

ROLF APPEL und WERNER SENKPIEL

Hydrazinsulfonsäure-amide, II¹⁾

Über das Amidosulfonsäurehydrazid

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 8. Januar 1959)

Durch Hydrazinolyse des Amidosulfonsäurefluorids wurde das noch unbekannte Amid der Hydrazinmonosulfonsäure erhalten. Es ist dem Semicarbazid vergleichbar. Mit Aldehyden und Ketonen werden die charakteristischen Aminosulfonyl-hydrazone gebildet; es läßt sich ebenfalls acylieren. Weitere Eigenschaften der Verbindung werden beschrieben.

Die Untersuchung der Reaktion zwischen Amidosulfonsäurechlorid und Hydrazin hatte gezeigt, daß die Hydrazinolyse des Amidosulfonsäurechlorids nicht einsinnig zum Amidosulfonsäurehydrazid verläuft¹⁾. Nebenher entsteht viel Hydrazodisulfamid, das die Isolierung des Monosulfamids bisher verhinderte. Dieser Reaktionsablauf dürfte auf die ungewöhnliche Reaktionsfreudigkeit des Amidosulfonsäurechlorids zurückzuführen sein, das mit Basen leicht Chlorwasserstoff abspaltet. Hierbei entsteht Sulfimid, O_2SNH , welches sich an das Monosulfamid zum Hydrazodisulfamid anlagert. Für diese Auffassung spricht auch die kürzlich von L. F. AUDRIETH und M. v. BRAUCHITSCH²⁾ beschriebene Darstellung der *N,N*-disubstituierten Sulfamidhydrazide $R_2N \cdot SO_2 \cdot N_2H_3$ aus disubstituierten Amidosulfonsäurechloriden und Hydrazin. Eine HCl-Abspaltung und die Ausbildung einer Sulfimidstruktur ist in diesem Fall nicht möglich, so daß beim stöchiometrischen Umsatz ganz glatt das Monosulfamid gebildet wird und erst mit überschüssigem Säurechlorid das Disulfamid, $R_2N \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot NR_2$, entsteht.

Bekanntlich reagieren nun die Fluoride der Schwefelsäure viel eindeutiger mit Ammoniak und Aminen als die Chloride. Während z. B. die Ammonolyse des Sulfurylchlorids nur wenig Sulfamid liefert^{3,4)}, läßt sich Sulfurylfluorid nahezu quantitativ in Sulfamid überführen^{5,6)}. Es erschien uns daher sinnvoll, bei weiteren Versuchen zur Darstellung des Amidosulfonsäurehydrazids von dem kürzlich von uns dargestellten Amidosulfonsäurefluorid⁷⁾ auszugehen und dessen Hydrazinolyse zu versuchen.

Wir fanden diese Erwartung vollkommen bestätigt. Die Reaktion verläuft in Acetonitril nach:



1) I. Mittell.: R. APPEL und G. BERGER, Chem. Ber. 91, 1339 [1958].

2) J. org. Chemistry 21, 426 [1956].

3) F. EPHRAIM und F. MICHEEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3833 [1909].

4) M. GOEHRING, J. HEINKE, H. MALZ und G. ROOS, Z. anorg. allg. Chem. 273, 200 [1953].

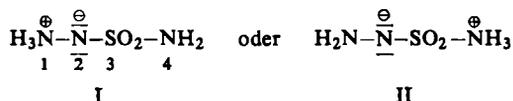
5) W. TRAUBE, E. REUBKE und F. WUNDERLICH, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1661 [1923].

6) FARBENFABRIKEN BAYER, Dtsch. Bundes-Pat. 810504 v. 14. 12. 1948; C. 1952, 429.

7) R. APPEL und W. SENKPIEL, Angew. Chem. 70, 572 [1958]; R. APPEL und G. EISENHAEUER, ebenda 70, 742 [1958]; vgl. auch H. JONAS und D. VOIGT, ebenda 70, 572 [1958].

Dabei braucht man nicht einmal von wasserfreiem Hydrazin auszugehen. Die Hydrazinolyse läßt sich schon mit dem handelsüblichen Hydrazinhydrat durchführen.

Das Amidosulfonsäurehydrazid ist in festem Zustand eine relativ stabile, bei 81° schmelzende Verbindung. Nach Auskunft des IR-Spektrums scheint eine Betainstruktur vorzuliegen.



Hierfür sprechen die charakteristischen „Aminosäure-Banden 1 und 2“⁸⁾ bei 1660–1610/cm und 1550–1485/cm. Beide Absorptionen finden sich auch bei der Amidosulfonsäure und der Hydrazinmonosulfonsäure, sie wurden von L. F. AUDRIETH und S. F. WEST⁹⁾ als weiterer Beweis für die Betainstruktur dieser Verbindungen herangezogen.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$
	1638 1541	1598 1521	1630 1555

Die nahezu gleiche Lage der $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$ -Deformationsschwingungen bei der Amidosulfonsäure und dem Amidosulfonsäurehydrazid läßt sich vielleicht besser mit Struktur II deuten, wenn auch I wegen der stärkeren Basizität von Stickstoffatom 1 wahrscheinlicher ist.

Die wäßrige Lösung des Amidosulfonsäurehydrazids reagiert erwartungsgemäß schwach sauer. Beim Kochen mit Mineralsäuren erfolgt Hydrolyse nach:



96% des nach (2) entstandenen Hydrazins lassen sich jodometrisch titrieren. Amidosulfonsäure wurde röntgenographisch identifiziert. Erhitzt man die wäßrige Lösung des $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$ ohne Zusatz von Fremdsäure, so wird noch eine andere Zersetzung beobachtet, bei der neben SO_2 auch wenig elementarer Schwefel und Spuren Schwefelwasserstoff gebildet werden.

Die Substanz zeigt alle typischen Eigenschaften der Hydrazide. Sie läßt sich z. B. mit Acetanhydrid zum 1-Acetyl-amidosulfonsäurehydrazid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, acetylieren. Mit Ketonen und Aldehyden werden die charakteristischen Aminosulfonyl-hydrazone gebildet. Letztere sind jedoch nicht sehr beständig, sie lassen sich nur schlecht umkristallisieren. Außerdem sind diese Verbindungen häufig wasserlöslich, so daß die Verwendung des Amidosulfonsäurehydrazids als charakteristisches Reagenz für Ketone und Aldehyde gegenüber dem Carbamidsäurehydrazid, dem „Semicarbazid“, kaum Vorteile bietet.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE für Sachbeihilfen.

⁸⁾ L. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, S. 202, John Wiley & Sons, Inc. New York, N. Y. 1954.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 5000 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Amidosulfonsäurehydrazid: Einer Lösung von 1 ccm *Hydrazinhydrat* in 10 ccm Acetonitril läßt man unter Rühren eine Lösung von 1.2 g *Amidosulfonsäurefluorid* in 10 ccm Acetonitril zutropfen. Die Reaktionstemperatur beträgt 20–24°. Schon mit dem ersten Tropfen trübt sich die Lösung. Nach beendeter Zugabe gibt man noch 20 ccm Acetonitril und etwas Aktivkohle zu und rührt anschließend noch 10 Min. lang weiter. Danach wird filtriert und das Filtrat zunächst im Wasserstrahl-, dann im Ölpumpenvakuum bei 20–25° Badtemperatur eingeeengt. Das Amidosulfonsäurehydrazid kristallisiert dabei aus. Die Kristalle werden mit 5 ccm absol. Äthanol digeriert, abgesaugt und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 416 mg einer praktisch schon reinen Substanz vom Schmp. 78–79°. Zur Reinigung werden 108 mg Rohprodukt in 3 ccm absol. Äthanol durch vorsichtiges Erwärmen auf 60–65° gelöst. Beim Erkalten kommt das *Amidosulfonsäurehydrazid* in nadelförmigen Kristallen wieder heraus. Die umkristallisierte Verbindung zeigt unter dem Monoskop (Heiztemperatur auf 90° geschaltet) folgendes Schmelzverhalten: Bei 76° setzt eine schwache Gasentwicklung aus der festen Substanz ein, die zunächst glasklaren Kristalle werden dabei trüb, klare Schmelze bei 81°, heftige Zersetzung. Das Amidosulfonsäurehydrazid ist in Wasser, Methanol, Acetonitril und Tetrahydrofuran leicht löslich, in kaltem Äthanol schwerlöslich, in Benzol, Äther, Chloroform, Petroläther und Essigester unlöslich. Eine 0.01 molare wäbr. Lösung zeigt p_H 4.3. Sie entfärbt Jodlösung in der Kälte und auch in der Hitze nur langsam. Eine ammoniakalische Silbernitratlösung wird sofort unter Bildung eines schwarzen Niederschlages reduziert. Kaliumpermanganat wird schon in der Kälte rasch, selenige Säure und schwefelsaure Molybdatlösung nur in der Hitze reduziert.

$H_5N_3O_2S$ (111.1) Ber. N 37.82 S 28.86 Gef. N 37.63 S 29.07

l-Acetyl-amidosulfonsäurehydrazid: 90 mg *Amidosulfonsäurehydrazid* werden mit 1.5 ccm *Acetanhydrid* versetzt. Beim Rühren mit dem Glasstab geht das Hydrazid zunächst in Lösung. Schon nach kurzer Zeit beginnt das Acetylderivat auszukristallisieren. Anschließend mischt man nach Zusatz von 20 ccm Äther nochmals einige Male gut durch, saugt dann das Acetylderivat ab und wäscht mit frischem Äther. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid bleiben 89.4 mg Substanz vom Schmp. 133–134° zurück.

$C_2H_7N_3O_3S$ (153.1) Ber. C 15.68 H 4.60 N 27.44 S 20.93
Gef. C 15.59 H 4.46 N 27.54 S 21.07

Die Verbindung löst sich in Wasser mit saurer Reaktion. Sie ist ferner gut löslich in Äthanol, Acetonitril und Aceton.

Reaktion mit Aceton: Zu 119.2 mg *Amidosulfonsäurehydrazid* gibt man 2 ccm absol. *Aceton* und schüttelt mehrmals um, wobei das Hydrazid in Lösung geht. Anschließend zieht man das überschüss. Lösungsmittel zunächst im Wasserstrahl-, dann im Ölpumpenvakuum bei 20–25° Badtemperatur ab. Es bleiben 145 mg des Hydrazons zurück. Schmp. 129–130° (Zers.).

$C_3H_9N_3O_2S$ (151.1) Ber. C 23.83 H 6.00 N 27.79 S 21.21
Gef. C 23.75 H 6.09 N 27.74 S 21.14

Das Hydrazon löst sich in Wasser mit saurer Reaktion, es ist ferner löslich in Methanol und Äthanol, unlöslich in Benzol, Äther, Essigester und Petroläther.

Reaktion mit Salicylaldehyd: 71 mg *Amidosulfonsäurehydrazid* werden in 3 ccm absol. Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 98 mg *Salicylaldehyd* in 3 ccm absol. Acetonitril versetzt. Unter Rühren erwärmt man die Lösung 45 Min. lang auf 55–60°. Anschließend dampft man i. Ölpumpenvak. zur Trockne ein, nimmt mit Methanol auf, filtriert, dampft

wieder zur Trockne ein und digeriert mit Äther. Es bleiben 104 mg des *Aminosulfonyl-hydrazons* zurück. Schmelzverhalten unter dem Monoskop (Heiztemperatur 260°): Bei 150–153° beginnen nadelförmige Kristalle aus der Substanz zu wachsen. Um 158° schmilzt wenig Substanz unter Zersetzung, gleichzeitig nehmen die nadelförmigen Kristalle deutlich zu, sie färben sich dabei gelbgrün. Die gelbgrünen Nadeln schmelzen bei 214°. Aus dieser Erscheinung schließen wir, daß beim Erhitzen 2 Moll. des Hydrazons in je 1 Mol. Salicyldiazin (Schmp. 214°) und Hydrazodisulfamid zerfallen. Ein ähnliches Schmelzverhalten ist auch von einigen Semicarbazonen bekannt¹⁰⁾.

$C_7H_9N_3O_3S$ (215.2) Ber. C 39.06 H 4.21 N 19.53 S 14.90
Gef. C 38.80 H 4.44 N 19.43 S 15.20

Das Hydrazon ist leicht löslich in Methanol, Äthanol und Essigester; schwerlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

¹⁰⁾ M. SCHOLTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 610 [1896].

HANS BEYER, GÜNTER HENSEKE, EHRENFRIED BULKA, HARALD DREWS und ERHARD MÜLLER

Über Thiazole, XXXVIII¹⁾

Synthesen neuer Sulfonamide in der Thiazolreihe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald
(Eingegangen am 8. Januar 1959)

Es werden 2-*[p*-Aminosulfonyl-phenylhydrazino]-thiazole beschrieben, die durch Kondensation von 1-*[p*-Aminosulfonyl-phenyl]-thiosemicarbazid mit α -Halogen-carbonylverbindungen in äthanol. Lösung zugänglich sind. Führt man die gleichen Umsetzungen mit Chloraceton bzw. ω -Chlor-acetophenon in konz. Salzsäure durch, so entsteht das 3-*[p*-Aminosulfonyl-anilino]-4-methyl-thiazolon-(2)-imid bzw. das 2-Amino-4-*[p*-aminosulfonyl-phenyl]-5-phenyl-1.3.4-thiodiazin. Ersteres sowie das 3-*[p*-Aminosulfonyl-anilino]-4.5-dimethyl-thiazolon-(2)-imid lassen sich auch aus Rhodanaceton bzw. 3-Rhodan-butanon-(2) und *p*-Aminosulfonyl-phenylhydrazin-hydrochlorid darstellen. Dagegen erhält man aus ω -Rhodan-acetophenon und *p*-Aminosulfonyl-phenylhydrazin-hydrochlorid das Phenylglyoxal-bis-*[p*-aminosulfonyl-phenylhydrazon].

Bei den Synthesen der 2-*[p*-Aminosulfonyl-phenylhydrazino]-thiazole gingen wir vom 1-*[p*-Aminosulfonyl-phenyl]-thiosemicarbazid (I) aus, das durch Umsetzung von *p*-Aminosulfonyl-phenylhydrazin-hydrochlorid mit Ammoniumrhodanid in fast quantitat. Ausb. erhältlich ist. I wurde mit Chloracetaldehyd-hydrat, Chloraceton,

¹⁾ XXXVII. Mitteil.: H. BEYER, W. SCHINDLER und K. LEVERENZ, Chem. Ber. 91, 2438 [1958].