

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XLV¹⁾

Synthese und Eigenschaften cyclischer Hydrazin-Derivate mit Stickstoff-Schwefel-Bindungen

Karl-Heinz Linke* und Rudolf Bimczok

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln, Zulpicher Straße 47

Eingegangen am 10. Oktober 1973

Durch Reaktion von Hydrazin-1,2-dicarbonsäureestern mit Sulfanylchloriden nach einem basekatalysierten S_N2 -Mechanismus konnten die sechs-, sieben- und achtgliedrigen Heterocyclen **1–14** mit Stickstoff-Stickstoff- und Stickstoff-Schwefel-Bindungen dargestellt werden. Zur Charakterisierung dieser cyclischen Hydrazinderivate wurden u. a. IR-, NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen herangezogen. Die Umsetzung von **1–6** mit Antimonpentachlorid führt zu kristallinen 1:1-Addukten, wobei ein Carbonyl-Sauerstoffatom gegenüber der Lewis-Säure als Donor-Atom auftritt.

Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, XLV¹⁾

Synthesis and Properties of Cyclic Hydrazine Derivatives with Nitrogen-Sulfur Bonds

The six-, seven-, and eight-membered heterocycles **1–14** with nitrogen-nitrogen and nitrogen-sulfur bonds could be prepared by reaction of hydrazine-1,2-dicarboxylic esters with sulfanyl chlorides following a base catalyzed S_N2 -mechanism. To characterize these cyclic compounds among others i. r., n. m. r., and mass spectroscopic investigations were carried out. The reaction of compounds **1–6** with antimony pentachloride leads to crystalline 1:1-adducts, in which one carbonyl oxygen atom acts as the donor atom towards the Lewis acid.

Durch Umsetzung von Hydrazin-1,2-dicarbonsäureestern mit Chlorsulfanen gelang uns vor einiger Zeit die Synthese der ersten Vertreter von Verbindungen, die Schwefel-Stickstoff-Ringe mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen enthalten ^{2,3)}. Diese cyclischen Hydrazinderivate sind ausnahmslos achtgliedrige Ringsysteme. Alle unsere Versuche, Schwefel-Stickstoff-Ringe anderer Ringgliederzahl mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen zu synthetisieren, führten bisher nicht zum Erfolg. Befindet sich dagegen Kohlenstoff mit im Ring, so scheinen die entsprechenden Heterocyclen auch mit anderer Ringgliederzahl stabil oder sogar noch stabiler als die achtgliedrigen Heterocyclen zu sein.

1) XLIV. Mitteil.: K.-H. Linke, H. G. Kalker, B. Engelen und J. Lex, Z. Naturforsch. B, im Druck.

2) H. Lingmann und K.-H. Linke, Angew. Chem. 82, 954 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 956 (1970).

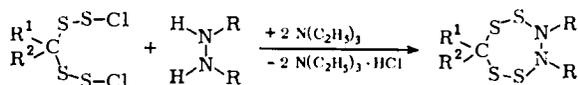
3) H. Lingmann und K.-H. Linke, Chem. Ber. 104, 3723 (1971).

So konnten wir früher bereits ein Derivat des 1,4-Dithia-2,3-diazacyclohexans⁴⁾ gewinnen und zeigen, daß die Bildung dieses sechsgliedrigen Ringes so bevorzugt ist, daß sich bei seiner Darstellung die Anwendung des Verdünnungsprinzips erübrigt. In Fortführung dieser Untersuchungen sei im folgenden über die Darstellung und die Charakterisierung der Heterocyclen 1–14 berichtet.

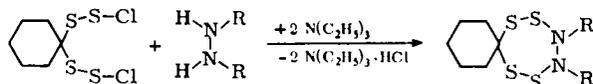
1. Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung von 1–14 erfolgte durch Umsetzung von Hydrazin-1,2-dicarbon-säure-dimethyl- und -diäthylester mit verschiedenen Sulfanylchloriden. Die Reaktionen verlaufen mit hoher Geschwindigkeit nach einem basekatalysierten S_N2 -Mechanismus. Vorversuche hatten gezeigt, daß bei einer Reaktionsführung nach dem Verdünnungsprinzip infolge konkurrierender Redox-Reaktionen neben größeren Mengen Schwefel nur geringe Ausbeuten an den gewünschten cyclischen Produkten entstanden. Diese Redox-Reaktionen konnten weitgehend zurückgedrängt werden, wenn ein Überschuß des Hydrazinderivats mit der stöchiometrischen Menge Triäthylamin als HCl-Akzeptor vorgelegt und zu dieser Suspension die ätherische Lösung des Sulfanylchlorids getropft wurde. Die Verbindungen 1–14 entstanden bei dieser Arbeitsweise in etwa 25proz. Ausbeuten. Als Nebenprodukte fielen außer Schwefel im allgemeinen nur Polymere an.

Die Umsetzungen von 1,2-Bis(chlordisulfanyl)benzol mit Hydrazin-1,2-dicarbon-säure-dimethyl- und -diäthylester ergaben neben den gewünschten 1,2,5,6,3,4-Benzotetrathiadiazocin-Derivaten 11 und 12 die um ein Schwefelatom ärmeren 1,2,5,3,4-Benzotrithiadiazepin-Derivate 13 und 14.



	R	R ¹	R ²
1	CO ₂ CH ₃	H	H
2	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H
3	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃
4	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃
5	CO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃
6	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃



	R
7	CO ₂ CH ₃
8	CO ₂ C ₂ H ₅

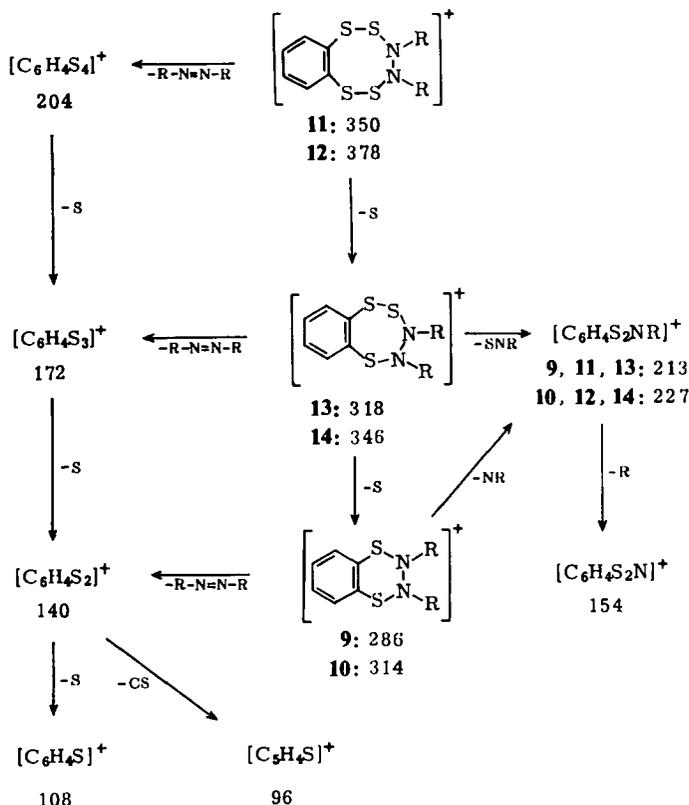
⁴⁾ K.-H. Linke, R. Bimczok und H. Lingmann, *Angew. Chem.* **83**, 437 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 407 (1971).

2. Spektren und Struktur

Die Konstitution der Verbindungen 1–14 wurde durch Elementaranalysen sowie durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektrometrische Untersuchungen gesichert.

Die IR-Spektren dieser Verbindungen weisen untereinander große Ähnlichkeit auf. Sie zeigen die Carbonylbanden im Bereich von 1700 bis 1750 cm^{-1} und starke Absorptionen bei etwa 750 cm^{-1} , die den N–S-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. S–S-Valenzschwingungen werden bei etwa 500 cm^{-1} beobachtet.

Die Lage und Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale sowie die beobachteten Intensitätsverhältnisse sind für 1–14 in Tab. 1 zusammengestellt. Diesen Daten ist zu entnehmen, daß die Lage der Protonen an den Alkoxy-carbonylgruppen (R) bei den symmetrisch aufgebauten Hydrazinderivaten 1–12 praktisch unabhängig von der Art der Heterocyclen ist. Auch die Lage der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von R¹ und R² ist unabhängig von R. Die Protonen der beiden Alkoxy-carbonylgruppen (R) in den Verbindungen 1–12 sind jeweils magnetisch äquivalent und ergeben nur ein Signal. Bei den unsymmetrisch aufgebauten Heterocyclen 13 und 14 befinden sie sich dagegen in unterschiedlicher chemischer Umgebung, wodurch zwei sich überlagernde Signale erscheinen. Die aromatischen Protonen in 13 und 14 zeigen ein ABCD-System, die der Verbindungen 9–12 ein AA'BB'-System.



Fragmentierungsschema aus den 70 eV-Massenspektren der Hydrazinderivate 9–14

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren der Hydrazinderivate 1–14 (90 MHz; CCl₄-Lösungen; τ-Werte; TMS als innerer Standard; Intensitäten in Klammern)

	Protonen von R ¹ und R ² bzw. aromatische Protonen	Protonen von R
1	s, 5.65 (2)	s, 6.15 (6)
2	s, 5.74 (2)	q, 5.83 (4); t, 8.80 (6); J = 7.1 Hz
3	q, 5.10 (1); d, 8.34 (3); J = 6.7 Hz	s, 6.16 (6)
4	q, 5.10 (1); d, 8.34 (3); J = 6.7 Hz	q, 5.74 (4); t, 8.65 (6); J = 7.1 Hz
5	s, 8.22 (6)	s, 6.16 (6)
6	s, 8.22 (6)	q, 5.74 (4); t, 8.65 (6); J = 7.1 Hz
7	m, 8.00 (4); m, 8.50 (6)	s, 6.16 (6)
8	m, 8.00 (4); m, 8.50 (6)	q, 5.74 (4); t, 8.65 (6); J = 7.1 Hz
9	m, 3.10 (4)	s, 6.14 (6)
10	m, 3.10 (4)	q, 5.86 (4); t, 8.77 (6); J = 7.1 Hz
11	m, 2.60 (4)	s, 6.14 (6)
12	m, 2.60 (4)	q, 5.73 (4); t, 8.64 (6); J = 7.1 Hz
13	m, 2.10 (2); m, 2.30 (1); m, 2.70 (1)	s, 6.08 (3); s, 6.28 (3)
14	m, 2.10 (2); m, 2.30 (1); m, 2.70 (1)	q, 5.69 (2); q, 5.79 (2); t, 8.59 (3); t, 8.72 (3)

Tab. 2. 70 eV-Massenspektren der Hydrazinderivate 1—8

Bruchstück	<i>m/e</i> (% rel. Intens.)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
M ⁺	288 (38)	316 (100)	302 (85)	330 (74)	316 (100)	344 (70)	356 (16)	384 (44)
M ⁺ — R ₁ R ₂ C=S			242 (50)	270 (10)	241 (80)	270 (12)		
M ⁺ — S ₂			238 (26)	266 (20)	252 (78)	280 (49)		320 (65)
M ⁺ — (CH ₂) ₂ CS ₂					212 (80)	240 (37)		
M ⁺ — S ₄			174 (42)	202 (77)	188 (42)	216 (5)		256 (8)
M ⁺ — R — N=N — R	142 (100)	142 (88)	156 (100)	156 (100)	170 (95)	170 (100)	210 (38)	210 (80)
M ⁺ — RHN — NHR					168 (100)	168 (95)	208 (100)	208 (100)
RHN — NHR ⁺					148 (83)	176 (88)	148 (50)	176 (42)

Bei den Massenspektren (Tab. 2 und Fragmentierungsschema) werden für die Methyl- und Äthylesterderivate der entsprechenden Heterocyclen weitgehend gleiche Fragmentierungsschemata beobachtet. Die Stickstoff-Schwefel-Bindungen scheinen die schwächsten Bindungen innerhalb der Moleküle zu sein, da diese Verbindungen im Massenspektrometer bevorzugt Azoester abspalten, erkennbar an der in allen Spektren festgestellten hohen relativen Intensität der auf diese Weise entstandenen Bruchstücke. Wie bei Schwefelverbindungen häufig zu beobachten, erfolgt bei 3–6 und 8 Abspaltung von zwei bzw. vier Schwefelatomen. Die wichtigsten Bruchstücke der 1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptan-Derivate (1–8) sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Interessant ist die Abspaltung von Thioacetaldehyd bei den Verbindungen 3 und 4 sowie von Thioaceton bei 5 und 6. Durch Abspaltung eines bzw. zweier Schwefelatome können die Heterocyclen 11 und 12 in die Verbindungen 13 und 14 bzw. 9 und 10 übergehen. Die 70 eV-Massenspektren dieser Hydrazinderivate weisen daher weitgehende Übereinstimmung untereinander auf. Der Zerfall von 9–14 wird durch das Fragmentierungsschema dargestellt. Bemerkenswert ist das Auftreten eines Bruchstücks bei $m/e = 154$ in allen Spektren, das vermutlich die Struktur des 1,3,2-Benzodithiazols besitzt. Die Intensität dieses Peaks steigt mit zunehmender Temperatur der Ionenquelle an.

3. Reaktionen mit Antimonpentachlorid

Wie durch Röntgenstrukturanalysen an Sulfanderivaten des Hydrazins gezeigt werden konnte^{5,1)}, bestehen bei den Stickstoff-Schwefel-Bindungen ausgeprägte ($p \rightarrow \pi$)- π -Bindungsanteile. Die Basizität der Stickstoffatome dürfte durch diese dativen π -Bindungen vom Stickstoff zum Schwefel stark herabgesetzt sein. Bei Übertragung dieser Strukturinformationen auf die Heterocyclen 1–14 konnte erwartet werden, daß die Lewis-Säure Antimonpentachlorid nicht an den Stickstoffatomen angreift, sondern an den Sauerstoff- oder Schwefelatomen der Moleküle, da diese gegenüber den Stickstoffatomen die besseren Donoreigenschaften besitzen sollten.

Die Umsetzung von 1–14 mit Antimonpentachlorid in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen führte bei 1–6 stets zu kristallinen, sehr feuchtigkeitsempfindlichen 1:1-Addukten, während bei 7–14 keine definierten Umsetzungsprodukte erhalten wurden; in diesen Fällen reagierte offensichtlich der organische Rest der Moleküle. Zur Ergänzung dieser Untersuchungen wurden auch 1,2-Dimethylhydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (15), Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (16) und Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (17) mit Antimonpentachlorid umgesetzt. Diese Hydrazinderivate bilden bei Zugabe von Antimonpentachlorid im Überschuß stets 1:2-Addukte, deren Hydrolyse wieder zu 15–17 führt.

$\begin{array}{c} R^1 \quad CO_2R^2 \\ \diagdown \quad / \\ N \\ / \quad \diagdown \\ R^1 \quad CO_2R^2 \end{array}$	<table border="0"> <thead> <tr> <th style="border-right: 1px solid black;"></th> <th style="border-right: 1px solid black;">R¹</th> <th>R²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center;">15</td> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center;">CH₃</td> <td style="text-align: center;">C₂H₅</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center;">16</td> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center;">H</td> <td style="text-align: center;">CH₃</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center;">17</td> <td style="border-right: 1px solid black; text-align: center;">H</td> <td style="text-align: center;">C₂H₅</td> </tr> </tbody> </table>		R ¹	R ²	15	CH ₃	C ₂ H ₅	16	H	CH ₃	17	H	C ₂ H ₅
	R ¹	R ²											
15	CH ₃	C ₂ H ₅											
16	H	CH ₃											
17	H	C ₂ H ₅											

⁵⁾ K.-H. Linke, D. Skupin, J. Lex und B. Engelen, *Angew. Chem.* **85**, 143 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 148 (1973).

Ein Vergleich der IR-Spektren der Hydrazinderivate **1–6** und **15–17** mit denen ihrer SbCl_5 -Addukte zeigt lediglich eine Verschiebung der $\nu\text{C}=\text{O}$ - und $\nu\text{C}-\text{O}$ -Banden sowie bei **16** und **17** von $\nu\text{N}-\text{H}$. Dieser Sachverhalt beweist, daß bei allen diesen Verbindungen in Übereinstimmung mit Beobachtungen an einigen Amiden⁶⁾ und Hydraziden⁷⁾ die Addukt-Bildung am Carbonyl-Sauerstoffatom eintritt. Tab. 3 zeigt, daß die Carbonylbande bei den Additionsprodukten von **1–6** um etwa 15 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird, während die SbCl_5 -Addukte von **15–17** zwei verschieden starke Verschiebungen um etwa 15 und $>100\text{ cm}^{-1}$ in derselben Richtung dieser hier zum Teil aufgespaltenen Bande aufweisen. Bei den Additionsprodukten von **15–17** sind die beiden SbCl_5 -Gruppen offenbar unterschiedlich fest an die Carbonyl-Sauerstoffatome eines Moleküls gebunden, vermutlich aus sterischen Gründen.

Tab. 3. $\nu\text{C}=\text{O}$ -, $\nu\text{C}-\text{O}$ - und $\nu\text{N}-\text{H}$ -Banden in den IR-Spektren der Hydrazinderivate **1–6** und **15–17** sowie ihrer Addukte mit Antimonpentachlorid (KBr-Preßlinge)

	$\nu\text{N}-\text{H}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}::\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{O}$
1		1740		1270, 1235
1 · SbCl_5		1725		1300, 1265
2		1735		1275, 1240
2 · SbCl_5		1725		1285, 1250
3		1739		1282, 1245
3 · SbCl_5		1732		1292, 1255
4		1744		1278, 1250
4 · SbCl_5		1732		1290, 1255
5		1748		1270, 1245
5 · SbCl_5		1732		1290, 1250
6		1743		1265, 1235
6 · SbCl_5		1725		1280, 1240
15		1715		1170
15 · 2 SbCl_5		1696	1582, 1558	1206
16	3290	1747, 1711		1247
16 · 2 SbCl_5	3390	1748, 1697	1604	1267
17	3246	1754, 1696		1238
17 · 2 SbCl_5	3300	1740, 1694	1604	1260

Bei der Adduktbildung werden zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff- und dem Antimonatom eine Bindung geknüpft und gleichzeitig zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoffatom und den daran gebundenen Stickstoff- und Sauerstoffatomen partielle Doppelbindungen ausgebildet. Die Stärke dieser Doppelbindungen und damit die Stärke der Donor-Akzeptor-Bindung hängt von dem weiteren Substituenten am Stickstoffatom ab. Während +I-Substituenten diese Bindung verstärken, lockern –I-Substituenten diese Bindung. Dementsprechend zeigt von den untersuchten Verbindungen das SbCl_5 -Addukt von **15** die größte Verschiebung der Carbonylbande, während die

⁶⁾ W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora und J. W. Wallis, J. Chem. Soc. **1960**, 2144.

⁷⁾ R. C. Paul und S. L. Chadha, Spectrochim. Acta, Part A, **23**, 1249 (1967).

Addukte der Heterocyclen nur geringe Verschiebungen dieser Bande aufweisen. In Übereinstimmung damit kann auch eine Verschiebung der $\nu\text{C}-\text{O}$ -Bande zu höheren Wellenzahlen beobachtet werden. Die Verschiebung der $\text{N}-\text{H}$ -Valenzschwingung bei den Additionsprodukten von **16** und **17** zu höheren Wellenzahlen dürfte auf Wasserstoffbrückenbindungen in **16** und **17** zurückzuführen sein. Würden die Stickstoffatome gegenüber der Lewis-Säure als Donoratome auftreten, dann sollte eine Verschiebung von $\nu\text{N}-\text{H}$ zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten sein.

Herrn Dr. *K. Glinka* danken wir für die Anfertigung der Massenspektren, Herrn Dipl.-Chem. *J. Hahn* und Herrn Dr. *P. Junkes* für die Aufnahme der NMR-Spektren. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

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 und die NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrometer KIS 2 der Firma Spektrospin.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium *Dornis und Kolbe*, Mülheim a. d. R., ausgeführt.

Die R_F -Werte beziehen sich auf die reinen Substanzen. Sie wurden auf kieselgelbeschichteten Aluminiumfolien (20×20 cm; Schichtdicke 0.25 mm; Fa. Merck, Art.-Nr. 5567/0025) mit Methylchlorid als Laufmittel bestimmt.

Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung von 1–14

Zu einer Suspension von 0.03 mol Hydrazin-1,2-dicarbon säureester und 0.04 mol Triäthylamin in 500 ml Äther wurde innerhalb von 30 min unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 0.02 mol des Sulfanychlorids in 100 ml Äther getropft. Anschließend wurde das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Jeweils 1.5 g des öligen Rückstands wurden in wenig Methylchlorid gelöst und auf einer kurzen Säule (15 cm Länge, 3 cm Durchmesser) mit Kieselgel (max. 0.08 mm Korngröße) als stationärer Phase und Methylchlorid als Elutionsmittel chromatographiert.

1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbon säure-dimethylester (1): 4.5 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbon säure-dimethylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 4.2 g (0.02 mol) Bis(chlordisulfanyl)methan wurden wie oben beschrieben umgesetzt. Die chromatographische Trennung ergab zunächst ein gelbliches Öl, das nach kurzer Zeit fest wurde. Umkristallisieren aus Äther lieferte farblose Kristalle. R_F 0.72; Schmp. 106°C ; Ausb. 1.2 g (21%).

IR (KBr): 3010 m, 2960 st, 2845 s, 1740 st, 1515 s, 1450 m, 1435 st, 1390 s, 1270 st, 1235 st, 1190 st, 1145 st, 1070 st, 920 st, 882 st, 850 s, 818 m, 758 st, 749 st, 708 st, 492 st, 472 m, 460 m, 430 m, 400 m cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (288.4) Ber. C 20.82 H 2.80 N 9.73 S 44.50

Gef. C 20.94 H 2.52 N 9.74 S 44.57 Mol.-Masse 288 (MS)

1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbon säure-diäthylester (2): Bei der Umsetzung von 5.3 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbon säure-diäthylester mit 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 4.2 g (0.02 mol) Bis(chlordisulfanyl)methan wie oben wurde ein gelbliches Öl erhalten, das nach Auflösen in Äther und Abkühlen der Lösung farblose Kristalle ergab. R_F 0.80; Schmp. 51°C (aus Äther); Ausb. 1.57 g (25%).

IR (KBr): 2935 s, 2890 st, 1735 st, 1478 m, 1462 m, 1445 m, 1390 m, 1368 st, 1275 st, 1240 st, 1170 s, 1150 s, 1110 s, 1090 m, 1053 m, 1000 m, 900 s, 850 m, 805 m, 752 st, 710 s, 495 st, 470 m, 440 s, 400 m cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (316.4) Ber. C 26.58 H 3.82 N 8.86 S 40.55

Gef. C 26.73 H 3.84 N 8.90 S 40.40 Mol.-Masse 316 (MS)

7-Methyl-1,2,5,6-tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (3): 4.5 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 4.5 g (0.02 mol) 1,1-Bis(chlordisulfanyl)äthan wurden wie oben umgesetzt und chromatographisch aufgearbeitet. Das resultierende gelbliche Öl war sehr schlecht zur Kristallisation zu bringen. Erst nach Lösen des Öls in sehr wenig Äther kristallisierte beim Abkühlen nach einigen Wochen ein farbloses Produkt aus, das anschließend leicht aus Äther umkristallisiert werden konnte. R_F 0.71; Schmp. 63°C; Ausb. 1.6 g (26%).

IR (KBr): 3005 s, 2958 m, 2918 s, 2850 s, 1739 st, 1516 s, 1437 st, 1372 s, 1245 st, 1160 m, 1053 m, 1036 s, 1017 s, 947 s, 940 s, 800 s, 748 m, 580 s, 492 m, 453 st, 435 s cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (302.4) Ber. C 23.83 H 3.33 N 9.27 S 42.40

Gef. C 23.94 H 3.33 N 9.20 S 42.42 Mol.-Masse 302 (MS)

7-Methyl-1,2,5,6-tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-diäthylester (4): Die Umsetzung von 5.3 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 4.5 g (0.02 mol) 1,1-Bis(chlordisulfanyl)äthan wie oben ergab nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ein gelbliches Öl, das erst durch Animpfen einer konzentrierten äther. Lösung mit einem Kriställchen der Verbindung 3 als farbloses, kristallines Produkt gewonnen werden konnte. Dieses wurde aus Äther umkristallisiert. R_F 0.74; Schmp. 52°C; Ausb. 3.5 g (53%).

IR (KBr): 3005 s, 2958 m, 2845 s, 1744 st, 1512 s, 1435 st, 1370 s, 1250 st, 1150 st, 1059 m, 1015 s, 973 s, 940 s, 920 s, 890 s, 795 s, 748 st, 705 s, 692 s, 492 m, 455 m cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (330.5) Ber. C 29.05 H 4.27 N 8.48 S 38.81

Gef. C 29.20 H 3.94 N 8.45 S 38.93 Mol.-Masse 330 (MS)

7,7-Dimethyl-1,2,5,6-tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (5): 4.5 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 4.8 g (0.02 mol) 2,2-Bis(chlordisulfanyl)propan wurden in genannter Weise zur Reaktion gebracht. Die chromatographische Trennung ergab ein gelbliches Öl, das beim Abkühlen fest wurde. Durch Umkristallisieren aus Äther farblose Kristalle. R_F 0.73; Schmp. 85°C; Ausb. 4.0 g (63%).

IR (KBr): 3005 s, 2960 st, 2920 s, 2850 m, 1748 st, 1510 s, 1440 st, 1382 m, 1362 st, 1270 st, 1245 st, 1200 st, 1148 st, 1110 st, 1070 st, 1030 s, 975 m, 925 m, 888 m, 758 st, 748 st, 695 s, 538 m, 490 st, 460 m, 415 s cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (316.4) Ber. C 26.58 H 3.82 N 8.86 S 40.55

Gef. C 26.56 H 3.78 N 8.79 S 40.47 Mol.-Masse 316 (MS)

7,7-Dimethyl-1,2,5,6-tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-diäthylester (6): 5.3 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 4.8 g (0.02 mol) 2,2-Bis(chlordisulfanyl)propan wurden wie oben umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung und Umkristallisieren aus Äther farblose Kristalle. R_F 0.79; Schmp. 53°C; Ausb. 2.0 g (29%).

IR (KBr): 3005 s, 2975 st, 2920 m, 1743 st, 1485 s, 1462 st, 1448 st, 1392 m, 1368 st, 1265 st, 1235 st, 1175 s, 1150 st, 1105 m, 1095 st, 1060 st, 1002 st, 910 m, 855 s, 825 s, 788 s, 760 st, 748 st, 660 s, 540 m, 472 st, 430 m cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (344.5) Ber. C 31.40 H 4.68 N 8.15 S 37.21

Gef. C 32.01 H 4.77 N 8.45 S 36.83 Mol.-Masse 344 (MS)

7,8,11,12-Tetrathia-9,10-diazaspiro[5.6]dodecan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (7): Die Reaktion von 4.5 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 5.6 g (0.02 mol) 1,1-Bis(chlordisulfanyl)cyclohexan wie oben ergab nach chromatographischer Aufarbeitung farblose Kristalle, die aus Äther umkristallisiert wurden. R_F 0.76; Schmp. 162°C; Ausb. 2.0 g (28%).

IR (KBr): 3010 s, 2960 m, 2935 m, 2860 m, 1748 st, 1525 s, 1438 st, 1350 s, 1332 s, 1250 st, 1188 s, 1126 m, 1053 st, 1020 m, 1003 s, 970 m, 958 s, 898 s, 860 s, 795 s, 775 m, 755 st, 675 s, 550 s, 525 m, 493 m, 460 st, 452 st cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (356.5) Ber. C 33.70 H 4.52 N 7.85 S 35.98

Gef. C 33.70 H 4.34 N 7.91 S 35.99 Mol.-Masse 356 (MS)

7,8,11,12-Tetrathia-9,10-diazaspiro[5.6]dodecan-9,10-dicarbonsäure-diäthylester (8): 5.3 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 5.6 g (0.02 mol) 1,1-Bis(chlordisulfanyl)cyclohexan wurden in genannter Weise umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung waren aus Äther farblose Kristalle erhältlich. R_F 0.79; Schmp. 85°C; Ausb. 1.6 g (21%).

IR (KBr): 2970 m, 2935 st, 2860 m, 1740 st, 1525 s, 1480 m, 1445 st, 1393 st, 1368 st, 1335 s, 1250 st, 1170 s, 1148 m, 1095 m, 1050 m, 1028 s, 990 m, 928 s, 895 s, 853 m, 812 s, 770 s, 750 st, 698 s, 550 s, 520 s, 500 m, 473 m, 450 m cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (384.6) Ber. C 37.45 H 5.24 N 7.28 S 33.37

Gef. C 37.48 H 5.43 N 7.25 S 33.24 Mol.-Masse 384 (MS)

2,3-Dihydro-1,4,2,3-benzodithiadiazin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (9): 4.5 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 4.2 g (0.02 mol) 1,2-Bis(chlorsulfanyl)benzol wurden wie oben beschrieben zur Reaktion gebracht. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte farblose Kristalle, die aus Äther umkristallisiert wurden. R_F 0.32; Schmp. 128°C; Ausb. 1.5 g (27%).

IR (KBr): 3000 s, 2955 s, 2845 s, 1750 st, 1734 st, 1558 s, 1515 s, 1452 st, 1423 st, 1274 st, 1250 st, 1160 s, 1130 s, 1060 st, 970 m, 950 m, 928 s, 800 s, 778 s, 750 st, 725 st, 675 s, 640 s, 548 st, 494 s, 460 s cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (286.3) Ber. C 41.96 H 3.52 N 9.78 S 22.38

Gef. C 41.82 H 3.54 N 9.71 S 22.38 Mol.-Masse 286 (MS)

2,3-Dihydro-1,4,2,3-benzodithiadiazin-2,3-dicarbonsäure-diäthylester (10): Die Umsetzung von 5.3 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 4.2 g (0.02 mol) 1,2-Bis(chlorsulfanyl)benzol wie oben ergab nach der chromatographischen Trennung ein gelbliches Öl, das erst nach Lösen in sehr wenig Äther und Abkühlen dieser Lösung kristallin wurde. Aus Äther ließ sich das Produkt umkristallisieren. R_F 0.38; Schmp. 58°C; Ausb. 1.57 g (25%).

IR (KBr): 3000 s, 2980 s, 2960 s, 2935 s, 1740 st, 1453 m, 1438 s, 1420 m, 1388 m, 1370 st, 1286 st, 1262 st, 1242 st, 1168 s, 1127 s, 1088 m, 1060 m, 1000 m, 930 s, 905 s, 853 s, 825 s, 741 m, 729 m, 670 s, 640 s, 534 m, 490 s, 460 s cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (314.4) Ber. C 45.85 H 4.49 N 8.91 S 20.39

Gef. C 45.97 H 4.50 N 9.00 S 20.38 Mol.-Masse 314 (MS)

3,4-Dihydro-1,2,5,6,3,4-benzotetrithiadiazocin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (11): 4.5 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 5.5 g (0.02 mol) 1,2-Bis(chlordisulfanyl)benzol wurden in genannter Weise zur Reaktion gebracht. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte neben der gewünschten Verbindung mit dem achtgliedrigen Heterocyclus auch die um ein Schwefelatom ärmere Verbindung 13. Die

Ausbeuten an **11** bzw. **13** nach dieser Reaktion hängen von der Art der Aufarbeitung ab. Bei rascher chromatographischer Aufarbeitung konnten höhere Ausbeuten an **11** erzielt werden. Dagegen konnte aus Rohprodukten, die erst einige Tage nach ihrer Herstellung chromatographiert wurden, nur die Verbindung **13** isoliert werden. Die sofortige Aufarbeitung⁸⁾ des Umsetzungsproduktes lieferte **11** als gelbliches Öl, das nicht kristallin erhalten werden konnte. R_F 0.49; Ausb. 1.75 g (25%).

IR (Film): 3050 s, 3000 s, 2955 m, 2840 s, 1740 st, 1560 s, 1508 s, 1434 st, 1240 st, 1153 m, 1088 st, 1062 st, 1030 s, 980 m, 950 s, 892 m, 800 s, 745 st, 692 s, 525 s, 460 m, 440 s, 410 s cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (350.5) Ber. C 34.27 H 2.87 N 8.00 S 36.61

Gef. C 35.61 H 3.15 N 6.48 S 34.97 Mol.-Masse 350 (MS)

3,4-Dihydro-1,2,5,6,3,4-benzotriathiadiazocin-3,4-dicarbon säure-diäthylester (12): Die Reaktion von 5.3 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbon säure-diäthylester und 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin mit 5.5 g (0.02 mol) 1,2-Bis(chlordisulfanyl)benzol wie oben beschrieben ergab bei sofortiger chromatographischer Trennung neben geringen Mengen an **14** die Verbindung **12** als gelbliches Öl, aus dem sich keine kristalline Substanz gewinnen ließ. R_F 0.55; Ausb. 1.5 g (20%).

IR (Film): 3050 s, 2985 st, 2940 s, 1740 st, 1560 s, 1465 s, 1445 m, 1390 m, 1370 st, 1235 st, 1090 m, 1060 m, 1010 m, 905 s, 850 m, 800 s, 745 st, 475 m cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (378.5) Ber. C 38.09 H 3.73 N 7.51 S 33.88

Gef. C 38.19 H 3.30 N 7.51 S 34.00 Mol.-Masse 378 (MS)

3,4-Dihydro-1,2,5,3,4-benzotrithiadiazepin-3,4-dicarbon säure-dimethylester (13): Bei der Umsetzung von 4.5 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbon säure-dimethylester und 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin mit 4.9 g (0.02 mol) 1-Chlordisulfanyl-2-(chlorsulfanyl)benzol⁸⁾ unter den genannten Bedingungen wurde nach der chromatographischen Trennung ein gelbliches Öl erhalten, das beim Abkühlen nach einigen Tagen kristallin wurde. Aus Äther/Methylenchlorid farblose Kristalle. R_F 0.42; Schmp. 125°C; Ausb. 2.23 g (35%).

IR (KBr): 3050 s, 3000 s, 2955 m, 2840 s, 1742 st, 1562 s, 1435 st, 1280 st, 1250 st, 1192 s, 1150 s, 1105 s, 1065 m, 1030 s, 980 m, 950 s, 922 s, 895 s, 748 st, 705 s, 692 s, 538 m, 483 m 459 m cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (318.4) Ber. C 37.74 H 3.16 N 8.80 S 30.21

Gef. C 38.00 H 3.01 N 8.34 S 31.60 Mol.-Masse 318 (MS)

3,4-Dihydro-1,2,5,3,4-benzotrithiadiazepin-3,4-dicarbon säure-diäthylester (14): 5.3 g (0.03 mol) Hydrazin-1,2-dicarbon säure-diäthylester, 4.0 g (0.04 mol) Triäthylamin und 4.9 g (0.02 mol) 1-Chlordisulfanyl-2-(chlorsulfanyl)benzol⁸⁾ wurden wie oben umgesetzt und chromatographisch aufgearbeitet. Das resultierende gelbliche Öl wurde nach einigen Tagen kristallin. Aus Äther/Methylenchlorid farblose Kristalle. R_F 0.43; Schmp. 78°C; Ausb. 1.9 g (29%).

IR (KBr): 3050 s, 2980 st, 2935 s, 1740 st, 1560 s, 1460 st, 1440 st, 1428 m, 1390 st, 1365 st, 1240 st, 1170 m, 1150 m, 1090 st, 1060 st, 1010 st, 908 s, 850 m, 785 s, 748 st, 705 s, 540 st, 485 st, 430 m cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (346.4) Ber. C 41.62 H 4.07 N 8.09 S 27.76

Gef. C 41.65 H 4.04 N 8.07 S 27.72 Mol.-Masse 346 (MS)

⁸⁾ Diese Verbindung konnten wir entsprechend einer Beobachtung von *M. Langer* (Dissertation, Univ. Köln 1972) bei der Umsetzung von 4,5-Dimercapto-*o*-xylyl mit Schwefeldichlorid darstellen, indem eine Lösung von Benzol-1,2-dithiol in Tetrachlorkohlenstoff bei -10°C zu einem großen Überschuß von Schwefeldichlorid getropft wurde. Das 1-Chlordisulfanyl-2-(chlorsulfanyl)benzol blieb nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile als orangefarbenes Öl zurück, das beim Abkühlen in Form gelber Kristalle erstarrte.

Darstellung der Additionsprodukte von Antimonpentachlorid mit 1—6 und 15—17: Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Addukte von Antimonpentachlorid mit den verschiedenen Hydrazinderivaten mußte bei deren Darstellung unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. Die Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt. Der Gehalt der Addukte an Antimonpentachlorid wurde nach ihrer Hydrolyse durch volumetrische Chloridbestimmungen ermittelt.

1,2-Dimethylhydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester-2-Antimonpentachlorid (15·2SbCl₅): Zu einer Lösung von 2.0 g (0.01 mol) 1,2-Dimethylhydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester in 20 ml Chloroform wurde bei 0°C unter Rühren und Einleiten von trockenem Stickstoff eine Lösung von 9.0 g (0.03 mol) Antimonpentachlorid in 20 ml Chloroform getropft. Das Reaktionsgemisch blieb zunächst klar. Nach etwa 1 h fielen hellgelbe Kristalle aus, die unter Stickstoff abgesaugt wurden. Aus Tetrachlorkohlenstoff/Methylenchlorid hellgelbe Kristalle. Zers.-P. 128°C.

$C_8H_{16}N_2O_4 \cdot 2SbCl_5$ (802.3) Ber. C 11.98 H 2.01 Cl 44.20 N 3.50 Sb 30.36
Gef. C 11.90 H 2.60 Cl 43.10 N 3.80 Sb 32.85

Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester-2-Antimonpentachlorid (16·2SbCl₅): Zu 1.48 g (0.01 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester in 20 ml Äthylenchlorid wurden bei 0°C unter Einleiten von trockenem Stickstoff 9.0 g (0.03 mol) Antimonpentachlorid in 20 ml Äthylenchlorid getropft. Es entstand eine klare, gelbe Lösung, aus der beim Abkühlen ein farbloser Feststoff kristallisierte. Dieser wurde unter Stickstoff abgesaugt und aus Tetrachlorkohlenstoff/Methylenchlorid umkristallisiert. Zers.-P. 122°C.

$C_4H_8N_2O_4 \cdot 2SbCl_5$ (746.1) Ber. Cl 47.51 Gef. Cl 46.80

Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester-2-Antimonpentachlorid (17·2SbCl₅): Zu 1.76 g (0.01 mol) Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester in 20 ml Äthylenchlorid wurden bei 0°C unter Einleiten von trockenem Stickstoff 9.0 g (0.03 mol) Antimonpentachlorid in 20 ml Äthylenchlorid getropft. Aus der klaren, gelben Reaktionslösung schied sich beim Abkühlen ein farbloser Feststoff ab. Aus Tetrachlorkohlenstoff/Methylenchlorid farblose, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Zers.-P. 116°C.

$C_6H_{12}N_2O_4 \cdot 2SbCl_5$ (774.2) Ber. Cl 45.79 Gef. Cl 45.00

1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester-Antimonpentachlorid (1·SbCl₅): Zu einer Lösung von 150 mg (0.5 mmol) **1** in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0°C unter Rühren und Einleiten von trockenem Stickstoff eine Lösung von 450 mg (1.5 mmol) Antimonpentachlorid in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach kurzer Zeit fiel ein gelblicher Feststoff aus, der unter Stickstoff abgesaugt und mit wenig Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen wurde. Das gelbliche Addukt zerfloß an der Luft sofort zu einer braunen Masse. Zers.-P. 72°C.

$C_5H_8N_2O_4S_4 \cdot SbCl_5$ (587.4) Ber. Cl 30.18 Gef. Cl 31.40

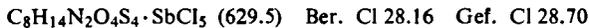
1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-diäthylester-Antimonpentachlorid (2·SbCl₅): Die Umsetzung von 150 mg (0.5 mmol) **2** mit 450 mg (1.5 mmol) Antimonpentachlorid wie vorstehend ergab einen sehr feuchtigkeitsempfindlichen, farblosen Feststoff. Zers.-P. 55°C.

$C_7H_{12}N_2O_4S_4 \cdot SbCl_5$ (615.4) Ber. Cl 28.80 Gef. Cl 27.10

7-Methyl-1,2,5,6-tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester-Antimonpentachlorid (3·SbCl₅): 150 mg (0.5 mmol) **3** wurden mit 450 mg (1.5 mmol) Antimonpentachlorid wie oben zur Reaktion gebracht. Es wurde ein gelblicher, sehr feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. Zers.-P. 45°C.

$C_6H_{10}N_2O_4S_4 \cdot SbCl_5$ (601.4) Ber. Cl 29.47 Gef. Cl 29.00

7-Methyl-1,2,5,6-tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonensäure-diäthylester-Antimonpentachlorid (4·SbCl₅): Die Umsetzung von 150 mg (0.5 mmol) **4** mit 450 mg (1.5 mmol) Antimonpentachlorid unter den genannten Bedingungen führte zu einem gelben, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff. Zers.-P. 50°C.



7,7-Dimethyl-1,2,5,6-tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonensäure-dimethylester-Antimonpentachlorid (5·SbCl₅): Bei der Umsetzung von 150 mg (0.5 mmol) **5** mit 450 mg (1.5 mmol) Antimonpentachlorid nach oben genannter Arbeitsweise wurde ein gelber Feststoff erhalten, dessen extreme Hydrolyseempfindlichkeit eine Bestimmung des Zersetzungspunktes nicht gestattete.



7,7-Dimethyl-1,2,5,6-tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonensäure-diäthylester-Antimonpentachlorid (6·SbCl₅): 150 mg (0.5 mmol) **6** wurden mit 450 mg (1.5 mmol) Antimonpentachlorid wie oben umgesetzt. Es wurde ein extrem feuchtigkeitsempfindlicher, gelber Feststoff erhalten. Eine Bestimmung des Zersetzungspunktes gelang nicht.



[378/73]