

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

104. Jahrg. Nr. 12

S. 3723—4027

Herbert Lingmann und Karl-Heinz Linke

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XXIX¹⁾

Synthese und Eigenschaften der *tert.*-Butyloxycarbonylderivate von Cyclohexaschwefelhydrazid, Cyclotetraschwefeldihydrazid und Dihydrazinodisulfan

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 8. Juli 1971)

■
Darstellung und Eigenschaften der *tert.*-Butyloxycarbonylderivate von Cyclohexaschwefelhydrazid (**2**), Cyclotetraschwefeldihydrazid (**4**) und Dihydrazinodisulfan (**5**) werden beschrieben. Versuche zur Abspaltung der Estergruppen durch Umsetzung von **2** und **4** mit Säure oder durch Pyrolyse führten nicht zur Isolierung der unsubstituierten Schwefel-Stickstoff-Verbindungen.

Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, XXIX¹⁾

Synthesis and Properties of the *tert.*-Butyloxycarbonyl Derivatives of Cyclohexasulfurhydrazide, Cyclotetrasulfurdihydrazide and Dihydrazinodisulfane

Preparation and properties of the *tert.*-butyloxycarbonyl derivatives of cyclohexasulfurhydrazide (**2**), cyclotetrasulfurdihydrazide (**4**) and dihydrazinodisulfane (**5**) are described. Attempts to split off the ester groups from **2** and **4** by reaction with acid or by pyrolysis did not lead to the isolation of the unsubstituted sulfur-nitrogen compounds.

■
Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung der Äthoxycarbonylderivate von Schwefel-Stickstoff-Ringen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen²⁾ und Dihydrazinodisulfanen³⁾. Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei der Wahl des Hydrazindicarbonsäureesters als Ausgangssubstanz für die Darstellung der genannten Verbindungstypen war neben der Unempfindlichkeit dieser Hydrazinderivate gegen Oxydation vor allem die

¹⁾ XXVIII. Mittel.: *K.-H. Linke, K. Schrödter und M. Krebs*, *Z. Naturforsch.* **26b**, 737 (1971).

²⁾ *H. Lingmann und K.-H. Linke*, *Angew. Chem.* **82**, 954 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 956 (1970).

³⁾ *K.-H. Linke, H. J. Göhhausen, H. Lingmann und D. Skupin*, *Chem. Ber.* **104**, 2343 (1971).
Chem. Ber. **104**, 3723—3728 (1971)

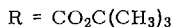
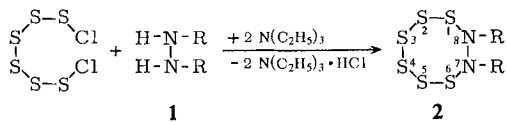
Hoffnung, durch Abspaltung der Substituenten zu den entsprechenden unsubstituierten Schwefel-Stickstoff-Verbindungen gelangen zu können. Verschiedene Estergruppen sind bekanntlich gebräuchliche Schutzgruppen für die NH-Funktion und werden vor allem in der Chemie der Aminosäuren mit großem Erfolg eingesetzt. Eine besonders geeignete Schutzgruppe schien uns die tert.-Butylestergruppe zu sein, da diese durch die übliche Acidolyse unter vergleichsweise milden Bedingungen abgespalten werden kann^{4,5}. Es gibt darüber hinaus aber auch Literaturhinweise dafür, daß eine thermische Abspaltung dieser Schutzgruppe ebenfalls möglich ist⁶, wegen der bekannten Empfindlichkeit der S—N-Bindung gegen Säure ein zusätzlicher Grund für die Wahl dieser Schutzgruppe^{7,8}.

Durch Umsetzung des Hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-di-tert.-butylesters (**1**) mit Chlorsulfanen unter Zusatz von Triäthylamin gelang die Darstellung der tert.-Butylesterderivate von 1.2.3.4.5.6-Hexathia-7.8-diaza-cyclooctan (**2**) und 1.2.5.6-Tetrathia-3.4.7.8-tetraaza-cyclooctan (**4**)⁹.

Darstellung und Eigenschaften

Bei der Darstellung und Isolierung der tert.-Butylesterderivate der Schwefel-Stickstoff-Ringe konnten die gleichen Methoden verwendet werden, wie bei den schon beschriebenen Äthylester-Verbindungen². Wegen der größeren Empfindlichkeit der tert.-Butylesterderivate muß jedoch bei chromatographischen Trennungen besonders schonend gearbeitet werden, da sich die Verbindungen im Kontakt mit aktivierten Adsorptionsmitteln zersetzen, was bei der Säulenchromatographie auch am Auftreten von Gasblasen zu erkennen war. Wir trennten deshalb die Substanzen auf luftgetrockneten Dünnschichtplatten mit Kieselgel H als Adsorbens, versuchten aber die chromatographische Trennung soweit wie möglich zu umgehen.

Bis(tert.-Butyloxycarbonyl)cyclohexaschwefelhydrazid (**2**) wurde durch Umsetzung von **1** mit Dichlorhexasulfan nach dem Verdünnungsprinzip unter Zusatz von Triäthylamin dargestellt:



Tetrakis(tert.-butyloxycarbonyl)cyclotetraschwefelhydrazid (**4**) wurde nach einem zweistufigen Verfahren dargestellt; der im ersten Schritt entstandene 1.2-Bis(chlordisulfanyl)hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-di-tert.-butylester (**3**) wurde mit einem weiteren Molekül **1** nach dem Verdünnungsprinzip zu der Ringverbindung umgesetzt:

⁴) L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. **79**, 98 (1957).

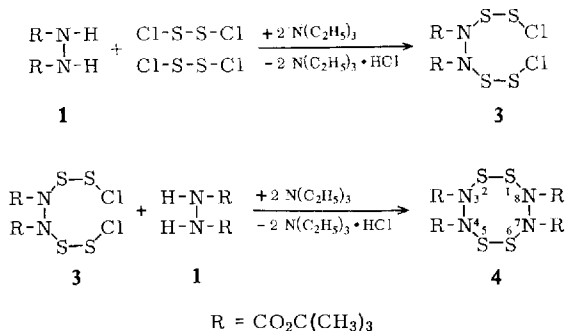
⁵) G. W. Anderson und F. M. Callahan, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3359 (1960).

⁶) C. G. Overberger, J. P. Anselme und J. G. Lombardino, Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Bonds, S. 73, The Ronald Press Company, New York 1966.

⁷) M. Becke-Goehring und H. Jenne, Chem. Ber. **92**, 1149 (1959).

⁸) G. Losse und U. Krychowski, Z. Chem. **10**, 30 (1970).

⁹) In Anlehnung an die Nomenklatur cyclischer Schwefelimide schlagen wir für diese beiden Ringsysteme die Namen Cyclohexaschwefelhydrazid und Cyclotetraschwefelhydrazid vor.



Beide Ringverbindungen sind farblose, kristalline Substanzen, die sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Ihre Löslichkeit in Hexan ist jedoch so gering, daß sie daraus umkristallisiert werden konnten.

Bei Raumtemperatur sind **2** und **4** unbegrenzt haltbar, sie zersetzen sich jedoch unter Gasentwicklung beim Erhitzen auf $>150^\circ$. **4** ist bei dieser Temperatur noch nicht geschmolzen, was die Bestimmung des Schmelzpunktes erschwerte, da die Substanz durch oberflächliche Zersetzung verunreinigt wurde. Relativ schnelles Aufheizen verhinderte die Bildung größerer Mengen von Zersetzungsprodukten vor dem Schmelzen.

Spektren und Struktur

Die Strukturen **2** und **4** wurden durch Elementaranalysen, IR- und Massenspektren gesichert. Daneben beweist auch die Analyse der Zersetzungsprodukte die angegebene Struktur.

Die IR-Spektren der beiden Ringverbindungen sind sehr ähnlich. Sie beweisen die Abwesenheit von N—H-Bindungen und damit die Ringstruktur. Die Spektren zeigen die Schwingungen der Estergruppen und im Bereich von 460 bis 510/cm die S—S-Valenzschwingung.

Das Massenspektrum von **2** zeigt den Molekülpeak in der berechneten Isotopenverteilung (m/e 422). Wichtige Bruchstücke entstehen durch Abspaltung von OC(CH₃)₃ (m/e 349), von einer Estergruppe (m/e 321) sowie durch Abspaltung der beiden Estergruppen zusammen mit den beiden Stickstoffatomen (m/e 192). Die gemeinsame Abspaltung der beiden Stickstoffatome werten wir als einen Beweis für das Vorliegen von Stickstoff-Stickstoff-Bindungen. Das Massenspektrum von **4** ist recht unübersichtlich, was wohl auf die Zersetzung beim Aufheizen im Massenspektrometer zurückzuführen ist. Der erste Abbauschritt kann jedoch beobachtet werden: neben dem Molekülpeak in der berechneten Isotopenverteilung (m/e 588) erscheint das durch Abspaltung einer Estergruppe entstehende Bruchstück (m/e 487).

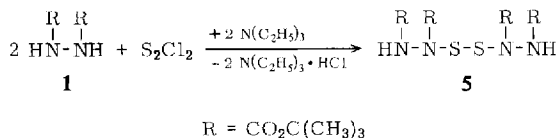
Versuche zur Darstellung unsubstituierter Schwefel-Stickstoff-Ringe mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen durch Abspaltung der tert.-Butylestergruppen aus **2** und **4**

Wie bereits mitgeteilt, zersetzen sich die tert.-Butylesterderivate **2** und **4** bei Temperaturen oberhalb 150° unter Gasentwicklung. Wenn bei dieser Zersetzung unter Erhalt der Ringstruktur die Estergruppen abgespalten werden, sollte das entstehende

Gas aus Kohlendioxid und Isobutylen bestehen⁶⁾. Eine massenspektrometrische Analyse des Gasgemisches zeigte jedoch, daß bei der Pyrolyse neben den beiden genannten Gasen auch Stickstoff entsteht. Eventuell gebildete unsubstituierte Schwefel-Stickstoff-Verbindungen sind also zumindest unter diesen Bedingungen nicht stabil. In Übereinstimmung damit wurde bei der Analyse des Rückstandes nur Schwefel gefunden.

Ein möglicher Weg zur Isolierung der offensichtlich gegen thermische Beanspruchung empfindlichen Stammverbindungen bestand noch in der Pyrolyse unter vermindertem Druck, wobei die Produkte in kältere Teile des Gefäßes sublimieren könnten und so vor weiterer Zersetzung geschützt wären. Die Pyrolyse bei etwa 160° im Wasserstrahlvakuum führte zur Bildung einer Reihe von Verbindungen, die zum Teil aus dem Gemisch sublimierten. Durch dünn-schichtchromatographische Analyse und durch Vergleich von isolierten Bestandteilen des Gemisches mit den Originalsubstanzen konnten einige Pyrolyseprodukte identifiziert werden.

In dem Produktgemisch der 160°-Pyrolyse von **4** im Wasserstrahlvakuum waren neben **4** und polymeren Substanzen auch Schwefel, **1**, **2** und einige weitere Verbindungen nachweisbar, die vermutlich als tert.-Butylesterderivate von Dihydrazinosulfanen anzusprechen sind. Eines dieser in sehr kleinen Mengen entstehenden Produkte ließ sich in einer für die nähere Untersuchung ausreichenden Menge isolieren. Die Elementaranalyse paßte auf eine Zusammensetzung, entsprechend der Abspaltung eines Moleküls tert.-Butylalkohol aus der Ausgangssubstanz. Der R_F -Wert entspricht dem der estersubstituierten Dihydrazinosulfane. Das Massenspektrum der Verbindung brachte keine Klarheit über die Struktur. Es wurde kein Peak beobachtet, der in Übereinstimmung mit der Analyse als Molekülpeak bezeichnet werden könnte. Dagegen traten eine Reihe von Bruchstücken auf, die auch im Massenspektrum von **4** gefunden wurden. Im IR-Spektrum zeigt das Zersetzungsprodukt Ähnlichkeit mit *N.N'.N''.N'''*-Tetrakis(tert.-butyloxycarbonyl)dihydrazinodisulfan (**5**), das wir zum Vergleich aus Dichlordisulfan und **1** analog zur Darstellung des entsprechenden Äthylesterderivates³⁾ synthetisierten:



Unsubstituierte Schwefel-Stickstoff-Verbindungen konnten in den Pyrolyseprodukten von **4** nicht nachgewiesen werden. Auch die Pyrolyse bei etwa 0.01 Torr brachte außer einer Verschiebung der Mengenverhältnisse der Produkte keine Änderung des Ergebnisses.

Die Pyrolyse von **2**, die wegen der großen Flüchtigkeit der Verbindung nur bei Normaldruck ausgeführt werden konnte, lieferte hauptsächlich Schwefel. Daneben traten kleine Mengen der auch bei der Pyrolyse von **4** entstandenen Substanzen auf. Neue Gesichtspunkte ergaben sich aus diesem Ergebnis jedoch nicht.

Bei der Behandlung der Ringverbindungen **2** und **4** mit Chlorwasserstoff in Dioxan entstand ein ähnliches Produktgemisch wie bei der Pyrolyse dieser Verbindungen.

Eine Darstellung von unsubstituierten Cyclochwefelhydraziden aus den tert.-Butylesterderivaten ist somit nach den von uns angewandten Methoden nicht möglich, da sowohl bei der Behandlung mit Säure als auch bei der Pyrolyse parallel zur Abspaltung der Estergruppen auch die S-S- und S-N-Bindungen angegriffen werden.

Herrn Prof. Dr. F. Fehér danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Geräte: Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät IR 10 der Firma Beckman aufgenommen, die Massenspektren mit dem Gerät CH 4 der Firma Varian MAT (Direkt-einführverfahren; Ionenquelle TO 4).

Bis(tert.-butyloxycarbonyl)cyclohexaschwefelhydrazid (2): 4.65 g (20 mMol) *Hydrazindicarbonsäure-(1.2)-di-tert.-butylester (1)* und 4.05 g (40 mMol) *Triäthylamin* wurden in 200 ccm Äther gelöst und gleichzeitig mit 20 mMol *Dichlorhexasulfan*¹⁰⁾ in 200 ccm Äther (titriert nach *Böhme* und *Schneider*¹¹⁾) innerhalb von 3 Stdn. unter kräftigem Rühren in 1.5 l wasserfreien Äther getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Ammoniumsalz abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wurde anschließend mit etwas Dichlormethan aufgenommen und nach Zusatz von etwas Aktivkohle durch Filtrieren von einem Teil der gebildeten Polymeren befreit. Danach wurde an lufttrockenen Dünnschichtplatten mit Kieselgel H als Adsorbens und Benzol als Laufmittel getrennt (R_F 0.6). Nach Eluieren mit Dichlormethan und Kristallisieren aus Hexan betrug die Ausb. 2.0 g (24%). Schmp. 121°.

$C_{10}H_{18}N_2O_4S_6$ (422.7) Ber. C 28.44 H 4.27 N 6.64 S 45.50

Gef. C 28.46 H 4.30 N 6.61 S 45.63

Mol.-Gew. 422 (massenspektrometr.)

1.2-Bis(chlordisulfanyl)hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-di-tert.-butylester (3): 4.65 g (20 mMol) des *Hydrazindicarbonsäureesters 1* wurden zusammen mit 4.05 g (40 mMol) *Triäthylamin* in wenig Äther gelöst und langsam in 200 ccm *Dichlordisulfan* getropft, das bei 0° gerührt wurde. Das ausgefallene Ammoniumsalz wurde abfiltriert und der Äther sowie überschüss. Dichlordisulfan wurden abgezogen. Dieser Arbeitsgang muß bei niedriger Temperatur möglichst schnell ausgeführt werden, da das gebildete ölige Produkt sehr zersetzlich ist, was auf eine Reaktion der Chlordisulfanylgruppen mit den Estergruppen zurückzuführen ist. Das ölige Rohprodukt wurde in Äther aufgenommen und direkt für die Darstellung von **4** verwendet.

Tetrakis(tert.-butyloxycarbonyl)cyclotetraschwefeldihydrazid (4): Durch Titration nach *Böhme* und *Schneider*¹¹⁾ wurde die Konzentration der oben beschriebenen ätherischen Lösung an **3** bestimmt. Die äquimolare Menge **1** wurde mit der doppelt molaren Menge *Triäthylamin* in trockenem Äther gelöst. Beide Lösungen wurden gleichmäßig innerhalb von 3 Stdn. in 1.5 l kräftig gerührten Äther getropft (Verdünnungsprinzip). Anschließend wurde das Ammoniumsalz abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wurde in 50 ccm Dichlormethan aufgenommen und nach Zusatz von etwas Aktivkohle filtriert. Die erhaltene klare Lösung wurde mit Hexan versetzt und längere Zeit in einem offenen Gefäß stehengelassen. Die Lösung verarmte allmählich an der flüchtigeren Komponente, und das in Hexan ziemlich schlecht lösliche Produkt kristallisierte in vielen Fällen aus. Wenn die Kristallisation aus dem Gemisch nicht eintritt, kann dünnschichtchromatographisch an Platten mit Kieselgel H und mit Dichlormethan als Laufmittel getrennt werden (R_F 0.4). **4** wurde

¹⁰⁾ F. Fehér, J. Goebell und F. R. Minz, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 146 (1966).

¹¹⁾ H. Böhme und E. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 483 (1943).

durch Umkristallisieren aus Hexan gereinigt. Gesamtausb. über beide Stufen 1.9 g (18%, bez. auf eingesetztes **1**). Schmp. 168° (Zers.).

$C_{20}H_{36}N_4O_8S_4$ (588.8) Ber. C 40.80 H 6.16 N 9.52 S 21.78

Gef. C 41.01 H 6.21 N 9.68 S 21.20

Mol.-Gew. 588 (massenspektrometr.)

N.N'.N''.N'''-Tetrakis(tert.-butyloxycarbonyl)dihydrazinodisulfan (5): 4.65 g (20 mMol) **1** wurden mit 2.0 g (20 mMol) *Triäthylamin* in 150 ccm Äther gelöst. Dazu wurde langsam unter Rühren eine Lösung von 1.35 g (10 mMol) *Dichlordisulfan* in wenig Äther getropft. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wurde mit etwas Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Hexan versetzt und wie bei der Darstellung von **4** beschrieben, der Kristallisation überlassen. Das ausgefallene Produkt wurde aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (59%). Schmp. 145° (Zers.).

$C_{20}H_{38}N_4O_8S_2$ (526.7) Ber. C 45.62 H 7.27 N 10.65 S 12.18

Gef. C 46.60 H 7.32 N 10.58 S 12.62

Mol.-Gew. 526 (massenspektrometr.)

[259/71]