

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XLVIII¹⁾

2-Amino-1,3-dithia-2-aza-1,1,3,3-cyclohexantetron

Karl-Heinz Linke*, Rudolf Bimczok und Johann Lex

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

Eingegangen am 23. September 1974

Bei der Umsetzung von 1,3-Propanedisulfonyl-dichlorid mit Hydrazinium(2+)-dichlorid und Natronlauge entsteht das 1,1-disubstituierte Hydrazin **1b**. Die Darstellung der isomeren Verbindung **1a** in Analogie zu den cyclischen Dicarbonsäurehydraziden gelang nicht. **1b** bildet mit Eisessig das Derivat **4** und mit Benzaldehyd das Hydrazone **5**. Die Struktur von **1b** wurde durch Röntgenanalyse bestimmt und anhand der erhaltenen Daten diskutiert.

Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, XLVIII¹⁾

2-Amino-1,3-dithia-2-aza-1,1,3,3-cyclohexantetrone

By the reaction of 1,3-propanedisulfonyl dichloride with hydrazine dihydrochloride and sodium hydroxide the 1,1-disubstituted hydrazine **1b** is formed. The preparation of the isomeric compound **1a** analogous to the cyclic dicarboxylic acid hydrazides did not succeed. **1b** forms with acetic acid the derivative **4** and with benzaldehyde the hydrazone **5**. The structure of **1b** was determined by X-ray analysis and discussed by means of the data thus obtained.

Cyclische Dicarbonsäurehydrazide²⁾ zeigen wie die entsprechenden Imide infolge der an die Stickstoffatome gebundenen –I-Substituenten saure Eigenschaften. Sie sind sehr stabil, im allgemeinen hochschmelzend, gegenüber starken Säuren sehr beständig und bilden mit Aldehyden in der Kälte keine Hydrazone. Beim Erhitzen mit Aldehyden entstehen jedoch unter Ringverengung die Hydrazone der isomeren *N*-Amino-imide³⁾. Die von einigen Dicarbonsäuren ebenfalls bekannten *N*-Amino-imide^{4–6)} zeigen dagegen die Eigenschaften 1,1-disubstituierter Hydrazine und bilden mit Aldehyden bereits bei Raumtemperatur Hydrazone, mit Säuren Hydraziniumsalze. Aufgrund dieser Eigenschaften konnten die Isomeren unterschieden werden.

¹⁾ XLVII. Mittteil.: K.-H. Linke und K. Schrödter, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

²⁾ T. Curtius und H. A. Foersterling, J. Prakt. Chem. **51**, 371 (1895).

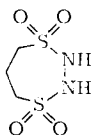
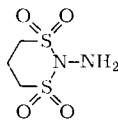
³⁾ J. Gut, A. Novaček und P. Fiedler, Collect. Czech. Chem. Commun. **33**, 2087 (1968).

⁴⁾ T. Curtius, J. Prakt. Chem. **92**, 80 (1915).

⁵⁾ H. D. K. Drew und H. H. Hatt, J. Chem. Soc. **1937**, 16.

⁶⁾ F. G. Baddar, M. F. El-Nawaihy und M. R. Salem, J. Chem. Soc. C **1971**, 716.

Von Disulfonsäuren sind zwar cyclische Imide, deren Eigenschaften mit denen von Dicarbonsäureimiden vergleichbar sind, schon seit langem bekannt⁷⁻⁹⁾, die entsprechenden Hydrazinderivate konnten jedoch nicht synthetisiert werden^{10, 11)}. Kürzlich berichteten wir in einer Notiz¹²⁾ über die Umsetzung von 1,3-Propandisulfonyl-dichlorid mit Hydrazinium(2+)-dichlorid und Natronlauge. Wir erhielten bei dieser Reaktion ein cyclisches Hydrazinderivat, dem wir die siebengliedrige Ring-Struktur des 1,4-Dithia-2,3-diaza-1,1,4,4-cycloheptantetrons (**1a**) zuschrieben. Ausschlaggebend dafür war die Resistenz gegenüber konzentrierten Mineralsäuren sowie das Ausbleiben der Hydrazonbildung mit Salicylaldehyd. Zweifel an der Richtigkeit dieser Zuordnung traten bei der Auswertung des Massenspektrums auf. Die mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektroskopie gesicherte Abspaltung einer NH-Gruppe aus dem Molekülion war bisher nur an 1,1-disubstituierten Hydrazinderivaten beobachtet worden^{13, 14)} und sprach somit eher für die sechsgliedrige Ring-Struktur des 2-Amino-1,3-dithia-2-aza-1,1,3,3-cyclohexantetrons (**1b**). Zur Entscheidung zogen wir u. a. die Röntgenstrukturanalyse heran. Sie ergab, daß es sich bei der von uns dargestellten Verbindung¹²⁾ nicht um das cyclische Disulfonsäurehydrazid **1a**, sondern um das isomere *N*-Amino-imid **1b** handelt.

**1a****1b**

1. Röntgenstrukturanalyse von 2-Amino-1,3-dithia-2-aza-1,1,3,3-cyclohexantetron (**1b**)

Die Verbindung **1b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 5.253(5)$ Å, $b = 23.018(45)$, $c = 6.531(10)$, $\beta = 112.0(2)^\circ$. Die nach der Schwebemethode bestimmte Dichte beträgt 1.795 g cm^{-3} entsprechend einer Zellbesetzung von 4 Molekülen ($d_{\text{ber.}} = 1.816 \text{ g cm}^{-3}$). Für die dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse wurden die Reflexintensitäten mit einem automatischen Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe (Standort: Professor Dr. *H.-U. Schuster*, Köln) bestimmt ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, 2Θ - ω -Scan, $\Theta_{\text{max}} = 30^\circ$). Die Berechnung der Struktur erfolgte nach der Direktmethode mit dem Programmsystem X-RAY 70 auf der Rechenanlage IBM 370/165 im Zentralinstitut für Angewandte Mathematik der Kernforschungsanlage in Jülich. Sämtliche Wasserstoffatome konnten über Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, bei der die Wasserstoffatome isotrop und die Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffatome

⁷⁾ A. F. Holleman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **40**, 446 (1921).

⁸⁾ G. Geiseler und R. Kuschmiers, *Chem. Ber.* **91**, 1881 (1958).

⁹⁾ B. Helferich und R. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* **657**, 86 (1962).

¹⁰⁾ W. Autenrieth und E. Bölli, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **58**, 2144 (1925).

¹¹⁾ J. B. Hendrickson, S. Okano und R. K. Bloom, *J. Org. Chem.* **34**, 3434 (1969).

¹²⁾ K.-H. Linke, R. Bimczok und I. Elsing, *Chem. Ber.* **106**, 713 (1973).

¹³⁾ R. G. Gillis, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 1107 (1971).

¹⁴⁾ J. A. Blair und R. J. Gardner, *Org. Mass. Spectrom.* **4**, 291 (1970).

anisotrop behandelt wurden, ergab für die beobachteten 1173 kristallographisch unabhängigen Reflexe den *R*-Wert 0.046.

Die ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel sind Abb.1 zu entnehmen (nicht eingetragene Bindungswinkel: N2–S1–O2 106.1°; O1–S1–C1 110.8°; S1–C1–H12 107.3°; C2–C1–H11 108.4°; C1–C2–H22 110.5°; C3–C2–H21 105.9°; C2–C3–H32 119.7°; S2–C3–H31 107.9°; C3–S2–O4 109.4°; O3–S2–N2 105.0°).

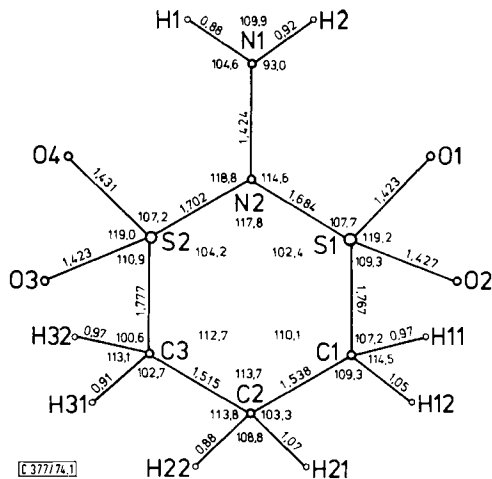


Abb.1. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im 2-Amino-1,3-dithia-2-aza-1,1,3,3-cyclohexantetron. Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel: σ_{S-N} : 0.003–0.004 Å, σ_{S-O} : 0.003–0.005 Å, σ_{S-C} : 0.005–0.006 Å, σ_{N-N} : 0.006 Å, σ_{C-C} : 0.006–0.007 Å, σ_{N-H} : 0.087 bis 0.089 Å, σ_{C-H} : 0.060–0.087 Å, σ_{S-N-S} : 0.2°, σ_{S-N-N} : 0.3°, σ_{S-C-C} : 0.4°, σ_{N-S-O} : 0.2°, σ_{O-S-O} : 0.3°, σ_{O-S-C} : 0.2°, σ_{C-C-C} : 0.4°, σ_{S-C-H} : 4.2–5.2°, σ_{N-N-H} : 4.4–5.3°, σ_{C-C-H} : 3.5–4.4°, σ_{H-N-H} : 7.4°, σ_{H-C-H} : 6.3–6.7°

Die Verbindung stellt einen sechsgliedrigen Heterocyclus in Sesselkonformation dar. Das Stickstoffatom N1 ist axial angeordnet und steht nahezu senkrecht zur „besten Ebene“ durch die Atome S1, C1, C3 und S2. Mit dieser „besten Ebene“ bilden die durch die Atome S1–N2–S2 bzw. C1–C2–C3 definierten Ebenen Winkel von 52.2° bzw. 58.5°. Die Abstände der Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffatome von der „besten Ebene“ sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Atomabstände [Å] von der „besten Ebene“ durch S1, C1, C3 und S2 (Negative Vorzeichen weisen auf die Lage der Atome unterhalb dieser Ebene hin)

S1	0.037	N1	–2.096
C1	–0.042	O1	–0.995
C3	0.043	O2	1.296
S2	–0.037	O3	–0.768
C2	0.712	O4	1.399
N2	–0.690		

Der N–N-Abstand in **1b** ist deutlich größer als in Hydrazinderivaten mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff^{15–17)}, jedoch signifikant kleiner als im Hydrazin¹⁸⁾. Während das Stickstoffatom N1 weitgehend sp^3 -hybridisiert ist, beobachtet man beim Stickstoffatom N2 eine Abflachung des Bindungstetraeders. Die Winkel zwischen den Ebenen am Stickstoffatom N2, nämlich S1–N2–S2/S1–N2–N1, S1–N2–S2/S2–N2–N1 und S1–N2–N1/S2–N2–N1, betragen 147.2° , 145.8° bzw. 146.8° gegenüber den entsprechenden Winkeln am Stickstoffatom N1, die Werte von 111.5° (N2–N1–H1/N2–N1–H2), 98.6° (N2–N1–H1/H1–N1–H2) und 106.6° (N2–N1–H2/H1–N1–H2) aufweisen.

Der relativ hohe Schmelzpunkt von 213°C und die Schwerlöslichkeit der Verbindung deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen, an denen insbesondere die Wasserstoffatome am Stickstoffatom N1 beteiligt sind. Hier besteht sowohl Kontakt zwischen H2 und dem Sauerstoffatom O3 eines in der gleichen Elementarzelle benachbarten Moleküls (2.27 \AA) als auch zwischen H1 und dem Sauerstoffatom O4 eines Moleküls in der angrenzenden Elementarzelle (2.24 \AA). Das Ausbleiben der Hydrazonbildung mit Salicylaldehyd¹²⁾ könnte nach Modellbetrachtungen auf sterische Effekte zurückzuführen sein.

2. Versuche zur Darstellung von 1,4-Dithia-2,3-diaza-1,1,4,4-cycloheptantetron (1a)

Unsere weiteren Untersuchungen hatten das Ziel, durch Umsetzung von 1,3-Propandisulfonsäureanhydrid (**2**) bzw. 1,3-Propandisulfonsäureimid mit Hydrazin den siebengliedrigen Heterocyclus **1a** darzustellen. Diese Reaktionen sollten in Analogie zu entsprechenden Umsetzungen von Dicarbonsäureanhydriden bzw. Dicarbonsäureimiden durchgeführt werden, die je nach Reaktionsbedingungen bzw. Stabilität der entstehenden Ringsysteme zu cyclischen Hydraziden bzw. *N*-Amino-imiden führten⁶⁾.

Bei der Umsetzung von 1,3-Propandisulfonsäureanhydrid (**2**) mit Hydrazinhydrat in Äthanol wurde ein farbloser Feststoff mit Schmp. 210°C erhalten, der in organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser dagegen sehr leicht löslich ist. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und ergibt beim Versetzen mit essigsaurer Benzaldehydlösung sofort Benzaldazin, identifiziert durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum. Im IR-Spektrum des Feststoffs deutet eine breite Bande im Bereich von $2600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ auf eine salzartige Struktur hin. Die Umsetzung von **2** mit Hydrazinhydrat in Eisessig ergab ebenfalls einen farblosen Feststoff, der nach Schmp. (210°C), Eigenschaften und IR-Spektrum mit dem zuvor genannten Reaktionsprodukt übereinstimmte. Offensichtlich handelt es sich bei diesen Substanzen um Hydraziniumsalze der 1,3-Propandisulfonsäure. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde eine methanolische Lösung von 1,3-Propandisulfonsäure mit Hydrazinhydrat versetzt. Es fiel sofort eine farblose Verbindung aus, die zwar bei 275°C schmolz, im Reaktionsverhalten und IR-Spektrum jedoch mit den vorstehenden Reaktionsprodukten identisch war. Die unterschiedlichen Schmelzpunkte sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen Hydrazi-

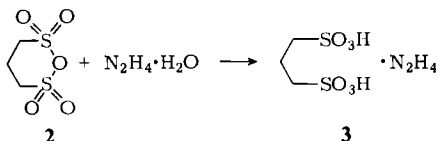
¹⁵⁾ K.-H. Linke, D. Skupin, J. Lex und B. Engelen, *Angew. Chem.* **85**, 143 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 148 (1973).

¹⁶⁾ K.-H. Linke, H. G. Kalker, B. Engelen und J. Lex, *Z. Naturforsch.* **29B**, 130 (1974).

¹⁷⁾ A. Hinderer und H. Hess, *Chem. Ber.* **107**, 492 (1974).

¹⁸⁾ Y. Morino, T. Jijima und Y. Murata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 46 (1960).

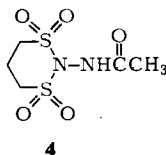
nium(1+) - oder Hydrazinium(2+) -Salze der 1,3-Propandisulfonsäure gebildet werden, die sich IR-spektroskopisch und in ihrer Reaktionsfähigkeit nicht unterscheiden. Die Zusammensetzung von **3** wurde durch Elementaranalyse bestätigt.



Bei der Umsetzung von 1,3-Propandisulfonsäureimid mit Hydrazin in Äthanol war keine Ammoniakentwicklung zu beobachten. Der erhaltene farblose Feststoff bildete mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin. Das IR-Spektrum zeigt eine NH-Bande bei 3350 sowie eine breite Bande zwischen 2600 und 3250 cm^{-1} . Bei dieser Substanz mit dem Schmp. 125°C handelt es sich wahrscheinlich um das Hydraziniumsalz der 1-Sulfamido-3-propansulfonsäure.

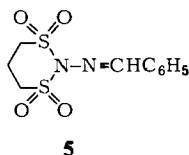
Umsetzungen von 1,3-Propandisulfonyl-dichlorid mit 1,1- bzw. 1,2-Dimethylhydrazin sowie mit dem Di-Lithiumsalz des 1,2-Dimethylhydrazins führten nicht zu cyclischen Hydrazinderivaten, sondern nur zur Zersetzung des Sulfonsäurechlorids.

Da die beschriebenen Reaktionen nicht zu cyclischen Produkten führten, wurde versucht, **1b** durch mehrstündiges Erhitzen in Eisessig zum Isomeren **1a** umzulagern. Dabei entstand jedoch das acetylierte Derivat **4**. Im IR-Spektrum dieser Substanz tritt eine NH-Bande bei 3200 sowie eine Carbonylbande bei 1675 cm^{-1} auf. Das 25-eV-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/e = 242$ mit nur 3proz. Intensität. Ein Bruchstück bei $m/e = 200$ (100%) entsteht durch Abspaltung von Keten und entspricht dem Peak des Molekülions von **1b**. Weitere Fragmentierungsprodukte treten bei $m/e = 170$ (0.5%; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2^+$), 136 (7.5%; $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+$), 120 (1.4%; $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OS}^+$), 106 (6.5%; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}^+$), 90 (10%; $\text{C}_3\text{H}_6\text{OS}^+$), 72 (28%; $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}^+$) und 64 (22%; SO_2^+) auf. Eine Abspaltung von NH aus dem Bruchstück mit $m/e = 200$ kann in diesem Massenspektrum nicht beobachtet werden; sie erfolgt jedoch bei der höheren Anregungsenergie von 70 eV.



3. Umsetzung von 2-Amino-1,3-dithia-2-aza-1,1,3,3-cyclohexantetron (**1b**) mit Benzaldehyd

Die Umsetzung von **1b** mit Salicylaldehyd ergab auch nach mehreren Tagen kein Hydrazon. Mit Benzaldehyd bildeten sich langsam die fast farblosen Kristalle des Hydrazons **5**. In dessen IR-Spektrum fehlen die NH-Banden. Im 25-eV-Massenspektrum tritt



der Molekülpeak bei $m/e = 288$ mit einer Intensität von 54% auf. Weitere Bruchstücke können bei $m/e = 160$ (74%; $C_{10}H_{12}N_2^+$), 132 (7%; $C_8H_8N_2^+$), 118 (69%; $C_7H_6N_2^+$), 104 (40%; $C_7H_6N^+$) und 90 (100%; $C_7H_6^+$) beobachtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Für die Anfertigung der Massen- und IR-Spektren danken wir Herrn Dr. K. Glinka bzw. Herrn Dipl.-Chem. G. Bormann.

Experimenteller Teil

Massenspektren: Gerät CH 4 der Firma Varian MAT; IR-Spektren: IR-Prismen-Spektrophotometer Modell III der Firma Leitz-Wetzlar. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. R., durchgeführt.

Hydraziniumsalz 3 der 1,3-Propandisulfonsäure

a) Aus 1,3-Propandisulfonsäureanhydrid (**2**) und Hydrazinhydrat: 7.4 g (0.04 mol) **2** wurden mit 2.0 g (0.04 mol) Hydrazinhydrat in 200 ml Äthanol oder 70 ml Eisessig 6 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abgesaugt und aus siedendem Methanol, dem einige Tropfen Wasser zugegeben wurden, umkristallisiert. Schmp. 210°C (Zers.). Ausb. 8.0 g (85%).

b) Aus 1,3-Propandisulfonsäure und Hydrazinhydrat: 4.82 g (0.02 mol) 1,3-Propan-1,3-disulfonyldichlorid wurden in 50 ml Methanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die so gewonnene methanolische Lösung von 1,3-Propandisulfonsäure¹⁹⁾ wurde mit 1.0 g (0.02 mol) Hydrazinhydrat noch 2 h erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 275°C (Zers.). Ausb. 4.3 g (91%).

IR (KBr): 3050 m, 2580 m, 2320 s, 2100 s, 1580 m, 1530 m, 1500 m, 1440 s, 1420 s, 1410 s, 1360 s, 1280 s, 1260 m, 1200 st, 1165 st, 1080 st, 1030 st, 970 s, 862 s, 795 m, 770 m, 720 st cm^{-1} .

$C_3H_{12}N_2O_6S_2$ (236.3) Ber. C 15.25 H 5.12 N 11.86 S 27.14

Gef. C 15.27 H 5.45 N 11.77 S 26.84

2-Acetylamino-1,3-dithia-2-aza-1,1,3,3-cyclohexantetron (**4**): 1.0 g (0.005 mol) 2-Amino-1,3-dithia-2-aza-1,1,3,3-cyclohexantetron (**1b**) wurden in 70 ml Eisessig 5 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fielen farblose Nadeln aus; aus Aceton Schmp. 273°C (Zers.). Ausb. 1.0 g (83%).

IR (KBr): 3200 st, 3000 st, 1675 st, 1625 s, 1535 m, 1448 m, 1395 m, 1380 st, 1360 st, 1340 st, 1300 m, 1295 st, 1225 s, 1190 st, 1185 st, 1152 st, 1135 m, 1012 st, 948 s, 935 s, 928 m, 862 st, 828 st, 775 st, 725 m, 693 st cm^{-1} .

$C_5H_{10}N_2O_5S_2$ (242.3) Ber. C 24.79 H 4.16 N 11.56 S 26.47

Gef. C 25.07 H 4.07 N 11.64 S 26.44 Mol.-Masse 242 (MS)

2-Benzylidenamino-1,3-dithia-2-aza-1,1,3,3-cyclohexantetron (**5**): 0.2 g (1 mmol) **1b** in 10 ml Wasser wurden mit 10 ml einer essigsäuren Benzaldehydlösung (20 g Benzaldehyd in 1 Liter 50proz. Essigsäure) versetzt. Nach etwa 6 h begannen gelbliche Kristalle auszufallen, die nach einem Tag abgesaugt wurden. Schmp. 197°C (aus Äthanol). Ausb. 0.2 g (70%).

IR (KBr): 2955 s, 2910 s, 1615 m, 1606 m, 1575 m, 1495 s, 1450 s, 1385 st, 1375 st, 1350 m, 1320 m, 1303 s, 1285 m, 1220 m, 1180 st, 1160 st, 1105 s, 1080 s, 1025 s, 1010 m, 993 m, 940 s, 920 m, 900 s, 865 s, 815 m, 765 s, 743 s, 693 m, 682 m cm^{-1} .

$C_{10}H_{12}N_2O_4S_2$ (288.4) Ber. C 41.64 H 4.22 N 9.71 S 22.23

Gef. C 41.89 H 4.15 N 10.28 S 22.43 Mol.-Masse 288 (MS)

¹⁹⁾ E. J. du Pont de Nemours & Co. (Erf. A. L. Fox), US-Pat. 2 319 121 (1940) [C. A. 37, 5986 (1943)]; I. G. Farbenindustrie AG (Erf. K. Smeykal und E. Böck), Dtsch. Reichs Pat. 742 927 (1941) [C. 1944 I, 830].