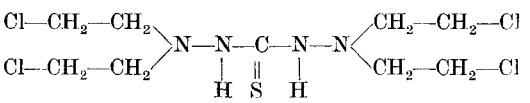
Über die Reaktion von N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von 2-Thio-4-(β-chloräthyl)-tetrahydro-1,3,4-thiadiazin

Von Werner Schulze, Gerhard Letsch und Horst Willitzer

Inhaltsübersicht

N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin reagiert mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von 2-Thio-4-(β-chloräthyl)-tetrahydro-1,3,4-thiadiazin.

Ishidate, Sakurai und Kuwada[1]) haben eine Reihe von Derivaten des N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazins dargestellt. Unter anderem ließen sie Schwefelkohlenstoff auf N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin einwirken und ordneten dem kristallinen, farblosen und wasserunlöslichen Reaktionsprodukt vom Schmp. 144—145° die Struktur eines 1,1,5,5-Tetrakis-(β-chloräthyl)-thiocarbohydrazids (I) zu, obwohl bei der Elementaranalyse der N-Gehalt wesentlich zu niedrig gefunden und der S- und Cl-Gehalt nicht bestimmt wurden.



I

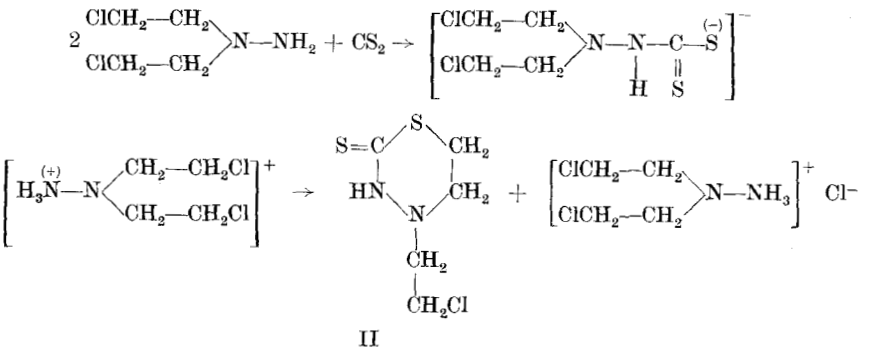
Bei der Reaktion von N,N-Bis-(β-chloräthyl)-amin mit Schwefelkohlenstoff hatten wir gefunden[2]), daß das im 1. Reaktionsschritt gebildete N,N-Bis-(β-chloräthyl)-dithiocarbaminat einem Ringschluß zum 2-Thio-3-(β-chloräthyl)-thiazolidin unterliegt, das dann durch einen zweiten Ringschluß in 2,3,5,6-Tetrahydrothiazolo-[2,3-b]-thiazolium-chlorid übergeht. Es lag daher nahe, daß bei der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin eine ähnliche Reaktion abläuft und das primär gebildete 1,1-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin-2-dithiocarbonsaure Salz unter

---

[1]) M. Ishidate, Y. Sakurai u. Y. Kuwada, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 8, 549 (1960).

[2]) W. Schulze, G. Letsch u. H. Willitzer, dieses Journal, im Druck.

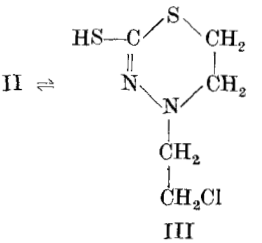
Ringschluß 2-Thio-4-(β-chloräthyl)-tetrahydro-1,3,4-thiadiazin (II) liefert:



II

Das dabei gebildete N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin-hydrochlorid läßt sich tatsächlich aus dem Reaktionsprodukt mit Wasser herauslösen, während die ungelöst zurückbleibende Verbindung nach den Ergebnissen der Elementaranalyse zweifellos die Struktur II besitzt.

II löst sich in verdünnter Alkalilauge, offenbar als Salz des tautomeren Thiols III. Beim Neutralisieren scheidet sich II wieder ab.



III

II löst sich auch in starker Schwefelsäure; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt Hydrolyse und Ausscheidung von II ein.

Für die Ausführung der Elementaranalysen danken wir der Abteilung Organische Analyse unseres Instituts.

Experimenteller Teil

N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin

Aus dem Hydrochlorid[3]) durch Lösen in Wasser, Alkalischmachen, Extrahieren mit Chloroform, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur. Gelbliches, begrenzt haltbares Öl.

2-Thio-4-(β-chloräthyl)-tetrahydro-1,3,4-thiadiazin (II)

15,7 g N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin wurden bei 0° mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach wenigen Minuten setzte eine stark exotherme Reaktion

[3]) W. SCHULZE u. G. LETSCH, J. prakt. Chem. [4] **14**, 11 (1961).

ein, und nach etwa 15 Minuten hatte sich eine feste Kristallmasse abgeschieden. Das Reaktionsprodukt wurde noch 2 Stunden stehengelassen, dann zerkleinert und im Vakuum vom überschüssigen Schwefelkohlenstoff befreit. Es wurden 18 g eines Kristallgemisches erhalten, von dem nach Auslaugen mit kaltem Wasser 7,5 g II (76% d. Th.) zurückblieben. Aus der wäßrigen Lösung wurden durch Alkalischmachen, 3× Ausschütteln mit je 100 ml Chloroform, Trocknen der Chloroformlösung mit Na_2SO_4 und Einleiten von HCl-Gas 5,8 g (60% d. Th.) N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin-hydrochlorid isoliert.

Beim Umkristallisieren aus Äthanol erhält man II in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 142–143°.

$C_5H_9ClN_2S_2$ (196,7)	ber. für I:	C 30,34;	H 5,10;	N 15,73;	Cl 39,82;	S 9,00
	ber. für II:	C 30,53;	H 4,62;	N 14,24;	Cl 18,03;	S 32,60;
	gef.:	C 30,63;	H 4,77;	N 14,28;	Cl 18,11;	S 32,15

Jena, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1962.