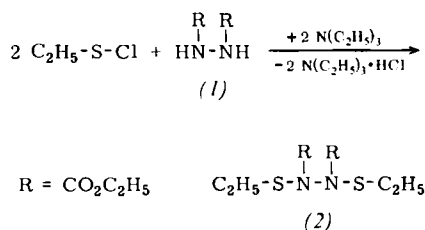


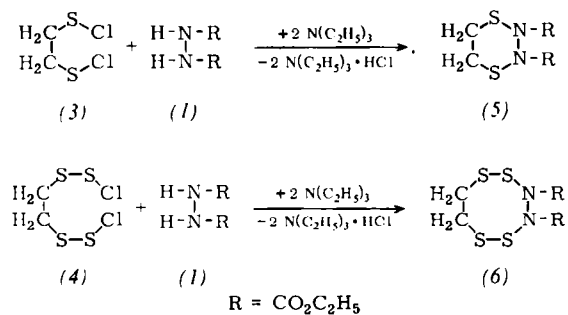
zung von Äthylschwefelchlorid mit Hydrazin-1,2-dicarbon-säure-diäthylester (1) unter Zusatz von Triäthylamin zu synthetisieren, lieferte stattdessen 1,2-Bis(äthansulfonyl)-hydrazin-1,2-dicarbon-säure-diäthylester (2), ein destillierbares Öl (Kp=54–56°C/0.01 Torr), das durch Analyse und IR-Spektrum identifiziert werden konnte.

Im Massenspektrum von (2) tritt die Molekelspitze (m/e=296) nicht auf, jedoch mit großer Intensität ein Bruchstück der halben Masse, das durch Spaltung der N—N-Bindung zu erklären ist. Wegen der offensichtlich bevorzugten Bildung von Disubstitutionsprodukten und wegen der zu erwartenden höheren Stabilität von Ringverbindungen^[3] setzten wir 1,2-Bis(chlorsulfonyl)äthan (3)^[4]



sowie 1,2-Bis(chloridisulfanyl)äthan (4)^[5] unter Zusatz von Triäthylamin mit (1) zu den Ringverbindungen 1,4,2,3-Dithiadiazacyclohexan-2,3-dicarbon-säure-diäthylester (5) bzw. 1,2,5,6,3,4-Tetrathiadiazacyclooctan-3,4-dicarbon-säure-diäthylester (6) um.

Die Bildung des sechsgliedrigen Ringes ist dabei so bevorzugt, daß sich bei seiner Darstellung die Anwendung des Verdünnungsprinzips erübrigt. Beide Verbindungen sind farblose kristalline Substanzen: (5), Fp=90°C (Zers.); (6), Fp=94–95°C. Sie wurden durch Elementaranalysen, IR- und Massenspektren sowie durch chemischen Abbau charakterisiert.



N—H-Schwingungen treten in den IR-Spektren nicht auf. Die N—N-Valenzschwingungen und bei Verbindung (6) auch die S—S-Valenzschwingung können dagegen nachgewiesen werden. Im Massenspektrometer zerfallen beide Verbindungen auf ähnliche Weise. Nach Abspaltung der Estergruppen werden beide Stickstoffatome gleichzeitig als N₂ abgegeben, woraus auf das Vorliegen von N—N-Bindungen geschlossen werden kann. Daß es sich bei diesen Heterocyclen um Hydrazin-Derivate handelt, wird auch durch chemische Abbaureaktionen bestätigt. Bei der Entschwefelung von (5) und (6) mit Raney-Nickel entsteht (1).

Arbeitsvorschriften:

Verbindung (5): Zu 17.6 g (0.1 mol) (1) und 5.1 g (0.05 mol) Triäthylamin in 500 ml trockenem Äther werden bei 0°C unter kräftigem Rühren 4.1 g (0.025 mol) (3), gelöst in 50 ml Äther, innerhalb 30 min getropft. Nach 3 Std. Rühren und

Abfiltrieren des Triäthylammoniumchlorids kristallisiert (5) beim Kühlen der Lösung aus. Es wird aus Äther umkristallisiert, Ausbeute 4.5 g (67%).

Verbindung (6): 4.4 g (0.025 mol) (1) werden zusammen mit 5.1 g (0.05 mol) Triäthylamin in 150 ml Dioxan gelöst. 5.7 g (0.025 mol) (4) werden mit 150 ml Äther verdünnt. Man läßt beide Lösungen gleichzeitig innerhalb 3 Std. unter kräftigem Rühren bei 0°C in 250 ml trockenen Äther tropfen. Die Lösung wird nach Beendigung der Reaktion filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt (6) wird durch präparative Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan an Kieselgel H isoliert (R_F-Wert 0.4), Ausbeute 1.0 g (12%).

Eingegangen am 18. Februar 1971 [Z 413]

[1] 24. Mitteilung zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. – 23. Mitteilung: K.-H. Linke, R. Taubert, K. Bister, W. Bornatsch u. B. J. Liem, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] O. Diels u. C. Wulff, Liebigs Ann. Chem. 437, 309 (1924).

[3] H. Lingmann u. K.-H. Linke, Angew. Chem. 82, 954 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 956 (1970).

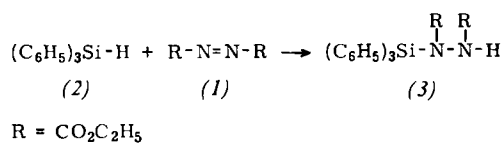
[4] W. H. Mueller u. M. Dines, J. Heterocycl. Chem. 6, 629 (1969).

[5] F. Fehér u. W. Becher, Z. Naturforsch. 20b, 1126 (1965).

Hydrosilylierung einer N=N-Doppelbindung^[**][1]

Von Karl-Heinz Linke und Hans Jürgen Göhausen^[*]

Während der Hydrosilylierung von Olefinen und Acetylenen große präparative Bedeutung zukommt^[2], ist eine entsprechende Reaktion mit einer Azoverbindung als ungesättigter Komponente bisher nicht bekannt. Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Additionsreaktionen des Azodicarbon-säure-diäthylesters (1)^[3] ist es gelungen, Triphenylsilan (2) mit der Si—H-Funktion an die N=N-Doppelbindung des Azoesters zu addieren unter Bildung von Triphenylsilylhydrazin-1,2-dicarbon-säure-diäthylester (3).



Die Umsetzung wurde entweder in siedendem Benzol oder im gleichen Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit UV-Licht^[4] durchgeführt. Bei Zusatz von Di-tert.-butylperoxid stieg die Ausbeute stark an (Tabelle 1). Offenbar verläuft die Addition nach einem radikalischen Mechanismus.

Verbindung (3) ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther löslich und kristallisiert in farb-

Tabelle 1. Ausbeuten an (3) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die Ausgangslösung war je 0.32 M an (1) und (2).

Reaktionsbedingungen	Reaktionsdauer	Ausb. (%)
siedendes Benzol ohne Peroxid	11 Tage	15.3
siedendes Benzol mit Peroxid	11 Tage	71.5
Bestrahlung ohne Peroxid	3.5 Std.	20.6
Bestrahlung mit Peroxid	3.5 Std.	77.0

[*] Prof. Dr. K.-H. Linke und Dipl.-Chem. H. J. Göhausen
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.

losen Nadeln, Fp = 117 bis 118 °C (Zers.). Sie wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und Massenspektrum charakterisiert.

Das IR-Spektrum zeigt die N—H-Valenzschwingung bei 3295 cm⁻¹, zwei C=O-Banden bei 1745 und 1700 cm⁻¹ sowie C—H-Valenzschwingungsbanden bei 3075, 3005 und 2980 cm⁻¹. Weitere starke Absorptionen treten bei den folgenden Wellenzahlen auf: 1515, 1430, 1372, 1310, 1240, 1112, 1050, 740, 705, 695, 530 und 505 cm⁻¹.

Das 70-eV-Massenspektrum von (3) weist neben der Molekelspitze bei m/e = 434 nur ein Bruchstück auf, in dem das Si—N—N-Gerüst erhalten geblieben ist: M⁺ - (C₆H₅ + H); m/e = 356. Daneben sind die Bruchstücke (C₆H₅)₃Si⁺ (m/e = 259) und N(CO₂C₂H₅)—NH—CO₂C₂H₅⁺ (m/e = 175) zu beobachten, deren weiterer Abbau ebenfalls zu verfolgen ist.

Eingegangen am 4. März 1971 [Z 387]

[1] 25. Mitteilung zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. - 24. Mitteilung: K.-H. Linke, R. Bimczok u. H. Lingmann, Angew. Chem. 83, 437 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 6 (1971).

[2] E. Y. Lukevits u. M. G. Voronkov: Organic Insertion Reactions of Group IV Elements. Consultants Bureau, New York 1966.

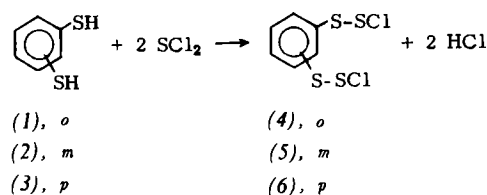
[3] K.-H. Linke u. H. J. Göhausen, Chem. Ber. 104, 301 (1971).

[4] Als Strahlenquelle diente ein Hg-Hochdruck-Quarz Brenner TQ 150 der Firma Hanau (150 Watt).

Synthese von Bis(chlordisulfanyl)benzolen und Hexathia[3.3]cyclophanen^[1]

Von Franz Fehér, Klaus Glinka und Franz Malcharek^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Bis(chlor-sulfanyl)benzolen^[2] und die Umsetzung des 1,2-Isomeren mit geminalen Dithiolen^[1]. Durch Reaktion der Benzoldithiole (1) bis (3) mit überschüssigem Dichlormonosulfan haben wir nun die drei isomeren Bis(chlordisulfanyl)-benzole (4) bis (6) erhalten.

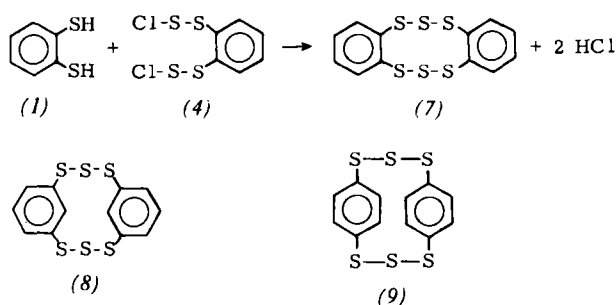


Wie die Bis(chlordisulfanyl)alkane^[3] fallen die Verbindungen (4) bis (6) als orangerote Öle an, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die Bis(chlordisulfanyl)benzole sind als Reinsubstanzen und in Lösung bei Raumtemperatur beständig. Von allen drei Isomeren konnten befriedigende NMR- und Massenspektren aufgenommen werden. Es gelang uns dagegen nicht, durch Umsetzung von (4) bis (6) mit Piperidin, Morpholin^[2] oder Aceton^[4] kristalline Derivate zu erhalten.

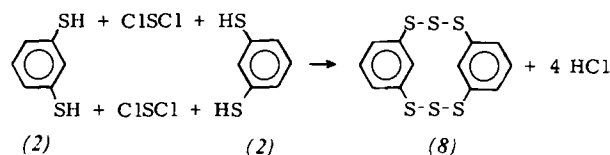
Nach dem Verdünnungsprinzip reagieren die Bis(chlordisulfanyl)benzole mit den entsprechenden Benzoldithiolen zu den Hexathia[3.3]cyclophanen. Aus (1) und (4) entsteht so das Hexathia[3.3]orthocyclophan (7).

Ebenfalls in Form von gelben Kristallen konnten wir Hexathia[3.3]metacyclophan (8) und Hexathia[3.3]para-

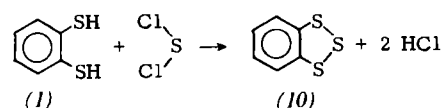
cyclophan (9) isolieren. Alle Versuche, gemischte Hexathia[3.3]cyclophane zu synthetisieren, führten zu nicht kristallisierenden Ölen, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind.



Die Verbindungen (8) und (9) sind mit nicht so guter Ausbeute auch durch Reaktion zwischen äquimolaren Mengen von (2) bzw. (3) und SCl₂ erhältlich.



Die entsprechende Reaktion von (1) mit SCl₂ ergab nicht das erwartete Produkt (7). Es ließ sich nur ein zähes Öl isolieren, das nach dem Massenspektrum ein Molekulargewicht von 172 aufweist^[5]. Wahrscheinlich ist Trithia[3]-orthocyclophan (10) das Umsetzungsprodukt.



Benzoldithiole:

Aus den drei isomeren Benzoldisulfonsäurechloriden sind (1) bis (3) durch Reduktion mit Zn/HCl erhältlich^[4, 6, 7]. Diese Reaktion gestaltet sich wesentlich einfacher, wenn roter Phosphor mit einer katalytischen Menge Jod in siedendem Eisessig als Reduktionsmittel eingesetzt wird^[8]. Benzol-1,2-dithiol (1) ist auf diesem für die Darstellung von Dithiolen noch nicht beschriebenen Weg nicht zugänglich; bei allen Versuchen konnte nur ein festes Polysulfid isoliert werden.

Bis(chlordisulfanyl)benzole:

0.005 M Lösungen von (1) bis (3) in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff werden bei -20 °C unter Rühren in 70 ml frisch destilliertes Dichlormonosulfan getropft. Die Zugabe ist nach 15 min beendet; danach läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt. Die Produkte (4) bis (6) verbleiben als klare, rote Öle mit praktisch quantitativer Ausbeute.

Hexathia[3.3]cyclophane:

Jeweils 0.005 M Lösungen von (4) bis (6) in 100 ml CCl₄ und von (1) bis (3) in 100 ml Diäthyläther werden aus zwei Dosiertrichtern während acht Stunden unter Rühren synchron in 1.6 Liter Äther getropft. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleiben (7) bis (9) als Rohprodukte.

[*] Prof. Dr. F. Fehér, Dr. K. Glinka, Dipl.-Chem. F. Malcharek
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47