diesen Umsetzungen nicht feststellen. Die dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, ihre Analysendaten finden sich in Tabelle 2.

Substituenten an der Aminogruppe der N-Amino-imide beeinflussen die Lichtabsorption offensichtlich nur additiv. Konjugationseffekte konnten keine festgestellt werden, wie dies auch nicht anders zu erwarten war. So ist das Spektrum des N-Äthoxycarbonylamino-imids (V, $R = H$, $R' = COOC_2H_5$) mit demjenigen des 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximids fast identisch (vgl. Fig. 2), da die Gruppe $-NHCOOC_2H_5$ infolge der Inversion der Auxochrome keine Absorption im vermessenen Bereich besitzt. Beim N-Diphenylamino-imid (V, $R = R' = C_6H_5$) überlagert sich die Diphenylaminabsorption der kurzwelligen Bande des 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximids, die langwellige Bande bleibt unverändert (vgl. Fig. 2).

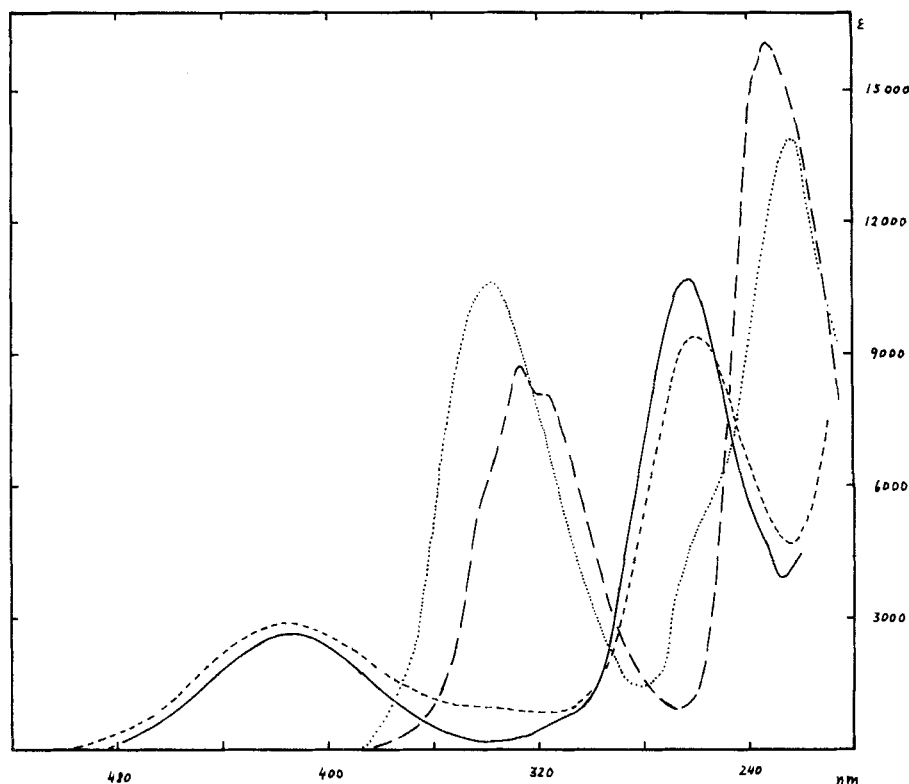


Fig. 1. Absorptionsspektren von:

— N-Amino-5,6-dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximid (V, $R = R' = H$) (in Methanol);
 - - - N-(Dimethylamino)-5,6-dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximid (V, $R = R' = CH_3$) (in Methanol);
 - · - 1,4-Dioxo-1,2,3,4,6,7-hexahydro-5,8-dithiaphtalazin (VI, $R = R' = H$) (in Äthanol);
 · · · · · 2,3-Dimethyl-1,4-dioxo-1,2,3,4,6,7-hexahydro-5,8-dithiaphtalazin (VI, $R = R' = CH_3$) (in Methanol)

Ähnlich liegt der Fall auch beim N-(*o*-Nitrophenylamino)- und N-(*p*-Nitrophenylamino)-imid (V, $R = H$, $R' = o$ - bzw. *p*- $C_6H_4NO_2$), wo sich die Absorptionsbanden von *o*- und *p*-Nitroanilin derjenigen des 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximids überlagern (vgl. Fig. 3). Bei der erstgenannten Verbindung verdeckt die langwelligste Absorptionsbande des *o*-Nitroanilins diejenige des Imids, während beim N-(*p*-Nitrophenylamino)-imid die additive Überlagerung deutlich zu erkennen ist.

Das Färbeverhalten der dargestellten N-Amino-imide wurde auf Synthefasern sowie auf Wolle untersucht. Die Affinität zu den geprüften Textilfasern war durchwegs gering. Die erhaltenen Farbtöne waren schwach gelb und ihre Lichtechtheit mässig bis gering. Drei sulfogruppenhaltige Vertreter färbten, wie zu erwarten war, nur auf Wolle. Überraschenderweise zogen auch das N-Amino-imid selbst, das N-Äthoxycarbonylamino-imid und das N-Methyl-N-Phenyl-amino-imid auf Wolle. Offenbar verhalten sich die Verbindungen infolge der Aminogruppe teilweise wie schwach basische Farbstoffe. Als Pigmente in Celluloseacetat-Filmen zeigten die Sub-

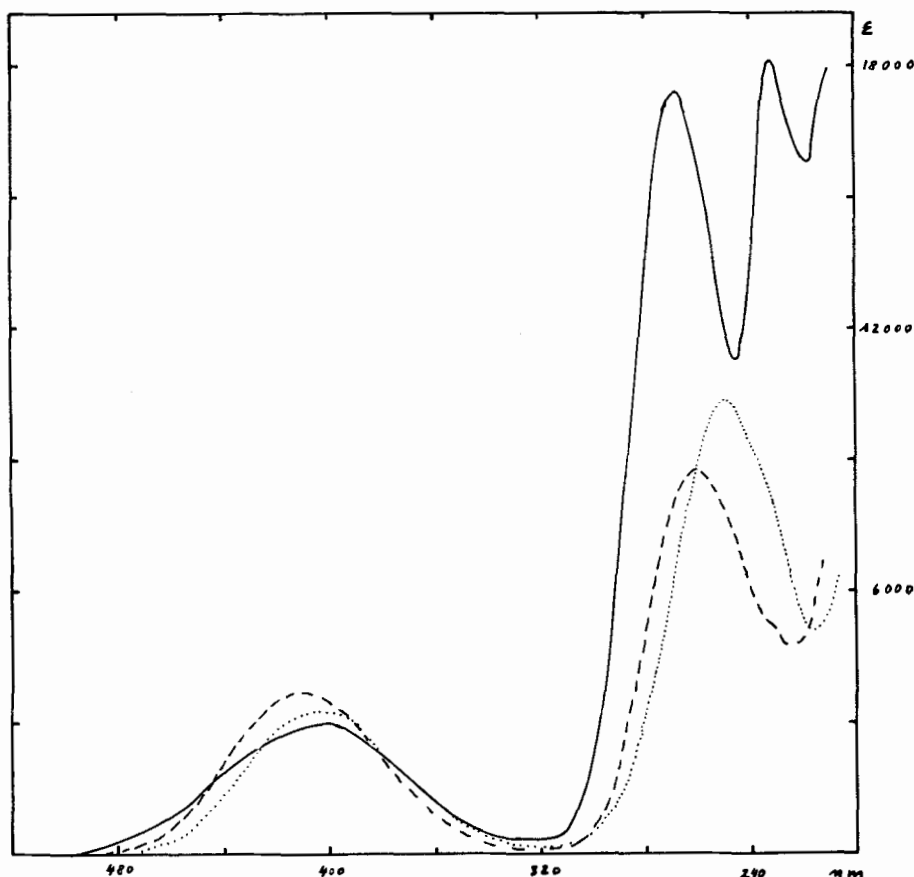


Fig. 2. Absorptionsspektren von 5,6-Dihydro-p-dithiin-2,3-dicarboximiden:

— N-Diphenylamino-imid (in Methanol); — — N-Äthoxycarbonylamino-imid (in Methanol);
 Imid (in Äthanol)

stanzen nur eine geringe Deckkraft, was auf ihre geringe molare Extinktion im sichtbaren Bereich zurückzuführen ist. Die Farbtöne waren durchweg klar grünstichig gelb, in den meisten Fällen sogar stark grünstichig. Die Lichtechtheiten variierten zwischen gut und gering; am besten verhielt sich das N-Phenylamino-imid ($V, R = H, R' = C_6H_5$).

Im Gegensatz zu vielen der bereits früher beschriebenen Imide [1] zeigten die N-Amino-imide keine Fluoreszenz im UV.-Licht. Bemerkenswerterweise trat jedoch nach ihrer Belichtung im «Fade-ometer» bei sämtlichen Verbindungen Fluoreszenz im UV.-Licht auf. Möglicherweise tritt dabei ein photochemischer Abbau zu den Imiden auf; eine nähere Untersuchung erfolgte jedoch nicht.

Den Herren M. CAVIEZEL und G. SCHERER danke ich für die Durchführung der experimentellen Arbeiten, Frl. R. NICOLETTI für die Aufnahme der IR.- und UV.-Spektren, Herrn W. MANSER (Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich, Mikroanalytische Abteilung) für die Mikroanalysen, und den Herren D. G. HEDBERG und Dr. J. M. STRALEY (TENNESSEE EASTMAN COMPANY, Kingsport, Tennessee) für die Untersuchung des Färbeverhaltens und die Lichtechtheitsprüfungen.

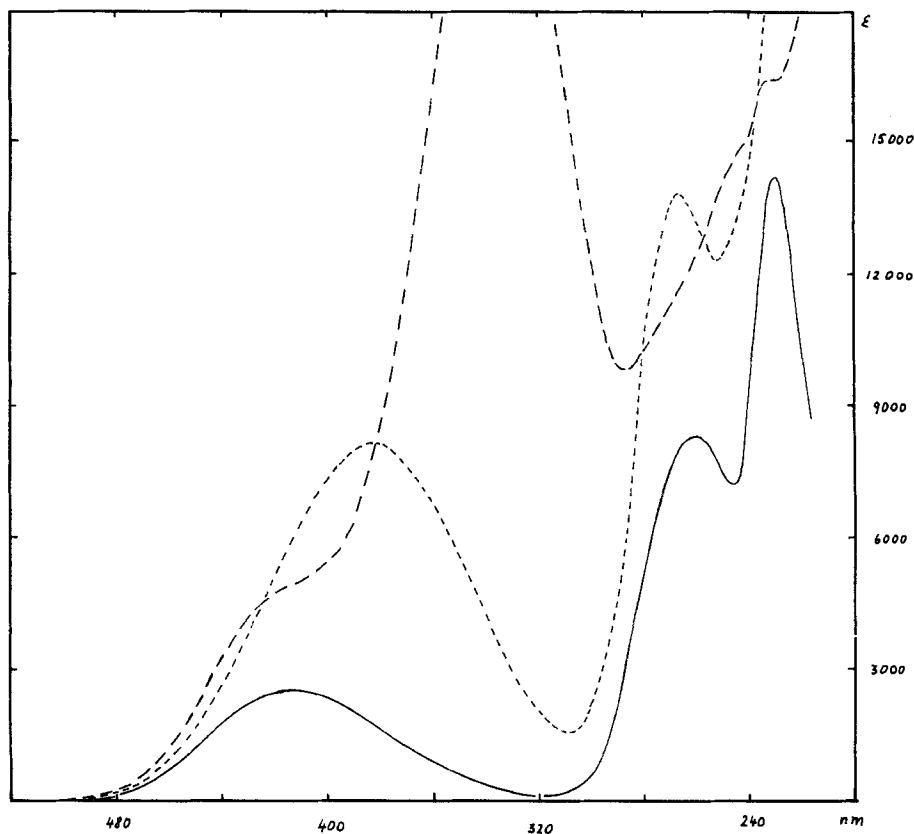


Fig. 3. Absorptionsspektren von *N*-Phenylamino-5,6-dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximiden (in Methanol):

— *N*-Phenylamino-imid; ---- *N*-(*o*-Nitrophenylamino)-imid; - - - *N*-(*p*-Nitrophenylamino)-imid

Experimenteller Teil²⁾

N-Amino-5,6-dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximid (*V*, $R = R' = H$): Man versetzte 7,5 g (0,04 Mol) 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (IV) in 100 ml Äthanol mit 2,1 g (0,04 Mol) Hydrazinhydrat und kochte 30 Min. unter Rückfluss. Das erhaltene Produkt wurde aus der 200-fachen Menge (ca. 1,5 l) Äthanol umkristallisiert und lieferte eine orangegelbe Substanz A, Smp. 255° (Zers.). Aus der Mutterlauge gewann man ein Produkt B, Smp. > 310°.

Zweimalige Umkristallisation der Substanz A aus ca. 1,5 l Äthanol lieferte 2,6 g *N*-Aminoimid *V* ($R = R' = H$), orange-gelbe Nadeln, Smp. 255° (Zers.). Abs.-Spektrum in CH_3OH : λ_{max} : 263 nm ($\epsilon = 10690$), 414 nm ($\epsilon = 2590$). IR.-Banden (KBr) bei: 3490 (sehr schwach), 3370 (schwach, schmal) und 3300 cm^{-1} (sehr schwach), wovon die beiden letzteren der NH_2 -Valenzschwingung der NH_2 -Gruppe zuzuordnen sind, ferner bei 1770 (mittel) und 1715 cm^{-1} (sehr stark)

²⁾ Die Smp. wurden im bewegten Siliconölbäd (Apparat der Fa. BÜCHI, Flawil, Schweiz) bestimmt und sind unkorrigiert. - Alle Absorptionsspektren wurden auf einem Optica CF4 R-Spektrophotometer aufgenommen. - Die IR.-Spektren wurden auf einem BECKMAN IR-5 Gerät aufgenommen.

die Carbonylabsorption des Imidringes, und schliesslich bei 1625 cm^{-1} (mittel) die NH-Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 180° sublimiert.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (202,24)	Ber. C 35,63 Gef. „ 35,56	H 2,99 „ 3,06	N 13,85 „ 13,48	S 31,70% „ 31,97%
--	------------------------------	------------------	--------------------	----------------------

1,4-Dioxo-1,2,3,4,6,7-hexahydro-5,8-dithia-phtalazin (VI, $R = R' = \text{H}$): 1,0 g Produkt B (s. vorstehenden Versuch), aus 240 ml Nitrobenzol umkristallisiert, ergab 0,55 g nahezu farblose, feine Nadelchen. Eine zweite Umkristallisation aus Nitrobenzol lieferte 0,5 g dünn-schichtchromatographisch reines Hydrazid VI ($R = R' = \text{H}$), Smp. 340° (Zers.), das zur völligen Entfernung von Nitrobenzol mit Benzol ausgekocht wurde. UV.-Spektrum: λ_{max} (Äthanol): 233 nm ($\epsilon = 16170$), 327 nm ($\epsilon = 8650$). IR.-Banden (KBr): 3480 (mittel), 3230 (stark, breit), 3140 cm^{-1} (*dito*), wovon die beiden letzteren von der NH-Valenzschwingung der beiden NH-Gruppen herrühren, ferner bei 1790 (breit, schwach) und 1680 cm^{-1} (schmal, stark) als Carbonylabsorption.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (202,24)	Ber. C 35,63 Gef. „ 35,47	H 2,99 „ 2,90	N 13,85 „ 13,85	S 31,70% „ 31,92%
--	------------------------------	------------------	--------------------	----------------------

N-Dimethylamino-5,6-dihydro-p-dithiin-2,3-dicarboximid (V, $R = R' = \text{CH}_3$): Man kochte 3,8 g (0,02 Mol) Anhydrid, 1,2 g (0,02 Mol) asym. Dimethylhydrazin und 5 ml Eisessig in 60 ml Äthanol 30 Min. unter Rückfluss und erhielt beim Abkühlen 3,4 g tiefgelbes Produkt, Smp. 187°. Zweimalige Umkristallisation aus Äthanol lieferte 2,1 g (0,009 Mol; 46% d.Th.) dunkelgelbe Plättchen, Smp. 188°. Abs.-Spektrum: λ_{max} (Äthanol): 259 nm ($\epsilon = 9370$), 416 nm ($\epsilon = 2880$). Das IR.-Spektrum (KBr) zeigt die Carbonylbanden bei 1775 (mittel) und 1705 cm^{-1} (stark). Zur Analyse wurde die Substanz noch sublimiert.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (230,30)	Ber. C 41,72 Gef. „ 41,84	H 4,38 „ 4,50	N 12,17 „ 11,97	S 27,84% „ 27,62%
---	------------------------------	------------------	--------------------	----------------------

2,3-Dimethyl-1,4-dioxo-1,2,3,4,6,7-hexahydro-5,8-dithiaphtalazin (VI, $R = R' = \text{CH}_3$): Man löste 1,9 g (0,01 Mol) Anhydrid und 1,4 g (0,01 Mol) sym. Dimethylhydrazin-dihydrochlorid in 50 ml Äthanol und fügte 2,7 g (0,02 Mol) krist. Natriumacetat, gelöst in wenig Äthanol/Wasser, hinzu. Nach 30-minütigem Kochen unter Rückfluss erhielt man aus der gekühlten Lösung 2,2 g (9,6 mmol; 96%) des N,N'-Dimethylhydrazides. Umkristallisation aus Eisessig lieferte farblose Nadelchen, Smp. 332°. UV.: λ_{max} (Methanol): 223 nm ($\epsilon = 13900$), 338 nm ($\epsilon = 10590$). IR.-Spektrum (KBr): eine einzige Carbonylbande bei 1595 cm^{-1} (sehr stark).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (230,30)	Ber. C 41,72 Gef. „ 41,63	H 4,38 „ 4,32	N 12,17 „ 12,02	S 27,84% „ 27,78%
---	------------------------------	------------------	--------------------	----------------------

N-Diphenylamino-5,6-dihydro-p-dithiin-2,3-dicarboximid (V, $R = R' = \text{Phenyl}$): Man erwärmte 3,8 g (0,02 Mol) Anhydrid und 4,4 g (0,02 Mol) asym. Diphenylhydrazin-hydrochlorid in 100 ml Äthanol, setzte 2,7 g (0,02 Mol) krist. Natriumacetat, gelöst in 40 ml Äthanol und 10 ml Wasser, zu, kochte 30 Min. unter Rückfluss und erhielt 4,0 g (11,3 mmol; 55%) N-Diphenylaminoimid V, Smp. 224°, in gelben Nadeln. Umkristallisation aus Essigester lieferte orange-gelbe, derbe, sechseckige Plättchen. Abs.-Spektrum: λ_{max} (Methanol): 232 nm ($\epsilon = 18150$), 296 nm ($\epsilon = 17500$), 405 nm ($\epsilon = 2950$). Die Carbonylbanden im IR.-Spektrum (KBr) traten bei 1775 (schwach, schmal) und 1720 cm^{-1} (sehr stark) auf.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (354,43)	Ber. C 60,99 Gef. „ 61,06	H 3,98 „ 4,00	N 7,90 „ 8,00	S 18,09% „ 17,91%
--	------------------------------	------------------	------------------	----------------------

Versuche zur Darstellung des N,N'-Diphenylhydrazides (VI, $R = R' = \text{Phenyl}$) aus dem Anhydrid und Hydrazobenzol misslangen. Da sich die erhaltene, unreine Substanz ähnlich verhielt wie das Diimid aus Benzidin und zwei Mol-Äqu. Anhydrid, trat wahrscheinlich im Reaktionsablauf eine Benzidinumlagerung auf.

N-Phenylamino-5,6-dihydro-p-dithiin-2,3-dicarboximid (V, $R = \text{H}$, $R' = \text{Phenyl}$): Man löste 11,3 g (0,06 Mol) Anhydrid und 10 ml Eisessig in 300 ml Äthanol unter Erwärmen, setzte unter Rühren 6,5 g (0,06 Mol) Phenylhydrazin, gelöst in 30 ml Äthanol, zu und kochte 1½ Std. unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen erhielt man 15,5 g (55,7 mmol; 93%) leuchtend gelbes N-Phenylaminoimid, Smp. 245°. Aus Eisessig hellgelbe Nadeln, Smp. 248°. Abs.-Spektrum: λ_{max} (Methanol):

Tabelle 1. *N'*-Substituierte *N*-Amino-5,6-dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximide und ihre Eigenschaften

Nr.	–NRR' (Aussehen)	Ausbeute %	Smp. °C	Absorptions- banden ^{a)} nm (ε)	Carbonyl- banden ^{b)} cm ⁻¹ (Intens.)
1	–NHCOOC ₂ H ₅ (grünlich-gelbe Nadelchen)	88	135	259 (7820) 409 (3640)	1770 (<i>g</i>) ^{c)} 1720 (<i>s</i>) 1680 (<i>s</i>)
2	–NH–C ₆ H ₅ (kanariengelbe Nadeln)	81	247	230 (14100) 260 (8360) 412 (2540)	1780 (<i>m</i>) 1720 (<i>s</i>)
3	–NCH ₃ –C ₆ H ₅	71	162	235 (22200) 409 (3330)	1765 (<i>m</i>) 1710 (<i>s</i>)
4	–NH–C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>) (rotstichig-gelbe Nadeln)	17	198		1780 (<i>m</i>) 1720 (<i>s</i>)
5	–NH–C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>p</i>) (gelbe Nadeln)	63	163	233 (17200) 260 (9260) 410 (2670)	1765 (<i>g</i>) 1710 (<i>s</i>)
6	–NH–C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>m</i>) (gelbe Nadeln)	91	214		1780 (<i>m</i>) 1715 (<i>s</i>)
7	–NH–C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>o</i>) (gelbe Nadeln)	37	209		1780 (<i>g</i>) 1710 (<i>s</i>)
8	–NH–C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>p</i>) (gelbe Nadeln)	88	241	334 (23650)	1775 (<i>g</i>) 1720 (<i>s</i>)
9	–NH–C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>o</i>) (gelbe Nadeln)	84	262	221 (26600) 266 (13750) 383 (7650)	1775 (<i>g</i>) 1710 (<i>s</i>)
10	–NH–C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2,4) (gelbe Nadeln)	63	294		1780 (<i>g</i>) 1720 (<i>s</i>)
11	–NH–C ₆ H ₄ SO ₃ H (<i>p</i>) (gelbes Pulver)	84	340 Zers.		1770 (<i>g</i>) 1710 (<i>s</i>)
12	–NH–C ₆ H ₄ SO ₃ H (<i>m</i>) (gelbes Pulver)	68	290 Zers.		1780 (<i>g</i>) 1720 (<i>s</i>)
13	–NH–C ₆ H ₄ SO ₃ H (<i>o</i>) (gelbes Pulver)	61	270 Zers.		

^{a)} In Methanol. ^{b)} KBr-Pille. ^{c)} *g* = gering, *m* = mittel, *s* = stark.

Tabelle 2. Analysendaten der dargestellten *N*-Amino-imide

Nr.	–NRR' Bruttoformel	Mol.- Gewicht	% C	% H	% N	% S
			Berechnete Werte	Gefundene Werte		
1	–NH–COOC ₂ H ₅ C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ S ₂	274,31	39,40	3,67	10,21	23,38
			39,32	3,71	10,22	23,29
2	–NH–C ₆ H ₅ C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₂	278,34	51,78	3,62	10,07	23,04
			51,81	3,64	10,04	23,08
3	–NCH ₃ –C ₆ H ₅ C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S ₂	292,36	53,40	4,14	9,58	21,93
			53,47	4,15	9,62	21,95
4	–NH–C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>) C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S ₂	292,36	53,40	4,14	9,61	21,93
			52,84	4,04	9,58	21,42
5	–NH–C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>p</i>) C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S ₂	308,36	50,63	3,92	9,09	20,79
			50,60	3,89	9,14	20,90
6	–NH–C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>m</i>) C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S ₂	308,36	50,63	3,92	9,09	20,79
			50,67	4,11	8,98	20,70
7	–NH–C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>o</i>) C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S ₂	308,36	50,63	3,92	9,09	20,79
			50,57	3,96	9,21	20,71
8	–NH–C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>p</i>) C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₄ S ₂	323,34	44,57	2,80	13,00	19,83
			44,77	2,91	12,80	20,00
9	–NH–C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>o</i>) C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₄ S ₂	323,34	44,57	2,80	13,00	19,83
			44,63	2,82	12,98	20,11
10	–NH–C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ –(2,4) C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₆ S ₂	368,34	39,13	2,19	15,21	17,41
			38,97	2,18	15,13	17,60

230 nm ($\epsilon = 14100$), 260 nm ($\epsilon = 8360$), 412 nm ($\epsilon = 2540$). Das IR.-Spektrum (KBr) zeigte die NH-Valenzschwingung bei 3330 cm⁻¹ (mittel) und zwei Carbonylbanden bei 1780 (mittel) und 1720 cm⁻¹ (stark), womit auf die Imidstruktur geschlossen wurde.

C₁₂H₁₀N₂O₂S₂ Ber. C 51,78 H 3,62 N 10,07 S 23,04%
(278,34) Gef. „ 51,81 „ 3,64 „ 10,04 „ 23,08%

Zur Darstellung verschiedener weiterer *N*-Amino-imide wurde die beschriebene Methode bezüglich der Lösungsmittelmenge geringfügig variiert.

N-(Methyl-phenyl-amino)-5,6-dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximid (*V*, *R* = CH₃, *R'* = Phenyl): Man löste 1,88 g (0,01 Mol) Anhydrid in 15 ml siedendem Äthanol und setzte 1,22 g (0,01 Mol) *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazin, 10 ml Äthanol sowie 0,5 ml Eisessig zu. Nach halbstündigem Kochen unter Rückfluss liess man abkühlen, wobei sich die Substanz zuerst als Öl ausschied. Ausbeute 2,10 g (7,2 mMol; 72%), Smp. 158–160°. Umkristallisation aus 100 ml Äthanol unter Zusatz von wenig Aktivkohle lieferte 1,83 g (6,3 mMol; 63%) Reinprodukt von Smp. 162–163°. Analytische Daten s. Tab. 2.

Analog wurden das *N*-Äthoxycarbonylamino-imid (*V*, *R* = H, *R'* = –COOC₂H₅) und die folgenden phenylsubstituierten *N*-Arylamino-imide dargestellt: *p*-Tolyl, *o*-, *m*- und *p*-Anisyl. Zur

Darstellung der *o*- und *p*-Nitrophenylderivate wurde 0,01 Mol Anhydrid in 30 ml Äthanol vorgelegt und das in 60 ml Äthanol gelöste Nitrophenylhydrazin zutropft.

N-(2,4-Dinitrophenylamino)-5,6-dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximid (*V*, *R* = *H*, *R'* = 2,4-Dinitrophenyl): Man löste 1,88 g (0,01 Mol) Anhydrid in 80 ml siedendem Äthanol, gab 1,0 ml Eisessig zu und liess dann unter stetem Sieden unter Rückfluss eine Lösung von 1,98 g (0,01 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 12 ml Tetramethylharnstoff im Laufe einer Stunde zutropfen, wobei allmählich gelbe Nadeln ausfielen. Man liess noch 1½ Std. unter Rückfluss kochen und anschliessend auf Raumtemperatur abkühlen. Das Reaktionsprodukt (2,56 g) war noch mit wenig 2,4-Dinitrophenylhydrazin verunreinigt; durch Auskochen mit 200 ml Äthanol während einer Stunde erhielt man 2,0 g (5,4 mMol) dünn-schicht-chromatographisch reine Substanz in gelben Nadelchen, Smp. 294°, *R*_f = 0,7 (Silicagel, CHCl₃/Aceton 9:1). Aus den Mutterlaugen gewann man weitere 0,32 g Substanz; Gesamtausbeute 2,32 g (6,3 mMol; 63%).

N-(4-Sulfophenylamino)-5,6-dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximid (*V*, *R* = *H*, *R'* = 4-Sulfophenyl): Man löste 1,97 g (0,01 Mol) Phenylhydrazin-4-sulfonsäure-hemihydrat und 1,64 g (0,02 Mol) wasserfreies Natriumacetat in 40 ml Wasser und 20 ml Äthanol, erwärmte und gab langsam eine heisse Lösung von 1,88 g (0,01 Mol) Anhydrid in 20 ml Äthanol zu. Anschliessend wurde ½ Std. unter Rückfluss gekocht und danach kalt gestellt. Man erhielt 3,5 g gelbes Produkt (Smp. > 330°); Umkristallisation aus 30 ml 50-proz. Alkohol lieferte 3,0 g noch unreine Substanz, Zers. bei 340°. Ein analysenreines Präparat konnte nicht erhalten werden.

Das analog hergestellte 2-Sulfophenyl-Derivat wurde ebenfalls nicht analysenrein erhalten, ebenso wie das 3-Sulfophenyl-Derivat, das wegen seiner grossen Löslichkeit erst nach Eindampfen ölig ausfiel.

Abbau des N-Amino-imides V, *R* = *R'* = *H*: Man erwärmte 0,20 g (1 mMol) *N*-Amino-imid mit 0,5 ml konz. Salzsäure, kühlte rasch auf 0° ab und versetzte die entstandene Paste mit 1,0 g Eis sowie mit 1 ml 1*N* Natriumnitritlösung und wenig weiterem Eis. Nach 50 Min. Stehen im Eisbad hatten sich zwei deutlich verschiedene Substanzen ausgeschieden, ein hellgelber Niederschlag und ein oranger, zusammengebackener Klumpen. Der gelbe Niederschlag, Smp. 216°, wurde sublimiert und erwies sich durch Misch-Smp. und IR.-Spektrum als 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximid. Der orange Klumpen, Smp. 252°, bestand aus unverändertem *N*-Amino-imid.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. R. SCHWEIZER, *Helv.* 52, 2221 (1969).
- [2] W. WOLF, E. DEGENER & S. PETERSEN, *Angew. Chem.* 72, 965 (1960).
- [3] H. FEUER & H. RUBINSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5873 (1958).
- [4] H. FEUER & J. P. ASUNSKIS, *J. org. Chemistry* 27, 4684 (1962); vgl. hierzu jedoch: E. HEDAYA, R. L. HINMAN & S. THEODOROPULOS, *ibid.* 31, 1311 (1966).
- [5] T. KUBALA & R. S. LUDWICZAK, *Roczniki Chem.* 38 (3), 367 (1964) [*Chem. Abstr.* 61, 1861g (1964)].
- [6] E. HEDAYA, R. L. HINMAN & S. THEODOROPULOS, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3052 (1963).