

Abweichend vom angegebenen Formelschema läßt sich das 2,2-(2,2'-Biphenylyl)äthylendiazonium-Salz (2d) auch aus dem halogenfreien 9-Fluorenaldehyd-toluolsulfonylhydrazon synthetisieren. Hierbei wirkt das Antimonpentachlorid als Oxidationsmittel und als Komplexbildner.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Zers.-P. (°C)	Farbe	IR: asymm. -N≡N (cm <sup>-1</sup> )
(2a)	Cl	Cl	ab 116	farblos	2241 [a]
(2b) [b]	Br	Br	58	hellgelb	2238 [c]
(2c) [d]	Cl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	86–87	farblos	2240 [e]
(2d)	2,2'-Biphenylyl		95–96	tiefgrün	2218 [f]
(2e) [d]	Cl	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	112	gelb-braun	2200 [f]

[a] In Methylenchlorid.

[b] Nach der Elementaranalyse besteht das Anion zu 70% aus SbCl<sub>6</sub> und zu 30% aus SbCl<sub>5</sub>Br.

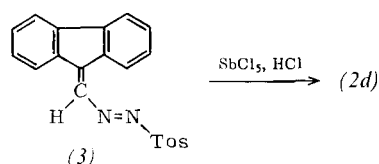
[c] In 1,2-Dichloräthan.

[d] Aufgrund des NMR-Spektrums liegt nur eine isomere Form vor.

[e] Fest in Nujol.

[f] In Nitrobenzol.

Die Bildung der Verbindungen (2a) bis (2e) erfolgt wahrscheinlich im Sinne der Chattaway-Reaktion<sup>[5]</sup> über eine Azosulfon-Zwischenstufe, an die sich die Ablösung des Toluolsulfinat-Restes anschließt. Weitere Varianten dieser Reaktionsfolge, die zu Acetylenen führen, sind von anderen Autoren<sup>[6–8]</sup> beschrieben worden. Das Sulfonylhydrazon (1d), Hal = Br des 9-Brom-9-formylfluorens spaltet schon bei seiner Herstellung in Äthanol Bromwasserstoff ab, und das isolierbare Sulfonylazofulven (3), Fp = 125 bis 126 °C, wird von der Lewis-Säure und Chlorwasserstoff fast quantitativ in (2d) umgewandelt.



Die thermisch beständigste Substanz (2a) besitzt entsprechend ihrer auffallend kurzwelligen N–N-Absorptionsbande die größte Reaktivität gegenüber „basischen“ Stoffen<sup>[9]</sup>. Mit Anisol setzt sich (2a) schon unterhalb Raumtemperatur mit 61% Ausbeute zur 2-Chlor-2-(p-anisyl)äthylendiazonium-Verbindung (2e) um. Bei den Reaktionen<sup>[9]</sup> des Diazonium-Ions von (2a) tritt offensichtlich die „Azokupplung“ zugunsten eines Angriffs am β-Kohlenstoffatom in den Hintergrund.

[\*] Dr. K. Bott  
Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls AG  
437 Marl

[1] K. Bott, Angew. Chem. 76, 992 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 804 (1964).

[2] J. P. Collman u. M. Yamada, J. org. Chemistry 28, 3017 (1963).

[3] K. Bott, Tetrahedron 22, 1251 (1966).

[4] Beispielsweise kristallisiert aus einer Lösung von 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd-tosylhydrazon und SnCl<sub>4</sub> in Methylenchlorid erst nach 1 bis 2 Tagen das (2c) entsprechende Salz in Form des Tetrachloro-toluolsulfinato-stannats aus.

[5] F. D. Chattaway u. R. Bennett, J. chem. Soc. (London) 1927, 2850.

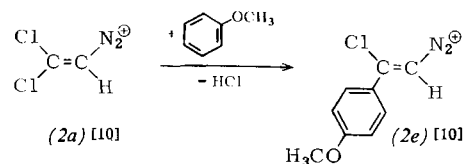
[6] A. Eschenmoser, D. Felix u. G. Ohloff, Helv. chim. Acta 50, 708 (1967).

[7] L. Caglioti, P. Grasselli, F. Morlacchi u. G. Rosini, Chem. and Ind. 1968, 25.

[8] P. Wieland, Helv. chim. Acta 53, 171 (1970).

[9] So wird (2a) spontan von Estern, Carbonsäureamiden, Carbonsäuren, Ketonen und Alkoholen zersetzt.

[10] Ohne Anion.



### 2-tert.-Butyl-2-chloräthylendiazonium-hexachloroantimonat (2c)

Man tropft eine Lösung von 6.74 g 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd-toluolsulfonylhydrazon (Fp = 91 °C) in 30 ml Methylenchlorid bei 20 °C zu einer Mischung von 13.5 g Antimonpentachlorid, 30 ml Methylenchlorid und 60 ml Tetrachlorkohlenstoff. Nach 18-stündigem Stehen bei 0 °C lassen sich 8.90 g (93%) rohes (2c) abfiltrieren, das durch Lösen in 1,2-Dichloräthan (200 ml) und Ausfällen mit Tetrachlorkohlenstoff (250 ml) gereinigt wird.

Eingegangen am 14. September 1970 [Z 291]

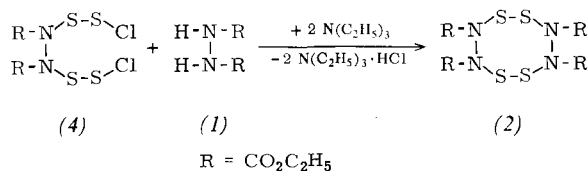
## Darstellung von Schwefel-Stickstoff-Ringen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen [\*\*] [1]

Von Herbert Lingmann und Karl-Heinz Linke [\*\*]

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, die als Sulfanderivate des Hydrazins angesehen werden können, waren bisher nicht bekannt. Bei der Reaktion von Hydrazin mit Schwefel entstehen nur Stickstoff und Schwefelwasserstoff<sup>[12]</sup>.

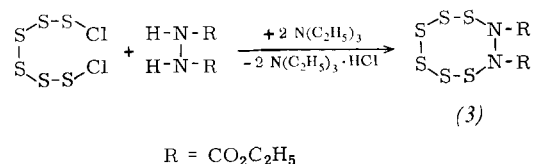
Durch Umsetzung des gegen Oxidation recht unempfindlichen Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylesters (1) mit Dichlordisulfan nach dem Verdünnungsprinzip und mit Triäthylamin als HCl-Acceptor erhielten wir neben polymeren Substanzen auch die beiden Ringverbindungen 1,2,5,6,3,4,7,8-Tetrathiatetraazacyclooctan-3,4,7,8-tetracarbonsäuretetraäthylester (2) und 1,2,3,4,5,6,7,8-Hexathiadiazacyclooctan-7,8-dicarbonsäure-diäthylester (3).

Die Darstellung von (2) mit 22% Ausbeute gelang durch Umsetzen von 1,2-Bis(chlordisulfonyl)hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (4) mit (1) und Triäthylamin:



Die Verbindung (4) entsteht beim Eintropfen von (1) und der erforderlichen Menge Triäthylamin, gelöst in Dioxan, in einen großen Überschuß von Dichlordisulfan. Es bleibt nach Filtrieren der Lösung und Abziehen von Dioxan und Dichlordisulfan als orangefarbenes Öl zurück.

Der Heterocyclus (3) entsteht mit 19% Ausbeute durch Umsetzung von Dichlorhexasulfan<sup>[13]</sup> mit (1) unter Zusatz von Triäthylamin:



Die Produkte (2) und (3) wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan an Kieselgel H isoliert<sup>[14]</sup> (R<sub>f</sub>-Werte 0.23 bzw. 0.62). Aus Hexan konnten beide Substanzen in Form farbloser Kristalle erhalten werden: (2) Fp = 110 °C; (3) Fp = 80 °C. Sie wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektren und Massenspektren charakterisiert. Die IR-Spektren von (2) und (3)

zeigen, daß in den Molekeln keine NH-Gruppen enthalten sind. Die Absorption der S—S-Bindung liegt bei  $475\text{ cm}^{-1}$ . Eine Bande bei  $1010\text{ cm}^{-1}$  kann der N—N-Bindung zugeordnet werden.

Das Massenspektrum von (2) zeigt neben der Molekelspitze wichtige Bruchstücke der Zusammensetzungen  $(\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_4\text{N}_2\text{H}$  und  $(\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_4\text{H}$ . Der Abbau von (3) im Massenspektrometer verläuft in den ersten Schritten nach dem gleichen Schema. Die größten Bruchstücke haben hier die Zusammensetzung  $\text{S}_6\text{N}_2\text{H}$  und  $\text{S}_6\text{H}$ . Die Erhaltung der N—N-Bindung, die im Massenspektrum an der gemeinsamen Abspaltung von zwei N-Atomen zu erkennen ist, konnte auch durch Abbaureaktionen sichergestellt werden. Bei der Entschwefelung von (2) und (3) mit Raney-Nickel entsteht (1).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.02 mol (1) werden zusammen mit 0.04 mol Triäthylamin in wasserfreiem Dioxan gelöst und auf 200 ml aufgefüllt. 0.02 mol  $\text{S}_n\text{Cl}_2$  ( $n = 2$  oder 6) oder (4) (Titration nach Böhme und Schneider<sup>[5]</sup>) werden mit wasserfreiem Äther auf 200 ml verdünnt. Man läßt die beiden Lösungen gleichzeitig innerhalb 4 Std. unter kräftigem Rühren in 1.5 Liter wasserfreien Äther tropfen. Die Lösung wird nach Beendigung der Reaktion filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Nach Aufnahme mit wenig Dichlormethan kann etwas (1) abfiltriert werden. Es wird chromatographisch aufgearbeitet.

Eingegangen am 23. September 1970 [Z 293]

[\*] Prof. Dr. K.-H. Linke, Dipl.-Chem. H. Lingmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Fehér danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

[1] 21. Mitteilung der Reihe der Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. — 20. Mitteilung: K.-H. Linke u. J. Göhausen, Chem. Ber., im Druck.

[2] F. Ephraim u. H. Piotrowski, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 386 (1911).

[3] F. Fehér, J. Goebell u. F. R. Minz, Z. anorg. allg. Chem. 342, 146 (1966).

[4] Für die Hilfe bei den chromatographischen Arbeiten danken wir Herrn Dipl.-Chem. W. Weskamp.

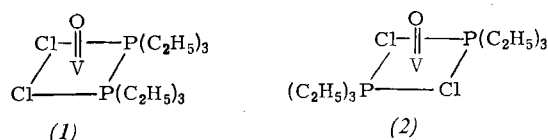
[5] H. Böhme u. E. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 483 (1943).

## ESR-Untersuchungen von Vanadyl-Phosphor-Komplexen<sup>[1]</sup>

Von Gisela Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

Das in Toluol unlösliche Vanadylchlorid kann durch überschüssiges Triäthylphosphin ( $\text{P/V} \geq 4$ ) in Lösung gebracht werden. Die Lösung zeigt das in Abb. 1a dargestellte ESR-Spektrum. Aus der Intensität des Signals kann abgeschätzt werden, daß alles eingesetzte Vanadium in der signalgebenden Form vorliegt. Das Signal ist charakteristisch für die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des V(IV) mit dem  $^{51}\text{V}$ -Kern (Kernspin  $I = 7/2$ ) und mit zwei gleichwertigen  $^{31}\text{P}$ -Kernen ( $I = 1/2$ ), wobei letztere die Triplett-Aufspaltung (1:2:1) der acht Vanadium-Linien bewirkt. Die ESR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 (Zeile 1) zusammengestellt. Sie sind mit Struktur (1) oder (2) vereinbar.

Mit Triäthylphosphit anstelle des Phosphins tritt ebenfalls Lösung des  $\text{VOCl}_2$  ein, das ESR-Spektrum zeigt aber überwiegend das Signal des  $\text{VOCl}_2$  (acht nicht aufgespaltene



Linien), überlagert von einem Dublett-Signal geringer Intensität (ein Phosphorkern,  $a_P \approx 110\text{ MHz}$ ). Bei Zugabe von Äthylaluminiumdichlorid ( $\text{Al/V} \geq 6$ ) entsteht jedoch momentan ein Triplett-Signal (Abb. 1b sowie Zeile 2 in Tab. 1). Vermutlich ist der Lewis-Säure-Charakter von

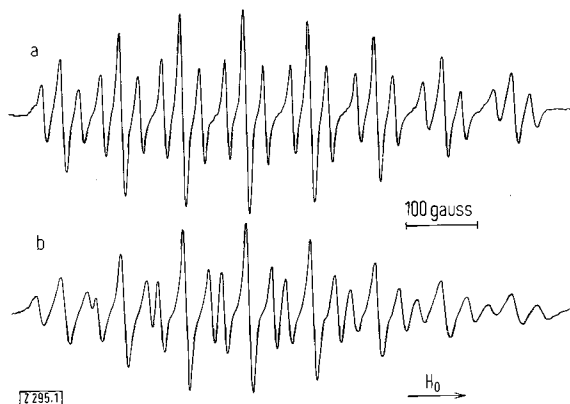


Abb. 1. ESR-Signale von Vanadyl-Phosphor-Komplexen in Toluol,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{VOCl}_2] = 7 \cdot 10^{-3}\text{ mol/Liter}$ .

a)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}] = 4 \cdot 10^{-2}\text{ mol/Liter}$ ;

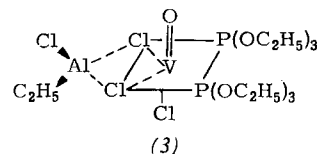
b)  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}] = 4 \cdot 10^{-2}\text{ mol/Liter}$ ;  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2] = 7 \cdot 10^{-2}\text{ mol/Liter}$ .

Tabelle 1. ESR-Daten der untersuchten Komplexe, korrigiert für Effekte 2. Ordnung. Lösungsmittel: Toluol.

Nr.	System	g-Wert	$a_V$ (MHz)	$a_P$ (MHz)
1	$\text{VOCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	$1.981 \pm 0.001$	$250 \pm 2$	$71 \pm 1$
2	$\text{VOCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2$	$1.980 \pm 0.001$	$254 \pm 2$	$100 \pm 1$
3	$\text{VO}(\text{acac})_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2$	$1.981 \pm 0.001$	$250 \pm 2$	$71 \pm 1$
4	$\text{VO}(\text{acac})_2/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2$	$1.981 \pm 0.001$	$252 \pm 2$	$101 \pm 1$
5	$\text{VOCl}_2$ [a]	$1.968 \pm 0.001$	$300 \pm 2$	—
6	$\text{VO}(\text{acac})_2$ [a]	$1.970 \pm 0.001$	$287 \pm 2$	—
7	System 4 + THF	$1.965 \pm 0.001$	$300 \pm 2$	—

[a] Gemessen in Tetrahydrofuran, zum Vergleich mit Nr. 7.

$\text{VOCl}_2$  zu gering, als daß mit der schwächeren Base  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$  eine vergleichbare EDA-Wechselwirkung zustande kommen könnte. Durch Komplexbildung des  $\text{VOCl}_2$  mit dem Äthylaluminium aber wird die Elektronendichte am Vanadium vermindert, sodaß sich nun eine ESR-wirksame Wechselwirkung V—P einstellen kann. Eine mögliche Formulierung, die der Gleichwertigkeit der beiden P-Kerne Rechnung trägt, wäre Struktur (3).



Vanadylacetylacetonat  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  liefert weder mit Phosphin, noch mit Phosphit ein ESR-Signal, das eine Wechselwirkung mit Phosphorkernen anzeigen würde. Vielmehr wird das unveränderte Acht-Linien-Signal des  $\text{VO}(\text{acac})_2$  beobachtet. Bei Zugabe von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2$  aber erscheinen auch hier nahezu momentan Triplett-Spektren, die mit Abb. 1a (für Äthylphosphin) und 1b (für Äthylphosphit) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen (siehe Tab. 1). Durch Tetrahydrofuran können diese Komplexe zersetzt werden. Das dann wieder auftretende Vanadyl-Signal ist aber nicht mehr das des  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , sondern eher dem des  $\text{VOCl}_2$  ähnlich (Zeile 7 in Tab. 1). Wir deuten diese Befunde dahingehend, daß die (acac)-Liganden gegen Cl-Liganden ausgetauscht und der oben erwähnte Brückenkomplex gebildet werden müssen, um die Elektronendichte am Vanadium auf das erforderliche Maß herabzusetzen. Diese Vorgänge verlaufen offenbar sehr rasch.

Vergleich der  $a_P$ -Werte in Tab. 1 zeigt, daß in den Phosphit-Komplexen das ungepaarte Elektron eine höhere Auf-