

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, II¹⁾

Kristall- und Molekülstruktur von 1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester

Karl-Heinz Linke* und Hans Georg Kalker

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
D-5000 Köln 41, Greinstraße 6

Eingegangen am 12. Mai 1975

Die Struktur der Titelverbindung (**1**) wurde durch Röntgenanalyse bestimmt. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 9.824 \text{ \AA}$, $b = 8.520 \text{ \AA}$, $c = 14.005 \text{ \AA}$, $\beta = 103.14^\circ$; $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.678 \text{ g/cm}^3$.

Der siebengliedrige Heterocyclus liegt in der Twist-Form vor. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel werden diskutiert, insbesondere im Hinblick auf die Stabilität von Schwefel(II)-Stickstoff-Ringen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen.

Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, II¹⁾

Crystal and Molecular Structure of
Dimethyl 1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptane-3,4-dicarboxylate

The structure of the title compound (**1**) was determined by X-ray analysis. **1** crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with $a = 9.824 \text{ \AA}$, $b = 8.520 \text{ \AA}$, $c = 14.005 \text{ \AA}$, $\beta = 103.14^\circ$; $Z = 4$, $d_{\text{calc.}} = 1.678 \text{ g/cm}^3$.

The seven-membered heterocycle exists in twist-conformation. Bond lengths, bond angles and dihedral angles are discussed, especially with regard to the stability of sulfur(II)-nitrogen rings with nitrogen-nitrogen bonds.

Alle bisher dargestellten stabilen Schwefel(II)-Stickstoff-Ringe mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen stellen achtgliedrige Ringsysteme dar, die an den Stickstoffatomen Alkoxy-carbonylgruppen aufweisen^{2,3)}. Unsere Versuche, auch Schwefel(II)-Stickstoff-Ringe anderer Ringgliederzahl mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen zu synthetisieren, führten bisher nicht zum Erfolg. Enthält der Ring dagegen Kohlenstoff als weiteres Atom, sind interessanterweise die entsprechenden Heterocyclusen auch mit anderer Ringgliederzahl als acht stabil oder sogar noch stabiler als die achtgliedrigen Ringverbindungen. So konnten wir u. a. den siebengliedrigen Heterocyclus 1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**1**) als stabile kristalline Verbindung darstellen⁴⁾. Die Rönt-

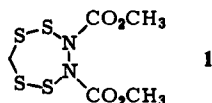
¹⁾ XLVIII. Mitteil.: K.-H. Linke, R. Bimczok und J. Lex, Chem. Ber. 108, 1087 (1975).

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).

⁴⁾ K.-H. Linke und R. Bimczok, Chem. Ber. 107, 771 (1974).

genstrukturanalyse dieser Verbindung sollte eine befriedigende Erklärung für den geschilderten Sachverhalt sowie eine Diskussion interessierender Bindungsfragen und somit ein besseres Verstehen des Reaktionsablaufes bei der Synthese derartiger Heterocyclen ermöglichen.



1. Durchführung der Strukturbestimmung

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Äthanol erhalten. Zur Bestimmung der Geometrie der Elementarzelle dienten Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen sowie Diffraktometermessungen.

1 kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 9.824(8) \text{ \AA}$, $b = 8.520(7) \text{ \AA}$, $c = 14.005(10) \text{ \AA}$, $\beta = 103.14(10)^\circ$; $V = 1141.5 \text{ \AA}^3$.

Die nach der Schwebemethode ermittelte Dichte beträgt 1.69 g/cm^3 entsprechend einer Zellbesetzung von 4 Molekülen ($d_{\text{ber.}} = 1.678 \text{ g/cm}^3$). Anhand der systematischen Auslöschungen für die hkl -Reflexe mit $h + k = 2n + 1$ und die $h0l$ -Reflexe mit $l = 2n + 1$ kamen als mögliche Raumgruppen Cc und $C2/c$ in Betracht.

Die Intensitäten von 1553 kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (STADI 2 der Firma Stoe) gemessen (Kristallabmessungen $0.30 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu = 8.48 \text{ cm}^{-1}$, Graphitmonochromator, Integralmessung, 2θ - ω -Scan, $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$). Die Berechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 370/165 im Zentralinstitut für Angewandte Mathematik der Kernforschungsanlage Jülich ausgeführt. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen.

Die Struktur der Verbindung konnte nach der Direktmethode mit dem Programmsystem X-RAY 70⁵⁾ gelöst werden; die Wasserstoffatome wurden über Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Für die Berechnungen wurde zunächst die azentrische Raumgruppe Cc angenommen. Nach der Bestimmung der Atomlagen wurde jedoch ersichtlich, daß die Raumgruppe $C2/c$ vorliegt, da eine zweizählige Achse durch das Molekül verläuft. Das Ringkohlenstoffatom besetzt die spezielle Punktlage $0,y,0.25$. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, bei der die Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome anisotrop und die Wasserstoffatome isotrop behandelt wurden, ergab für die beobachteten Reflexe den R -Wert 0.049 ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$).

Die Atomformfaktoren für Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff wurden den International Tables for X-Ray Crystallography⁶⁾ entnommen. Als Atomformfaktoren für Wasserstoff wurden die Werte von Stewart, Davidson und Simpson⁷⁾ benützt.

2. Ergebnisse der Strukturbestimmung

Die ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel sind der schematischen Darstellung des Moleküls in Abb. 1 zu entnehmen (nicht eingetragene Bindungswinkel:

⁵⁾ X-RAY 70, Program System for X-Ray Crystallography, Modification of the University of Maryland X-RAY 67 System for IBM 360 and CDC 3300, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Abteilung für Strukturchemie, München.

⁶⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.

⁷⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).

$S2-C1-H11'$ 104.0° , $O2-C3-H32$ 108.6° , $H31-C3-H33$ 115.0°). Abb. 2 zeigt die räumliche Lage der Moleküle im Kristallgitter. Von den vier in der Elementarzelle enthaltenen Molekülen verhalten sich jeweils zwei wie Bild und Spiegelbild. Die Torsionswinkel, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren werden in den Tabellen 1, 2 und 3 angegeben. Die Tabelle, in der die beobachteten Strukturfaktoren (F_o) den berechneten (F_c) gegenübergestellt sind, ist auf Wunsch vom Autor erhältlich.

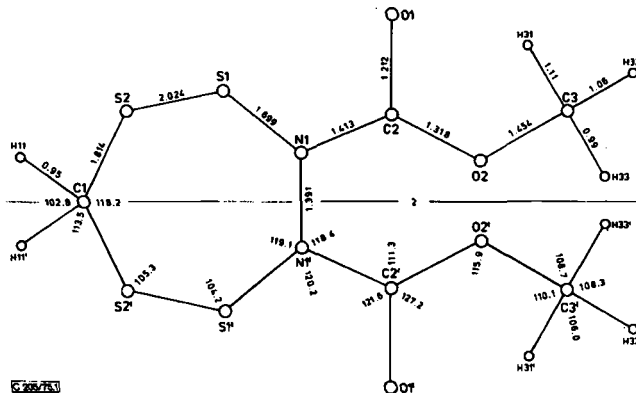


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [$^\circ$] im 1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (1).

Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel: σ_{S-S} : 0.001 Å, σ_{S-N} : 0.002 Å, σ_{S-C} : 0.003 Å, σ_{N-N} : 0.003 Å, σ_{N-C} : 0.003 Å, σ_{C-O} : 0.003 bis 0.005 Å, σ_{C-H} : 0.05 bis 0.06 Å; σ_{S-S-N} : 0.10° , σ_{S-S-C} : 0.12° , σ_{S-N-N} : 0.17° , σ_{S-N-C} : 0.16° , σ_{S-C-S} : 0.30° , σ_{N-N-C} : 0.22° , σ_{C-O-C} : 0.24° , σ_{O-C-O} : 0.26° , σ_{N-C-O} : 0.21 bis 0.26° , σ_{S-C-H} : 3.0° , σ_{O-C-H} : 2.6 bis 2.9° , σ_{H-C-H} : 3.5 bis 5.1°

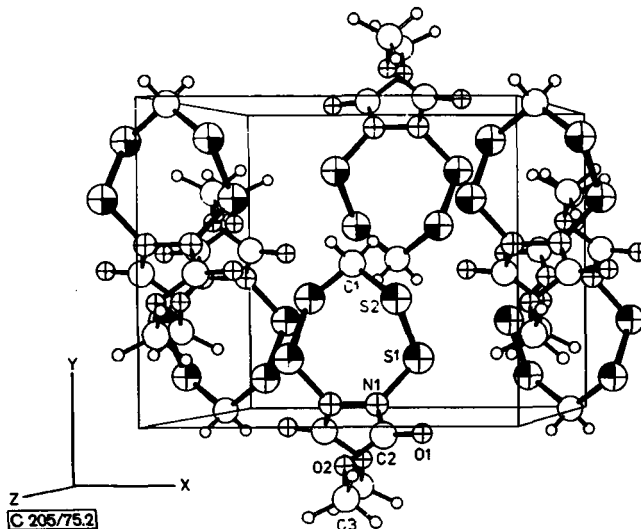


Abb. 2. Räumliche Lage der Moleküle in der Elementarzelle

Tab. 1. Torsionswinkel von 1 (vgl. Abb. 1, Blickrichtung vom zweiten zum dritten Atom, positive Winkel im Uhrzeigersinn; bei der Spiegelbildkonfiguration kehren sich die Vorzeichen um)

S2'-C1-S2-S1	38.9°	C2-N1-N1'-C2'	-103.4°
C1-S2-S1-N1	-91.2°	N1'-N1-C2-O2	9.4°
S2-S1-N1-N1'	81.1°	S1-N1-C2-O1	-8.5°
S2-S1-N1-C2	-81.5°	S1-N1-C2-O2	172.0°
S1-N1-N1'-S1'	-69.1°	N1'-N1-C2-O1	-171.2°
S1-N1-N1'-C2'	93.7°	O1-C2-O2-C3	1.9°

Tab. 2. Atomkoordinaten von 1 (Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle)

	x	y	z
B1	0.32292 (7)	0.80242 (9)	0.24979 (6)
B2	0.36170 (9)	0.61712(10)	0.16949 (7)
O1	0.27444(24)	1.02698(35)	0.08609(18)
O2	0.49347(22)	1.12783(29)	0.12672(15)
N1	0.43009(21)	0.94588(28)	0.22523(16)
C1	0.50000	0.50774(63)	0.25000
C2	0.39050(29)	1.03628(34)	0.13876(20)
C3	0.46563(48)	1.22268(54)	0.03806(28)
H11	0.5482(55)	0.4383(68)	0.2163(59)
H31	0.5634(57)	1.2785(75)	0.0285(41)
H32	0.4326(43)	1.1479(59)	-0.0229(31)
H33	0.3888(47)	1.2962(62)	0.0405(34)

C 206/75, Tab. 2

Tab. 3. Temperaturfaktoren. Die β -Werte ($\times 10^3$) sind die Koeffizienten des Temperaturfaktors in der Form $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
B1	564 (6)	907(11)	463 (4)	-8 (6)	138 (4)	-41 (5)
B2	870 (8)	887(12)	575 (5)	-198 (7)	100 (5)	-192 (6)
O1	944(27)	1691(48)	522(14)	21(28)	-274(16)	189(20)
O2	943(25)	1223(38)	390(12)	8(23)	19(13)	260(16)
N1	552(22)	771(34)	326(11)	-44(19)	-27(12)	1(14)
C1	803(63)	721(91)	1530(66)	0	-160(58)	0
O2	785(29)	703(40)	344(14)	165(25)	-9(15)	-26(17)
C3	1863(64)	1719(78)	487(21)	48(54)	80(29)	430(32)
B						
H11	10.2(1.7)					
H31	11.4(1.8)					
H32	6.9(1.2)					
H33	7.9(1.3)					

C 206/76, Tab. 3

3. Diskussion der Molekülstruktur

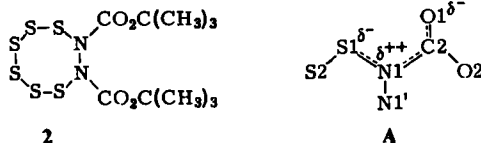
Der siebengliedrige Heterocyclus liegt in der Twist-Form vor. Die Abstände der Ringatome (vgl. Abb. 1) von der „besten Ringebene“ verdeutlichen diese Aussage (negative Vorzeichen weisen auf die Lage der Atome unterhalb der Ebene hin): N1 -0.10 Å, S1 0.60 Å, S2 -0.64 Å, C1 0.00 Å, N1' 0.10 Å, S1' -0.60 Å, S2' 0.64 Å.

Die beiden Estergruppen bilden miteinander - in Richtung der N-N-Bindung gesehen - einen Winkel von 103.4° (Torsionswinkel C2-N1-N1'-C2').

Alle Bindungen vom Stickstoff zu den benachbarten Atomen sind gegenüber den normalen Einfachbindungen (N-S 1.76 Å, N-C 1.47 Å, N-N 1.45 Å) signifikant verkürzt. Bei den Stickstoff-Schwefel- und Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist diese Verkürzung auf Donor-Akzeptor-Bindungsanteile zurückzuführen, bei der Stickstoff-Stickstoff-Bindung auf die daraus resultierende Verringerung der Elektronendichte an den beiden Stickstoffatomen. Wie im 1,2-Hexasulfandiylhydrazin-1,2-dicarbon säure-di-tert-butylester (2)⁸⁾ liegen auch bei 1 die Atome O1, C2, N1 und S1 nahezu in einer Ebene. Diese

⁸⁾ K.-H. Linke, H. G. Kalker, B. Engelen und J. Lex, Z. Naturforsch. 29B, 130 (1974).

Anordnung weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen des Carbonylsauerstoffs (O1), des Kohlenstoffs (C2) und des Stickstoffs (N1) sowie dem entsprechenden unbesetzten d-Orbital des Schwefels (S1) hin, so daß die Resonanzstruktur A die Bindungsverhältnisse in diesem Bereich des Moleküls befriedigend erklären dürfte, die schon von *Bimczok*⁹⁾ aufgrund überwiegend präparativer Ergebnisse postuliert worden war:



Dementsprechend sind die Stickstoffatome von **1** nahezu sp^2 -hybridisiert, wie die folgenden Daten zeigen: Die Summe der drei Bindungswinkel $S1-N1-N1'$, $S1-N1-C2$ und $C2-N1-N1'$ ist 357.7° . Die Winkel zwischen je zwei der drei Bindungsebenen, die durch $S1-N1-N1'$, $S1-N1-C2$ und $C2-N1-N1'$ gebildet werden, betragen im Mittel 162.7° . Die Atome S1, N1, N1' und C2 weisen von der durch sie gelegten „besten Ebene“ in der angegebenen Reihenfolge die Abstände -0.03 \AA , 0.10 \AA , -0.03 \AA und -0.03 \AA auf.

Während sämtliche Torsionswinkel im achthgliedrigen Schwefel(II)-Stickstoff-Ring von **2** etwas größer als 90° sind, weicht der Torsionswinkel $S2'-C1-S2-S1$ der Verbindung **1**, die im Gegensatz zu **2** ein Kohlenstoffatom als Ringatom enthält, mit 38.9° sehr stark von diesen Werten ab. Nach den bisher bekannten Strukturdaten sollten Schwefel-Stickstoff-Ringe mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen dann am stabilsten sein, wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind: Der Torsionswinkel $X-S-S-X$ sollte im Hinblick auf eine starke Schwefel-Schwefel-Bindung etwa 90° betragen. Auch die Schwefel-Stickstoff-Bindung dürfte am stärksten sein, wenn der Torsionswinkel $X-S-N-X$ im Bereich um 90° liegt und das Stickstoffatom weitgehend sp^2 -hybridisiert ist, da nur dann die Überlappung des p-Orbitals vom Stickstoff mit dem entsprechenden d-Orbital des Schwefels optimal ist. Schließlich sollte der Torsionswinkel $X-N-N-X$ ebenfalls in der Nähe von 90° liegen, da die gegenseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare am Stickstoff am geringsten ist, wenn die betreffenden Orbitale senkrecht zueinander angeordnet sind. Bei nicht vollständiger sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffatome wird der Winkel zwischen diesen beiden Orbitalen allerdings genauer durch den Winkel zwischen den entsprechenden Bindungsebenen wiedergegeben. Bei **1** beträgt der Winkel zwischen den beiden „besten Ebenen“, die durch S1, N1, C2 und N1' sowie durch S1', N1', C2' und N1 definiert sind, 95.3° .

Bei den ausschließlich aus Stickstoff und Schwefel(II) bestehenden Ringen können, wie Modellversuche zeigen, nur dann sämtliche Torsionswinkel im Bereich von etwa $70-110^\circ$ liegen, wenn der Ring achthgliedrig ist. Bei einer anderen Ringgliederzahl weicht mindestens ein Torsionswinkel stark von diesem Bereich ab. Der Torsionswinkel $S2'-C1-S2-S1$, der Verbindung **1** von 38.9° vermindert die Stabilität des Ringsystems im Vergleich zu reinen Schwefel(II)-Stickstoff-Ringen deshalb nicht, weil die Stärke der $C(sp^3)-S$ -Bindung als reine Einfachbindung nicht vom Torsionswinkel $X-C-S-X$ abhängt.

⁹⁾ R. *Bimczok*, Dissertation, Univ. Köln 1973.

Weiterhin darf nach diesen Betrachtungen als Ursache für die bisherige Nichtexistenz unsubstituierter Schwefel(II)-Stickstoff-Ringe mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen der fehlende Einfluß elektronenziehender Gruppen, wie der Estergruppen, auf die sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffatome und somit auf die Stärke der Stickstoff-Schwefel-Bindung angesehen werden. Weder unsere Untersuchungen zur schonenden Abspaltung der Estergruppen aus den Ringverbindungen³⁾ noch die direkte Umsetzung von absol. Hydrazin mit Dichlordisulfan¹⁰⁾ führten zur Isolierung der Stammverbindungen dieser Verbindungsklasse.

4. Kristallaufbau

Die Anordnung der Moleküle in den drei Richtungen der Kristallachsen zeigt Abb. 2. Die z -Achse verläuft nahezu senkrecht zur Ringebene. Aufgrund der Gleitspiegelebene besteht die Reihe der Moleküle in Richtung der z -Achse abwechselnd aus den beiden Spiegelbildkonfigurationen. Nennenswerte Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind nicht zu beobachten, da sämtliche intermolekulare Abstände größer als die Summe der entsprechenden van der Waals'schen Radien sind.

Herrn Professor Dr. H. U. Schuster danken wir für die Bereitstellung des Zweikreisdiffraktometers, Herrn Dr. B. Engelen und Herrn Dr. J. Lex für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

¹⁰⁾ H. Lingmann und K.-H. Linke, Z. Naturforsch. **26 B**, 1207 (1971).