

# ROLF APPEL und GÜNTER BERGER

## Hydrazinsulfonsäure-amide, I

### Über das Hydrazodisulfamid

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

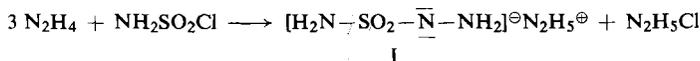
(Eingegangen am 5. April 1958)

Als erstes Hydrazinsulfonsäure-amid wurde das Hydrazodisulfamid,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ , durch Umsetzung von Hydrazin mit Amidosulfonsäurechlorid dargestellt. Seine Eigenschaften und Reaktionen werden beschrieben. Das Amidosulfonsäurechlorid wurde durch Reaktion von Chlorsulfonylisocyanat,  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ , mit Ameisensäure gewonnen.

Fünf Sulfonsäuren des Hydrazins sind theoretisch denkbar, sie sind alle bekannt. Neben der von W. TRAUBE und A. VOCKERODT<sup>1)</sup> aufgefundenen Monosulfonsäure,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ , und der von R. STOLLÉ und K. HOFMANN<sup>2)</sup> entdeckten symmetrischen Disulfonsäure,  $\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ , sind kürzlich von A. MEUWSEN und H. TISCHER<sup>3)</sup> die restlichen drei Hydrazinsulfonsäuren, die unsymmetrische Disulfonsäure,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , die Trisulfonsäure,  $\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , und die Tetrasulfonsäure,  $(\text{HO}_3\text{S})_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , hergestellt worden. Eine neue elektrolytische Synthese von Tetrasulfonaten wurde kürzlich auch von R. GRINSTEAD<sup>4)</sup> beschrieben.

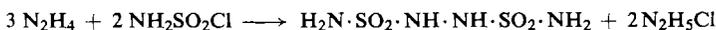
Amide dieser fünf Hydrazinsulfonsäuren kennt man dagegen noch nicht. Wir haben Versuche zu ihrer Darstellung aufgenommen und unser Interesse zunächst auf die Amide der Mono- sowie der symmetrischen Disulfonsäure des Hydrazins gerichtet. Die üblichen Wege, auf denen die analogen Hydrazinverbindungen der Kohlensäure, das Semicarbazid und das Hydrazodicarbamid, leicht zugänglich sind, versagen hierbei. So konnte weder durch Reduktion von Nitrosulfamid<sup>5)</sup>,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ , noch durch Erhitzen von Sulfamid mit Hydrazin im Einschlußrohr eines der Sulfamide erhalten werden. Bei diesen Versuchen zeigte sich vielmehr, daß der Schwefel stets bis zur 4-wertigen Oxydationsstufe reduziert wird und Stickstoff entweicht.

Wir fanden nun, daß die gesuchten Verbindungen bei der Umsetzung von Amidosulfonsäurechlorid,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ , mit wasserfreiem Hydrazin in Acetonitrillösung entstehen. Dabei laufen folgende Reaktionen nebeneinander ab:



I

und



II

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 938 [1914].    <sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4523 [1904].

<sup>3)</sup> Angew. Chem. 67, 617 [1955].    <sup>4)</sup> J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 287 [1957].

<sup>5)</sup> Nach Versuchen mit Herrn cand. chem. TH. EICHER.

Während Semicarbazid bekanntlich noch basische Eigenschaften besitzt, ist das Hydrazosulfamid (I) schon eine schwache Säure. Es fällt daher bei der Darstellung als Hydrazoniumsalz an, dessen Abtrennung von dem mit ausfallenden Hydrazoniumchlorid infolge der großen Zersetzlichkeit von I noch nicht gelungen ist.

Dagegen läßt sich das freie Hydrazodisulfamid (II) gewinnen, wenn nur so viel Hydrazin zur Reaktion kommt, daß keine Salzbildung mit dem ebenfalls schwach sauren Hydrazodisulfamid eintritt. Bei Anwendung eines Unterschusses an Hydrazin bleibt die freie Verbindung in Lösung, sie hinterbleibt nach Entfernen des Lösungsmittels. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt das Hydrazodisulfamid bei 110–111° (Zers.). Seine wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte, eine Jodlösung wird nur langsam entfärbt. Mit Alkali tritt Zersetzung ein, es entwickelt sich Stickstoff, und in der Lösung läßt sich 4-wertiger Schwefel nachweisen.

Die leichte Zersetzlichkeit in alkalischer Lösung, die schon bei der Salzbildung zu beobachten ist, wird aus der Elektronenstruktur verständlich. Die beiden Hydrazin-Wasserstoffatome sind durch die benachbarten Sulfonylgruppen gelockert. Mit Basen tritt daher Salzbildung ein, es entsteht ein Anion mit benachbarten gleichsinnigen Ladungen:



Diese Struktur ist unbeständig, sie stabilisiert sich rasch in der Weise, daß beide Schwefel-Hydrazin-Bindungen heterolytisch gespalten werden. Es entsteht elementarer Stickstoff und das Anion der unbeständigen Amidosulfinsäure:



Diese Zersetzung kann sehr heftig verlaufen, wenn bei der Darstellung zuviel Hydrazin zugefügt wird. Dabei wird der Schwefel der Amidosulfinsäure teilweise durch das im Reaktionsgut vorliegende Hydrazoniumchlorid bis zu elementarem Schwefel und Schwefelwasserstoff reduziert.

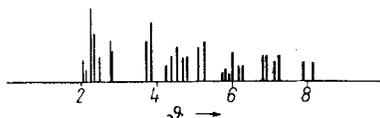
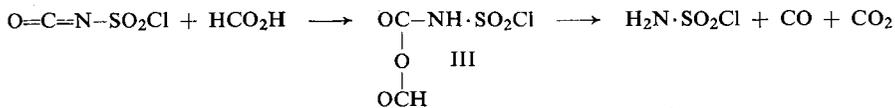
Die Anschauung über die Unbeständigkeit des Hydrazodisulfamids in alkalischer Lösung wird gestützt durch Beobachtungen an den verschiedenen Hydrazinsulfonsäuren. Salze der Tetrasulfonsäure besitzen an den Stickstoffatomen keine abspaltbaren Wasserstoffatome mehr, sie sind daher in alkalischer Lösung bemerkenswert stabil. Dagegen zersetzen sich, wie F. RASCHIG<sup>6)</sup> gefunden hat, Salze der symmetrischen Hydrazindisulfonsäure in alkalischem Medium sofort zu Stickstoff und Sulfid.

Das für die Umsetzung benötigte Amidosulfonsäurechlorid wurde durch Reaktion von Chlorsulfonylisocyanat<sup>7)</sup>, ClSO<sub>2</sub>NCO, mit Ameisensäure hergestellt. Diese Methode fanden wir geeigneter als die Hydrolyse des ClSO<sub>2</sub>NCO<sup>8)</sup>, da hierbei das Amidosulfonsäurechlorid zu leicht zur Amidosulfonsäure weiterreagiert. Bei der Reaktion mit Ameisensäure bildet sich zunächst Verbindung III, die schon bei

<sup>6)</sup> Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin 1924, S. 200.

<sup>7)</sup> R. GRAF, Chem. Ber. 89, 1071 [1956]. <sup>8)</sup> Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. 739885 v. 28. 12. 53.

niedriger Temperatur leicht Kohlenoxyd und Kohlendioxyd verliert. Darnach bleibt reines Amidosulfonsäurechlorid zurück:



Debyeogramm von Hydrazodisulfamid (II), Belichtungszeit 2 Stdn. Cu-K $\alpha$ -Strahlung, Nifilte; Intensitäten geschätzt

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sprechen wir unseren Dank für die Gewährung von Sachbeihilfen aus. Ebenso danken wir der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Amidosulfonsäurechlorid*: In einem Dreihalskolben werden unter Rühren zu 83 g *Chlorsulfonylisocyanat* 27 g über B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> getrocknete *Ameisensäure* tropfenweise zugegeben. Unter Zischen und Aufschäumen erfolgt heftige Reaktion, die Temperatur wird dabei durch Eiswasserkühlung auf +5° gehalten. Das entweichende Gas ist ein Gemisch von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und wenig Chlorwasserstoff. Im Kolben scheidet sich das kristalline Zwischenprodukt III aus, es zersetzt sich unter deutlicher Gasentwicklung. Sobald alle Ameisensäure zugegeben ist, läßt man das halb feste Produkt solange bei Raumtemperatur stehen, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das Amidosulfonsäurechlorid wird in trockenem Benzol aufgenommen und von der in geringer Menge mitentstandenen Amidosulfonsäure durch Filtration unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt. Nach Abdestillieren des Benzols i. Ölpumpenvak. hinterbleibt *Amidosulfonsäurechlorid* in schönen weißen Kristallen. Ausb. 62 g (91% d. Th.), Schmp. 40°.

*Hydrazodisulfamid (II)*: In eine Lösung von 4.4 g *Hydrazin* (98-proz.) in 50ccm Acetonitril läßt man 7.24 g *Amidosulfonsäurechlorid*, in 50ccm Acetonitril gelöst, unter Rühren eintropfen. Die Innentemperatur wird dabei durch Eis/Kochsalz-Kühlung zwischen -5 und 0° gehalten. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der nach der Analyse aus dem festen Hydrazoniumchlorid und dem schmierigen Hydrazoniumsalz des Hydrazosulfamids besteht. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird hiervon abfiltriert und die Lösung i. Vak. zur Trockne eingengt. Es bleiben Kristalle zurück, die nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 110–111° (Zers.) schmelzen. Die wäßr. Lösung des Hydrazodisulfamids zeigt p<sub>H</sub> 4–5. Sie reduziert ammoniakal. Silbernitratlösung in der Kälte. Jod wird in hydrogencarbonathaltiger Lösung entfärbt. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt sich Stickstoff, danach läßt sich Sulfit nachweisen. Beim Kochen mit verd. Säuren entwickelt sich Schwefeldioxyd.

H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (190.2) Ber. H 3.16 N 29.45 S 33.71

Gef. H 3.48 N 29.24 S 34.09 Mol.-Gew. 198 (kryoskop. in Wasser)