

Zur Reaktion von Kohlenstoffoxysulfid mit Hydrazinhydrat

Von

E. Nachbaur und W. Gottardi*

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 2. März 1964)

Es wurde die Reaktion von COS mit reinem Hydrazinhydrat und in Gegenwart von NaOH bzw. Natriumalkoholaten untersucht. Dabei konnten in kristallisierter Form das Na-Salz der Hydrazinmonothiocarbonsäure sowie das Dihydrazonium- und das Dinatriumsalz der Hydrazin-N,N'-bismonothiocarbonsäure, letzteres wasserfrei und als Pentahydrat, erhalten werden. Durch Umsatz der genannten Na-Salze mit Methyl- oder Äthyljodid und Benzylchlorid wurden die S-Ester der Hydrazinmonothio- und der Hydrazin-N,N'-bismonothiocarbonsäure dargestellt. Eine vergleichende Betrachtung der bereits bekannten Reaktionsarten von CO₂, COS und CS₂ mit Hydrazinhydrat wird angestellt.

Sowohl die Reaktion von CO₂¹ als auch die von CS₂² mit Hydrazinhydrat wurden bereits vor geraumer Zeit untersucht und in der Literatur beschrieben. Die genannten Verbindungen reagieren mit überschüssigem Hydrazinhydrat zum Hydrazoniumsalz der entsprechenden Hydrazincarbonsäure. Bei Unterschuß an Hydrazinhydrat läßt sich ein unterschiedliches Reaktionsverhalten der genannten Verbindungen feststellen.

Während CO₂ im Überschuß in eine nicht zu verdünnte Hydrazinhydratlösung eingeleitet, freie Hydrazincarbonsäure liefert, reagiert CS₂ unter gleichen Bedingungen (in diesem Falle muß allerdings ein wäßrig-alkohol. Medium verwendet werden, da CS₂ mit der rein wäßrigen Lösung nicht mischbar ist) mit dem primär gebildeten hydrazindithiocarbonsaurem Hydra-

* Herrn Prof. Dr. E. Hayek, Innsbruck, zum 60. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet.

¹ R. Stollé und K. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4523 (1904).
F. Ephraïm und E. Lasocki, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 399 (1911).

² Th. Curtius und K. Heidenreich, J. prakt. Chem. **52**, 485 (1895).

zonium nicht mehr weiter. In natronalkalischer Lösung jedoch und bei Temperaturen unter 40°C konnten *Jakubowitsch* und *Ginsburg*³ aus CS₂ und Hydrazinhydrat das Dinatriumsalz der Hydrazin-N,N'-bisdithiocarbonsäure darstellen. Die Isolierung von freier Hydrazindithiocarbonsäure wurde bislang noch nicht beschrieben. Werden dieselben Ausgangsstoffe (N₂H₄ · H₂O, CS₂ und NaOH) nicht auf 40°C, sondern 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt, so erfolgt eine Ringschlußreaktion unter Bildung des Hydrazoniumsalzes des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazols⁴.

Bei erhöhtem Druck und Temperaturen über 100°C reagiert CO₂⁵ wie auch CS₂⁶ mit Hydrazin bzw. Hydrazinhydrat in vollkommen analoger Weise unter Bildung von 3,6-Diketo-hexahydro-s-tetrazin im ersteren und von 3,6-Dithion-hexahydro-s-tetrazin im letzteren Falle.

Die Reaktion von COS mit Hydrazinhydrat wurde erst einmal beschrieben, und zwar erhielt *Jensen*⁷ beim Einleiten von COS in eine eisgekühlte alkohol. Lösung von Hydrazinhydrat eine nicht kristallisierende ölige Flüssigkeit, deren wäßrige Lösung auf Zusatz von Ni-Ionen einen roten Niederschlag liefert, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel Ni(SOCNHNH₂)₂, d. h. dem Nickelsalz der Hydrazinmonothiocarbonsäure, entspricht; weitere Untersuchungen wurden aber nicht angestellt. Es war somit von Interesse, die Reaktion von COS mit Hydrazinhydrat einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Leitet man COS in eisgekühltes 98proz. Hydrazinhydrat, so erfolgt die Gasaufnahme nur solange, bis das Molverhältnis N₂H₄:COS = 3:2 unter Bildung des Dihydrazoniumsalzes der Hydrazin-N,N'-bisonothiocarbonsäure erreicht ist. Die Lösung nimmt dabei honigartige Konsistenz an, ein Auskristallisieren des entstandenen Salzes findet jedoch nicht statt. In kristallisierter Form ist es erhältlich, indem man einfach in eine verdünnte, eisgekühlte äthanolische Lösung von Hydrazinhydrat COS bis zur Sättigung einleitet. Zunächst fällt das schon von *Jensen*⁷ beschriebene hydrazinmonothiocarbonsäure Hydrazonium in ölicher Form (auch uns war es nicht möglich, eine Kristallisation dieser Verbindung zu erreichen) aus, das sich aber nach kurzzeitigem, intensivem Schütteln mit dem noch im Alkohol gelösten COS zu dem oben erwähnten Dihydrazoniumsalz der Hydrazin-N,N'-bisonathiocarbonsäure umsetzt, welches ebenfalls in Äthanol schwer löslich ist und als weißes Kristalliat ausfällt. Zwecks Darstellung des Natriumsalzes der Hydrazinmonothiocarbonsäure untersuchten wir die Reaktion von COS mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von NaOH bzw. Natriumäthylat. Es zeigte sich, daß um so reinere Produkte erhalten werden, je kleiner der Wassergehalt

³ *A. Ja. Jakubowitsch* und *W. A. Ginsburg*, J. obschtsch. Chim. [russ.] **28** (90), 1031 (1958).

⁴ *M. Busch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2518 (1894).

⁵ *G. D. Buckley* und *N. H. Ray*, Brit. Pat. 622955 (10. Mai 1949).

⁶ *P. Guha* und *S. De*, Quart. J. indian chem. Soc. **1**, 144, 145 (1924).
Zusatz bei der Korrektur: zur zit. Arbeit vgl. *A. W. Lutz*, J. org. Chem. **29**, 1174 (1964).

⁷ *K. A. Jensen*, Z. anorg. allgem. Chem. **221**, 15 (1934).

des Reaktionsmediums ist und je schlechter es die anfallende Verbindung löst, außerdem darf COS nur im Unterschuß zur Reaktion gebracht werden. Die drei genannten Bedingungen verhindern weitestgehend die Bildung des Dinatriumsalzes der Hydrazin-N,N'-bismonothiocarbonsäure, das als Hauptverunreinigung auf Grund der sehr leicht verlaufenden Reaktion von COS mit bereits vorliegendem hydrazinmonothiocarbonsaurem Na in beträchtlichen Mengen auftreten kann. Bei Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel in Gegenwart von Natriumäthylat an Stelle von Natronlauge ist ein mindestens 98proz. Na-Hydrazinmonothiocarbonat erhältlich. Eine nachfolgende Reinigung, etwa durch Umfällung aus wäßriger Lösung mittels Äthanol, ist wegen der in wäßriger Lösung sehr schnell eintretenden Zersetzung des Salzes nicht möglich. Als Zersetzungsprodukt läßt sich unter anderem das Dinatriumsalz der Hydrazin-N,N'-bismonothiocarbonsäure nachweisen, dessen Entstehung in diesem Zusammenhang nur durch Reaktion von hydrazinmonothiocarbonsaurem Na mit auf hydrolytischem Wege entstandenem COS erklärbar ist. Auf diese Weise lassen sich aus 20 g hydrazinmonothiocarbonsaurem Na durch 7maliges Umfällen ca. 5 g reines hydrazin-N,N'-bisthiocarbonsaures Na in Form des Pentahydrates isolieren.

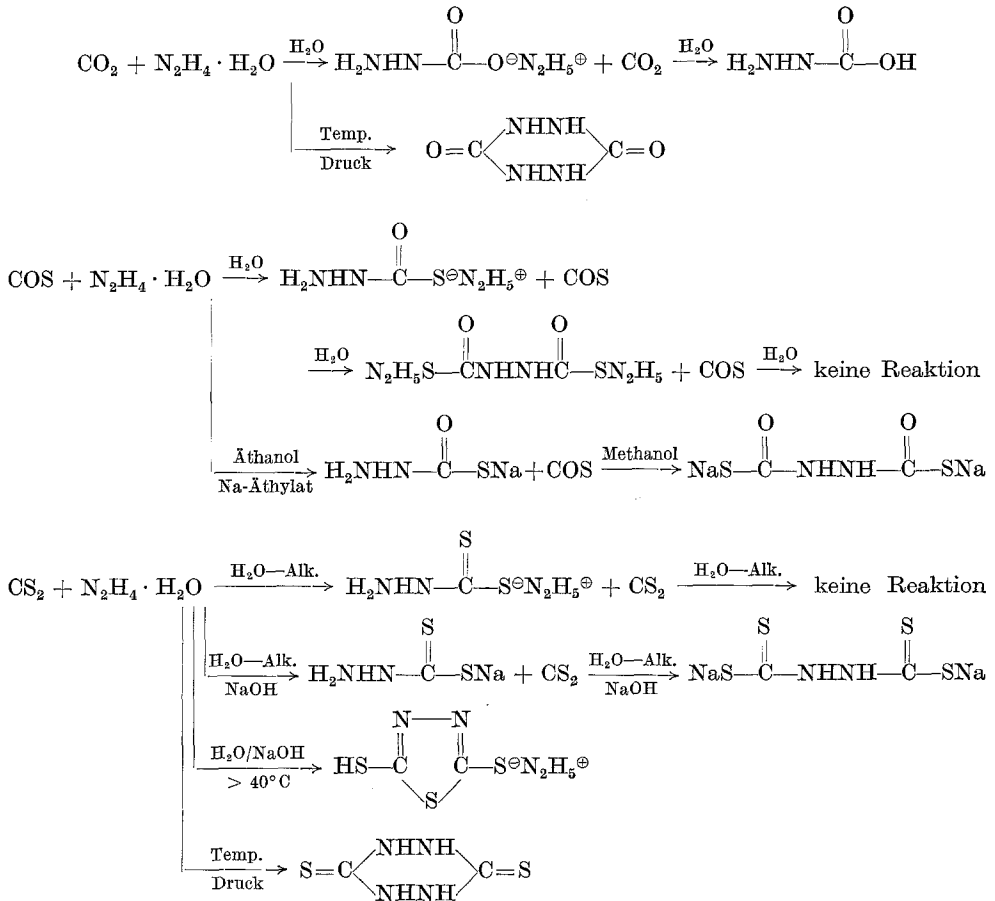
Die Darstellung des Dinatriumsalzes der Hydrazin-N,N'-bismonothiocarbonsäure erfolgt am besten durch Einleiten von COS im Überschuß in eine methanolische Lösung von Hydrazinhydrat und Natriumäthylat (s. Experimenteller Teil).

In wäßriger Lösung sind sämtliche dargestellten Salze instabil, auf Zusatz von Säuren erfolgt sofortige Zersetzung unter COS-Entwicklung.

Durch Umsetzung der dargestellten Natriumsalze mit aktiven Alkyl- und Arylhalogeniden erhielten wir in einfacher Weise S-Ester der Hydrazinmonothiocarbonsäure und der Hydrazin-N,N'-bismonothiocarbonsäure. Zum Beweis dafür, daß hierbei die S-Ester und nicht die O-Ester entstehen, sei einerseits die Mercaptanbildung bei der Hydrolyse der Ester und andererseits das Auftreten der C=O-Bande bei 1650—1670 cm^{-1} im IR-Spektrum sämtlicher Ester angeführt.

Nachfolgende Zusammenstellung der bereits bekannten Reaktionsarten von CO_2 , COS und CS_2 mit Hydrazinhydrat läßt deutlich ein ähnliches Verhalten von COS und CS_2 in dieser Hinsicht hervortreten. Interessant ist weiters der Vergleich der Reaktionsarten der drei Kohlenstoffverbindungen bei niedriger Temperatur und unter Verwendung wäßriger bzw. wäßrig-alkoholischer Lösungen von Hydrazinhydrat: es zeigt sich, daß nur im Falle des CO_2 (Molverh. $\text{N}_2\text{H}_4:\text{CO}_2 = 1:1$) die freie Hydrazincarbonsäure darstellbar ist, im Falle des COS die Reaktion noch bis zu einem Molverh. $\text{N}_2\text{H}_4:\text{COS} = 3:2$ unter Bildung des hydrazin-N,N'-bismonothiocarbonsaurem Hydrazoniums verläuft, bei CS_2 aber bereits nach Erreichung eines Molverh. $\text{N}_2\text{H}_4:\text{CS}_2 = 2:1$ unter Bildung

des hydrazindithiocarbonsauren Hydrazoniums stehen bleibt. Dieser Vergleich läßt somit eine erhöhte Reaktivität der C=S-Bindung im COS, verglichen mit der im CS₂, erkennen, da aus der Tatsache, daß bei der Umsetzung der Na-Salze der Hydrazinmonothiocarbonsäure oder der Hydrazin-N,N'-bismonothiocarbonsäure mit aktiven Alkyl- bzw. Arylhalogeniden ausschließlich die S-Ester entstehen, wohl auf eine Addition des N₂H₄ an die C=S-Bindung im COS geschlossen werden muß.



Experimenteller Teil

Verwendete Reagentien. Hydrazinhydrat, purum 98—100proz. der Fa. Fluka AG, Buchs. Die Herstellung und Reinigung von COS erfolgte nach Klason⁸ (Zersetzung einer gesättigten NH₄NCS-Lösung mit H₂SO₄).

⁸ P. Klason, J. prakt. Chem. [2] 36, 67 (1887).

Darstellung der Salze der Hydrazinmonothio- und der
Hydrazin-N,N'-bisonothiocarbonsäure

1. *Hydrazinmonothiocarbonsäures Na*

In eine eisgekühlte Lösung von 5 g Hydrazinhydrat und 7 g Na-Äthylat in 100 ml absol. Äthanol wird COS unter Rühren im Unterschuß eingeleitet. Das in Form eines weißen Kristallpulvers anfallende Produkt wird filtriert, mit Alkohol gewaschen und zur vollkommenen Entwässerung 1 Stde. im Vak. auf 100° C erhitzt. Die Verbindung ist leicht wasserlöslich, gut löslich in Methanol, schwer löslich in Äthanol und unlöslich in Benzol und Äther. Schmp. (Zers.) 170° C.

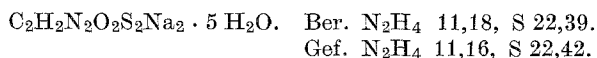


2. *Hydrazin-N,N'-bisonothiocarbonsäures Na*

In eine eisgekühlte Lösung von 2,5 g Hydrazinhydrat und 5,5 g Na-Methylat in Methanol wird unter Rühren bis zur neutralen Reaktion der Lösung COS eingeleitet. Überschüssiges COS wird hernach durch Luft-durchsaugen entfernt. Die Lösung wird nun auf ca. 30° C erwärmt und mit Äther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Durch nachfolgendes Abkühlen scheidet sich das Salz in kristalliner Form ab, weitere Behandlung wie unter 1. Ausb. ca. 80%. Die Verbindung ist ebenfalls leicht wasserlöslich, gut löslich in Methanol und schwer löslich in Äthanol. Zersetzungsp. 200° C.



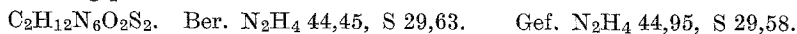
Versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Äthanol, so erhält man das in langen Nadeln kristallisierende Pentahydrat:



Beim Stehenlassen über P₂O₅ im Vak. wird das Kristallwasser nicht abgegeben, wohl aber beim Erhitzen auf 105° C. Mikroskopisch ist dabei ein teilweises Schmelzen und eine Opakisierung der zuerst durchsichtigen Kristalle zu bemerken.

3. *Hydrazin-N,N'-bisthiocarbonsäures Hydrazonium*

In eine eisgekühlte Lösung von 15 g Hydrazinhydrat in 200 ml Äthanol leitet man bis zur Sättigung COS ein. Hierauf wird die Mischung 2 Stdn. intensiv geschüttelt, wobei sich die Suspension in eine weiße Kristallmasse und eine klare Lösung trennt. Nach Filtration löst man die Kristallmasse in wenig hydrazinhaltigem Wasser und fällt mit Äthanol. Durch Animpfen und Abkühlen wird das zunächst ölig anfallende Produkt rasch zur Kristallisation gebracht, abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Vak. getrocknet. Zersetzungsp. 86° C.



Darstellung der S-Ester der Hydrazinmonothio- und der
Hydrazin-N,N'-bisonothiocarbonsäure

1. *Hydrazinmonothiocarbonsäure-S-methylester*

Eine Mischung von 10 g hydrazinmonothiocarbonsäurem Na und 14 g CH₃J in 50—100 ml Äthanol wird bis zum Entstehen einer klaren Lösung

geschüttelt, anschließend der Alkohol im Vak. abgezogen und der Rückstand einer Destillation (1—5 Torr) im Kugelrohr (Luftbadtemp. 120—130° C) unterworfen, wobei ein farbloses Öl überdestilliert, das in der Vorlage sofort kristallinisch erstarrt. Die Ausbeuten liegen unter 50%, da sich der Ester unter CH_3SH -Abspaltung während der Destillation zersetzt. Durch Umkristallisation aus CHCl_3 -Petroläther (3:1) erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 65° C.

Beim Einleiten von trockenem HCl -Gas in eine Lösung des Esters in Acetonitril fällt das *Ester-Chlorhydrat* in Form eines weißen Pulvers aus. Zersetzungsp. 175° C.



Mit Aceton reagiert der Ester unter Bildung des in Wasser schwer löslichen *Hydrazons*. Schmp. 138° C.



2. *Hydrazinmonothiocarbonsäure-S-äthylester*

Diese Verbindung stellt ein bei Zimmertemperatur stark nach $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ riechendes Öl dar, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und auf analoge Weise wie der Methylester unter Verwendung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ dargestellt wurde.

Das *Acetonhydrazon* des Äthylesters schmilzt bei 90° C.

3. *Hydrazinmonothiocarbonsäure-S-benzylester*

10 g hydrazinmonothiocarbonsaures Na, in 100 ml Äthanol suspendiert, werden mit 13 g Benzylchlorid versetzt und bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Zur Fällung des gebildeten Esters versetzt man die Lösung anschließend mit Wasser und kristallisiert das so erhaltene Produkt aus Benzol um. Schmp. 116° C.

Erhitzt man den Benzylester auf Temperaturen über 180° C, so erfolgt eine quantitative Abspaltung von Benzylmercaptan, wobei eine weiße, wasserlösliche aber nicht kristallisierbare Substanz, die ammoniakal. Ag-Lösung reduziert, zurückbleibt (anscheinend ein Polymerisationsprodukt des intermediär gebildeten $\text{H}_2\text{N}-\text{NCO}$). Schmp. 220—230° C.

4. *Hydrazin-N,N'-bismonothiocarbonsäure-S-dimethyl-, S-diäthyl- und S-dibenzylester*

Die drei genannten Verbindungen wurden durch Umsetzung von hydrazin- $\text{N,N}'$ -bismonothiocarbonsaurem Na mit CH_3J bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Benzylchlorid in äthanol. Lösung dargestellt. Anschließender Zusatz von Wasser zur Reaktionsmischung bewirkt in jedem der drei Fälle die Ausfällung des entsprechenden Esters. *Dimethylester*: Schmp. 174° C, *Diäthylester*: Schmp. 124° C, *Dibenzylester*: Schmp. 156° C.

Sämtliche Schmelzpunktsbestimmungen wurden mit einer *Kofler*-Apparatur durchgeführt.