

1,2,4,5-Tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxide und 1,2,3,5,6,7-Hexahydro-4,3,5-benzothiadiazonin-4,4-dioxide

Zwei neue heterocyclische Ringsysteme

(Cyclische und bicyclische Sulfamide, 4. Mitt.)

Von

M. Knollmüller

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien,
Österreich

(Eingegangen am 20. September 1973)

*1.2.4.5-Tetrahydro-3.2.4-benzothiadiazepine-3.3-dioxides
and 1.2.3.5.6.7-Hexahydro-4.3.5-benzothiadiazonine-4.4-dioxides.
(Cyclic and Bicyclic Sulfamides IV)*

1.2.4.5-Tetrahydro-3.2.4-benzothiadiazepine-3.3-dioxide (**3 a**) (**1 a**) was prepared both by treating *o*-xylylene dibromide with sulfamide and by reaction of *o*-xylylene diamine (**1 c**) with SO_2Cl_2 or sulfamide.

4-Chloro-*o*-xylylene-diamine (**2 c**) and 1.2-bis(β -aminoethyl)benzene (**8**), resp., yield 7-chloro-1.2.4.5-tetrahydro-3.2.4-benzothiadiazepine-3.3-dioxide (**4 a**) and 1.2.3.5.6.7-hexahydro-4.3.5-benzothiadiazonine-4.4-dioxide (**9**), resp., on treatment with sulfamide.

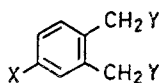
3 a, **4 a**, and **9** yield the corresponding $\text{N,N}'$ -dialkyl derivatives on treatment of their Na-salts with alkyl halides. Several dialkyl derivatives of **3 a** were prepared also by reaction of **1 a** with $\text{N,N}'$ -dialkyl sulfamides.

1,2,4,5-Tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxide

Die Synthese des 1,2,4,5-Tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxids (**3 a**) wurde zunächst durch Kondensation von *o*-Xylylen-dibromid (**1 a**) mit dem Sulfamid-Dinatriumsalz durchgeführt. Die maximale Ausbeute, die bei mehreren Versuchen unter verschiedenen Bedingungen erzielt wurde, betrug allerdings nur 4%.

Es wurde daher **1 a** nach *Strassmann*¹ durch Gabriel-Synthese in das Diamin **1 c** übergeführt, wobei sich die Spaltung von **1 b** mit Hydrazin gegenüber der Hydrolyse mit Salzsäure im Rohr, wie sie von *Strassmann* beschrieben wird, als vorteilhaft erwies, da man in größeren Ansätzen arbeiten kann.

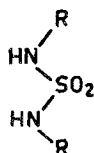
Die Cyclisierung **1 c** \rightarrow **3 a** wurde mit Sulfurylchlorid bzw. mit Sulfamid in analoger Weise durchgeführt, wie sie früher bei der Synthese von 3,4-Dihydro-1*H*-2,1,3-benzothiadiazin-2,2-dioxiden angewendet worden ist^{2, 3}.



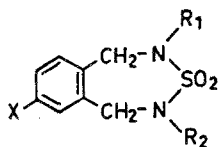
1: X = H
2: X = Cl

Y	
1 a, 2 a	Br
1 b, 2 b	Phthalimido
1 c, 2 c	NH ₂
1 d,	CN
2 d	NH-Tos

Durch Alkylierung von **3 a** wurden die Derivate **3 h** und **3 b—3 e** hergestellt. Dabei zeigte sich, was im Fall des Dimethylderivates **3 b** untersucht wurde, daß die besten Ausbeuten erzielt werden, wenn man **3 a** und das entsprechende Alkylhalogenid vorlegt und dann Alkali zusetzt.



5 a: R = CH₂C₆H₄NO₂ (p)



3: X = H
4: X = Cl

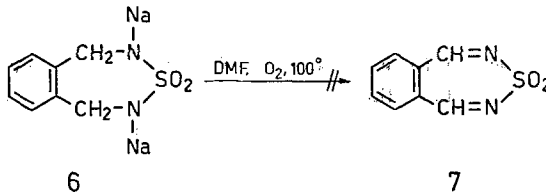
R ₁ =R ₂	
3 a, 4 a	H
3 b, 4 b	CH ₃
3 c, 4 c	CH ₂ —CH=CH ₂
3 d, 4 d	CH ₂ C ₆ H ₅
3 e	CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ (p)
3 f	Cyclohexyl
3 g	C ₆ H ₅
R ₁ R ₂	
3 h	H CH ₂ CH=CH ₂

Eine zweite Möglichkeit, zu den Dialkylderivaten von **3 a** zu gelangen, besteht in der Kondensation von **1 a** mit N,N'-Dialkylsulfamiden (**5**) in Gegenwart von Alkali; auf diesem Wege wurden die Verbindungen **3 d—3 g** hergestellt. Die benötigten Dialkylsulfamide sind,

mit Ausnahme von **5 a**, in der Literatur^{4, 5} beschrieben; die Umsetzungen verlaufen mit wesentlich höheren Ausbeuten als im oben erwähnten Fall des unsubstituierten Sulfamids.

Versuche zur Dehydrierung von **3 a**

Wie früher berichtet⁶, wird das Dinatriumsalz des 3,4-Dihydro-1*H*-2,1,3-benzothiadiazin-2,2-dioxids beim Erhitzen in *DMF* auf 100° in Stellung 3,4 dehydriert; beim 6-Chlor-4-phenyl-Derivat tritt die Dehydrierung bereits bei Raumtemp. ein. Da diese Dehydrierung in *DMF* auch in geschlossenem Gefäß eintrat, während sie in wäßr. Lösung nicht beobachtet wurde, wurde angenommen, daß *DMF* als Dehydrierungsmittel fungiert⁶.



Es wurde daher versucht, auch das Dinatriumsalz **6** auf diese Weise zu **7** zu dehydrieren, doch konnte nach 2stdg. Erhitzen auf 100° kein **7** gefunden werden; es wurde **3 a** praktisch quantitativ zurückgewonnen.

Deshalb wurde auch die Dehydrierung von 6-Chlor-3,4-dihydro-1*H*-2,1,3-benzothiadiazin-2,2-dioxid, neuerlich untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Dehydrierung auch z. B. in sied. Pyridin vor sich geht, wenn man Luft durchleitet, während sie bei Durchleiten von O₂-freiem N₂ völlig unterbleibt. Es wirkt also nicht das *DMF* als Dehydrierungsmittel, sondern der Luftsauerstoff.

Bei der seinerzeit in geschlossenem Gefäß beobachteten Dehydrierung wurden so kleine Mengen an Dinatriumsalz eingesetzt, daß der vorhandene Luftsauerstoff zur Oxydation ausreichte. Daß in wäßriger Lösung keine Dehydrierung eintritt, dürfte darauf beruhen, daß in Wasser infolge Hydrolyse kein Dinatriumsalz vorliegt.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die Oxydation von **6** unter Durchleiten von Luft versucht, aber nach 16stdg. Erhitzen in *DMF* auf 100° wurden 84% unverändertes **3 a** zurückgewonnen, **7** konnte nicht isoliert werden.

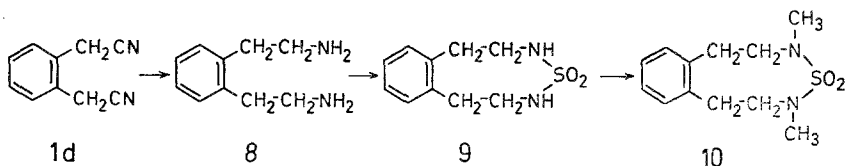
7-Chlor-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxide

Bei der Synthese des 7-Chlor-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxids (**4 a**) wurde von 4-Chlor-o-xylylendibromid (**2 a**)⁷ ausgegangen, das durch Gabriel-Synthese in das Diamin **2 c** über-

geführt wurde; **2 c** stellt eine farblose Flüssigkeit dar und wurde als Ditosylat (**2 d**) charakterisiert. Die Cyclisierung von **2 c** lieferte **4 a**, das durch Umsetzen mit Alkylhalogeniden in die Dialkylderivate (**4 b—4 d**) umgewandelt wurde.

1,2,3,5,6,7-Hexahydro-4,3,5-benzothiadiazonin-4,4-dioxide

Das für die Synthese des 1,2,3,5,6,7-Hexahydro-4,3,5-benzothiadiazonin-4,4-dioxids (**9**) als Ausgangsprodukt benötigte 1,2-Bis-(β -aminoäthyl)benzol (**8**) wurde durch katalytische Hydrierung von *o*-Xylylendicyanid (**1 d**)⁸ dargestellt. Bei dieser Hydrierung von **1 d** hatten *Ruggli et al.*⁹ mit Nickelkatalysator nach *Rupe*¹⁰ und Anwendung eines Druckes von 70 atm 20% **8** erhalten. Durch Hydrieren mit Raney-Ni-W 6 bei 100—120 atm konnte die Ausbeute auf 40% gesteigert werden.



Bei der Cyclisierung **8** \rightarrow **9** mit Sulfamid wurde bei mehreren Versuchen eine Ausbeute von maximal 40% erzielt. Dieser Ausbeuteabfall gegenüber den Benzothiadiazepinen ist zweifellos auf die verringerte Bildungstendenz des 9-Ringes gegenüber dem 7-Ring zurückzuführen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt.

o-Xylylendiamin (**1 c**)

7,95 g **1 b** und 2,2 g Hydrazinhydrat wurden in 100 ml Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, 10 ml konz. HCl zugegeben und 1 Stde. weitergekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, bei vermind. Druck eingedampft, der Rückstand mit festem KOH verrührt und mit Äther extrahiert: 1,78 g **1 c**, das im Kugelrohr bei 10^{-3} Torr als wasserklare Flüssigkeit überging (70—75°).

*1,2,4,5-Tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxyd (3 a)*a) Aus **1 a** und Sulfamid

Das aus 2,4 g (25 mMol) Sulfamid durch Eindampfen mit 50 ml 1*m*-absol. methanol. NaOCH₃-Lösung erhaltene Dinatriumsalz wurde mit 6,6 g (25 mMol) feinst gepulvertem **1 a** innig vermennt und auf dem Wasserbad 5 Min. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert. Es wurde angesäuert, abgesaugt und mit Äther gewaschen: 0,32 g (6,45%) farbl. Nadeln, Schmp. (aus Methanol) 262—264° (Zers.).

C₈H₁₀N₂O₂S (198,24). Ber. C 48,47, H 5,08, N 14,13.

Gef. C 48,41, H 5,11, N 14,16.

Molgew. 198 (massenspektrometrisch).

In Lösungsmitteln gab die Reaktion niedrigere Ausbeuten.

b) Aus **1 c** und Sulfurylchlorid

Die Lösungen von 5,0 g **1 c** und 5,0 g SO₂Cl₂ in je 40 ml absol. CHCl₃ wurden aus 2 Tropftrichtern innerhalb 50 Min. in eine Mischung von 60 ml absol. CHCl₃ und 30 ml absol. Pyridin unter Rühren getropft, wobei die Temp. bei —40 bis —45° gehalten wurde. Es wurde 1 Stde. bei dieser Temp. weitergerührt, auf —10° erwärmen gelassen, mit 10 ml Wasser versetzt und bei vermind. Druck eingengt. Nach Absaugen und Waschen mit CHCl₃, verd. HCl und Wasser wurden 2,57 g (35,2% d. Th.) fast farbl. Kristalle (**3 a**), Schmp. 257—261° (Zers.) erhalten.

c) Aus **1 c** und Sulfamid

Die Mischung von 1,36 g **1 c** und 1,44 g Sulfamid wurde in 8 ml absol. Pyridin 1,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und in 110 ml 4*n*-HCl gegossen, worauf sich 1,60 g (81% d. Th.) **3 a** abschieden; fast farblose Kristalle, Schmp. 257—260° (Zers.).

2-Allyl-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxyd (3 b)

0,2 g (1 mMol) **3 a** wurden in 3 ml DMF und 2 ml Methanol gelöst, 0,5 ml 4*n*-NaOH zugegeben und mit 0,5 g (4,1 mMol) Allylbromid versetzt. Nach 3 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert: 0,13 g (54,5%) **3 b**, die beim Anreiben mit Cyclohexan kristallisieren. Sublimation (0,05 Torr, 130—40°) und Umkristallisation aus Cyclohexan gibt farblose Nadeln, Schmp. 165—168°.

C₁₁H₁₄N₂O₂S. Ber. C 55,44, H 5,92, N 11,75.

Gef. C 55,36, H 5,86, N 11,68.

2,4-Dimethyl-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxyd (3 b)

Eine Mischung von 0,20 g **3 a**, 3 ml DMF, 0,5 ml Wasser und 1 ml CH₃J wurde mit 2 ml 1*m*-methanol. NaOCH₃-Lösung versetzt und 75 Min. stehengelassen. Nach Versetzen mit verd. NaOH wurde abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen: 0,16 g (70,7% d. Th.) **3 b**; aus Methanol farbl. Kristalle, Schmp. 137—138°.

C₁₀H₁₄N₂O₂S. Ber. C 53,08, H 6,24, N 12,38.

Gef. C 53,26, H 6,29, N 12,28.

2,4-Diallyl-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxid (3 c)

1,0 g (5 mMol) **3 a** und 2,5 g (20 mMol) Allylbromid wurden in 8 ml *DMF* gelöst und 2,5 ml 4*n*-NaOH in 30 Min. zugetropft. Nach Eingießen in verd. NaOH wurde abgesaugt und mit verd. NaOH und Wasser gewaschen: 1,28 g (91% d. Th.); aus Methanol/Wasser (Aktivkohle) farbl. Nadeln, Schmp. 87—88°.

$C_{14}H_{18}N_2O_2S$. Ber. C 60,41, H 6,52, N 10,06.
Gef. C 60,55, H 6,54, N 10,01.

2,4-Dibenzyl-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxid (3 d)

a) Aus **3 a** und Benzylbromid

Das aus 0,5 g **3 a** hergestellte Dinatriumsalz wurde in 5 ml *DMF* suspendiert, mit 1,28 g Benzylbromid versetzt und durch Rühren (1 Stde.) in Lösung gebracht. Nach Stehen über Nacht wurde mit verd. NaOH versetzt, mit Benzol extrahiert, eingedampft und in wenig Äther aufgenommen: 0,15 g (15,8% d. Th.) farbl. Kristalle, Schmp. (Äthanol) 230—231°.

$C_{22}H_{22}N_2O_2S$. Ber. C 69,81, H 5,86, N 7,40.
Gef. C 69,83, H 5,90, N 7,37.

b) Aus **1 a** und *N,N'*-Dibenzylsulfamid

Eine Mischung von 2,76 g *N,N'*-Dibenzylsulfamid, 30 ml *DMF*, 10 ml 2*m*-methanol. NaOCH₃-Lösung und 2 ml Wasser wurde mit 2,64 g **1 a** in 20 ml *DMF* versetzt, worauf sich **3 d** bald in farbl. Nadeln abzuscheiden begann. Nach Stehen über Nacht wurde mit Wasser verdünnt, abgesaugt und mit verd. NaOH, Wasser und Methanol gewaschen: 2,37 g (62,6% d. Th.), Schmp. 230—231°. Der Mischschmp. mit dem unter a) erhaltenen Produkt zeigte keine Depression.

2,4-Di(p-nitrobenzyl)-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxid (3 e)

a) Aus **3 a** und *p*-Nitrobenzylbromid

Die Mischung von 0,20 g **3 a**, 5 ml *DMF*, 2 ml Methanol und 0,5 ml 4*n*-NaOH wurde mit 0,54 g *p*-Nitrobenzylbromid versetzt und über Nacht stehengelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit verd. NaOH digeriert und mit Wasser gewaschen: 0,18 g (38,3% d. Th.); aus *DMF*/Äthanol kristallisierte **3 e** in farbl. Nadeln, Schmp. 311—313° (Zers.).

$C_{22}H_{20}N_4O_6S$. Ber. C 56,40, H 4,30, N 11,96.
Gef. C 56,50, H 4,34, N 11,98.

b) Aus **1 a** und **5 a**

Die Lösungen von 1,32 g **1 a** in 10 ml *DMSO* bzw. von 1,83 g **5 a** in 10 ml *DMSO* + 10 ml 1*m*-methanol. NaOCH₃-Lösung + 0,5 ml Wasser wurden aus 2 Tropftrichtern in 10 ml *DMSO* im Verlauf von 15 Min. unter Rühren getropft. Es wurde noch 10 Min. weitergerührt, mit Wasser verdünnt, abgesaugt und mit Methanol gewaschen: 1,22 g (50,5% d. Th.). Aus *DMF* farbl. Nadeln, Schmp. 306—309°; keine Depression mit dem unter a) erhaltenen **3 e**.

N,N'-Di(*p*-nitrobenzyl)sulfamid (5 a)

Zu 14,0 g *p*-Nitrobenzylamin und 50 g Triäthylamin in 250 ml absol. CHCl_3 wurden unter Rühren bei -12° 6,7 g SO_2Cl_2 in 50 ml absol. CHCl_3 getropft. Es wurde 1 Stde. weitergerührt, in verd. HCl gegossen, die CHCl_3 -Phase abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Durch Eindampfen und Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle) wurden 6,5 g (38% d. Th.) **5 a** erhalten; hellgelbe Nadeln, Schmp. 148—150°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 45,90, H 3,85, N 15,29.
Gef. C 46,20, H 3,88, N 15,19.

2,4-Dicyclohexyl-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxid (3 f)

7,17 g *N,N'*-Dicyclohexylsulfamid-Dinatriumsalz und 6,25 g **1 a** wurden in 70 ml Diäthylenglykoldimethyläther 50 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen bei vermind. Druck wurde mit 300 ml Wasser verdünnt, abgesaugt und mit verd. NaOH , Wasser und Methanol gewaschen; 3,90 g (45,6% d. Th.) **3 f**. Aus Toluol farbl. Nadeln, Schmp. 267—268°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 66,26, H 8,34, N 7,43.
Gef. C 66,32, H 8,22, N 7,64.

2,4-Diphenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxid (3 g)

Zu 2,48 g *N,N'*-Diphenylsulfamid in 20 ml *m*-methanol. NaOCH_3 -Lösung wurden 2,64 g **1 a** in 10 ml Äthanol + 10 ml *DMF* innerhalb 45 Min. getropft. Nach 2,5 Stdn. wurden 2 ml Wasser zugesetzt und weitere 3 Stdn. stehengelassen. Auf dem Wasserbad wurde eingeeengt, mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht, abgesaugt; nach Waschen mit Wasser und Äthanol: 1,07 g (30,6% d. Th.). Aus Äthanol farbl. Nadeln, Schmp. 168—170°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 68,55, H 5,18, N 7,99.
Gef. C 68,35, H 5,18, N 7,97.

4-Chlor-o-xylylendiphthalimid (2 b)

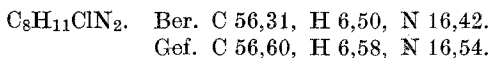
550 g **2 a** und 681 g Phthalimid-K wurden innig vermengt und auf dem Wasserbad bis zum Einsetzen der sehr heftigen Reaktion (bei etwa 90°) erhitzt und dann gekühlt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt zerrieben, mit verd. NaOH und Wasser gewaschen und mit CHCl_3 digeriert: 476,2 g (60% d. Th.) fast farbl. Pulver. Aus *DMF*/Äthanol farbl. Kristalle, Schmp. 254—256°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_4$. Ber. C 66,90, H 3,51, N 6,50.
Gef. C 66,84, H 3,45, N 6,52.

4-Chlor-o-xylylendiamin (2 c)

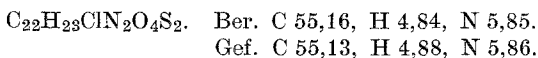
Eine Mischung von 476,2 g **2 b**, 330 ml Hydrazinhydrat, 5 l Äthanol und 2 l Wasser wurde 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, mit 600 ml konz. HCl versetzt und weitere 3 Stdn. gekocht. Es wurde abgesaugt, auf etwa 500 ml eingeeengt, nochmals filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 300 g NaOH verrührt, das NaCl abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Nach Abdampfen des Äthanol wurde in Äther aufgenommen, mit K_2CO_3 getrocknet und eingedampft: 170,2 g (90,5% d. Th.) bräunliche

Flüssigkeit. Beim Destillieren im Kugelrohr (80—82°, 0,025 Torr) ging **2 c** als farbl. Flüssigkeit über.



4-Chlor-N,N'-ditosyl-o-xylylendiamin (2 d)

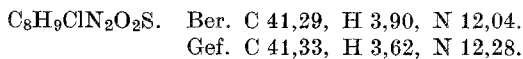
2 d wurde durch 10min. Erhitzen von 2,0 g **2 c** und 8,0 g Tosylchlorid in 20 ml Pyridin hergestellt und in der üblichen Weise isoliert; aus CHCl_3 /Petroläther farbl. Kristalle, Schmp. 128—129°.



7-Chlor-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxid (4 a)

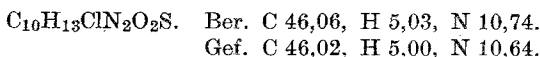
157,8 g **2 c** und 132 g Sulfamid wurden in 600 ml Pyridin 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen bei vermind. Druck wurde in verd. HCl gegossen. Durch Absaugen des Niederschlages, Waschen mit 500 ml Äthanol und Umkristallisieren aus DMF/Äthanol/Wasser (Aktivkohle) wurden 135,5 g (62,5% d. Th.) **4 a** erhalten.

Für die Analyse wurde nochmals aus DMF/Äthanol/Wasser umkristallisiert: farbl. Nadeln, Schmp. 242—244°.



7-Chlor-2,4-dimethyl-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxid (4 b)

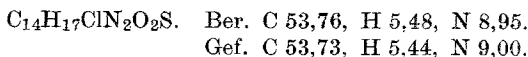
Zur Mischung von 15,0 g **4 a**, 40 g CH_3J und 60 ml DMF wurde im Verlauf einer Stde. die Lösung von 8,0 g NaOH in 25 ml Methanol + 5 ml Wasser unter Rühren getropft. Es wurde weitergerührt, bis die Lösung neutral reagierte (20 Min.), in verd. NaOH gegossen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 16,0 g (96% d. Th.). Aus Propanol farbl. Kristalle, Schmp. 176—178,5°.



In analoger Weise wurden erhalten:

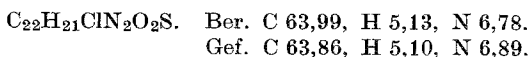
7-Chlor-2,4-diallyl-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxid (4 c)

Ansatz: 10,0 g **4 a**, 20,4 g Allylbromid, 5,0 g NaOH. Ausb. 13,64 g (98% d. Th.); aus Methanol fast farbl. Kristalle, Schmp. 101—103°.



7-Chlor-2,4-dibenzyl-1,2,4,5-tetrahydro-3,2,4-benzothiadiazepin-3,3-dioxid (4 d)

Ansatz: 10,0 g **4 a**, 16,0 g Benzylbromid, 5,0 g NaOH. Ausb. 16,0 g (90,5% d. Th.); aus Benzol farbl. Nadeln, Schmp. 199—201°.



1,2-Bis(β-aminoäthyl)benzol (8)

Auf die Mischung von 50 g **1 d**, 200 ml absol. Äthanol und 3 Löffelchen Raney-Ni-W 6 wurde in einem 500 ml Rührautoklaven 30 Min. NH₃ mit 9 atü aufgepreßt. Nach Aufpressen von 120 atm H₂ wurde auf 100° erhitzt. Durch wiederholtes Nachpressen wurde der H₂-Druck ständig über 100 atm gehalten, bis kein Druckabfall mehr zu beobachten war. Es wurde filtriert und fraktioniert destilliert: 21 g (40% d. Th.) **8**, gelbliche Flüssigkeit, Sdp.₁₁: 148—151°.

1,2,3,5,6,7-Hexahydro-4,3,5-benzothiadiazonin-4,4-dioxyd (9)

1,64 g **8** und 0,96 g Sulfamid wurden in 30 ml absol. Pyridin 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen bei vermind. Druck wurde in verd. HCl gegossen; das bräunliche Öl wurde durch zweimaliges Schütteln mit CH₂Cl₂ abgetrennt, der Rückstand in 20 ml Äthanol aufgeköcht und die unlöslichen Kristalle abgesaugt: 0,9 g (40% d. Th.). Aus DMF/Methanol farbl. Plättchen, Schmp. 254—256° (Zers.).

C₁₀H₁₄N₂O₂S. Ber. C 53,08, H 6,24, N 12,38.
Gef. C 52,70, H 6,17, N 12,29.

3,5-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,3,5-benzothiadiazonin-4,4-dioxyd (10)

Die Mischung von 1,13 g **9**, 3,0 g CH₃J, 10 ml 1*m*-methanol. NaOCH₃-Lösung, 2 ml Wasser und 40 ml Pyridin wurde über Nacht stehengelassen. Nach Einengen bei vermind. Druck wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und mehrmals mit verd. NaOH, dann mit Wasser geschüttelt; nach Abdestillieren des CH₂Cl₂ wurde aus CHCl₃/Isopropylalkohol umkristallisiert: 0,55 g (44% d. Th.) farbl. Kristalle. Schmp. (aus CHCl₃/Isopropylalkohol) 229—231°.

C₁₂H₁₈N₂O₂S. Ber. C 56,67, H 7,13, N 11,01.
Gef. C 56,56, H 7,16, N 10,94.

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ H. Strassmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 579 (1888).
- ² M. Knollmüller, Mh. Chem. **101**, 1443 (1970).
- ³ M. Knollmüller, Mh. Chem. **102**, 1055 (1971).
- ⁴ A. M. Paquin, Angew. Chem. **60**, 316 (1948).
- ⁵ R. Ohme und H. Preuschhof, Ann. Chem. **713**, 74 (1968).
- ⁶ M. Knollmüller, Mh. Chem. **102**, 1583 (1971).
- ⁷ D. R. Lyon, F. G. Mann und G. H. Cookson, J. Chem. Soc. [London] **1947**, 662.
- ⁸ C. W. Moore und J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. [London] **93**, 175 (1908).
- ⁹ P. Ruggli und A. Staub, Helv. chim. acta **20**, 925 (1937).
- ¹⁰ H. Rupe, Helv. chim. acta **2**, 212 (1919).

Doz. Dr. M. Knollmüller
Institut für Organische Chemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich