

sp²-Hybridisierung am schwefelsubstituierten Stickstoff im 1,1-Heptasulfandiyl-hydrazin-2,2-dicarbonsäure-diäthylester^[1]

Von Karl-Heinz Linke, Dietmar Skupin, Johann Lex und Bernward Engelen^[*]

Durch Umsetzung von 1,1-Hydrazindicarbonsäurediäthylester mit Dichlordisulfan oder Dichlorheptasulfan gelang uns kürzlich die Synthese eines in 1,1-Stellung durch Schwefel substituierten Hydrazins, des 1,1-Heptasulfandiyl-hydrazin-2,2-dicarbonsäure-diäthylesters (I)^[2]. Für das Studium der Bindungsverhältnisse in Hydrazinen mit Substituenten mit freien d-Niveaus erschien uns die Röntgen-Strukturanalyse von (I), insbesondere hinsichtlich der Feststellung von (p→d)π-Bindungsanteilen bei den N—S-Bindungen, wichtig.

(I) kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten $a=8.85_7$, $b=31.99_2$, $c=11.61_5$ Å; $\beta=98.7^\circ$. Die nach der Schwebemethode bestimmte Dichte beträgt 1.60 g cm^{-3} entsprechend einer Zellbesetzung von acht Molekülen ($d_{\text{ber}}: 1.625\text{ g cm}^{-3}$). Die systematischen Auslöschungen der Reflexe und die Symmetrie der Reflexintensitäten führten zur Raumgruppe $P2_1/n$. Für die dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse wurden die Intensitäten von 2288 unabhängigen Reflexen photographisch nach dem Mehrfilmverfahren aus Präzessions-Aufnahmen bestimmt. Die Berechnung der Struktur erfolgte nach der Direktmethode mit dem Programmsystem X-RAY 70^[3] auf den Rechenanlagen IBM 360/75 und 370/165 im Zentralinstitut für Angewandte Mathematik der Kernforschungsanlage in Jülich. Die isotrope Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate für die Stickstoff-, Schwefel- sowie Kohlenstoffatome ergab den R-Wert 0.157; die Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle von (I). Die Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel dieser beiden unabhängig voneinander bestimmten Moleküle weisen im Bereich der Hydrazingruppe signifikante Unterschiede auf. Der schematischen Darstellung von (I) in Abbildung 1 sind die Bindungslängen und -winkel von Molekül I zu entnehmen. Die relativ hohen Standardabweichungen sind auf die begrenzte Genauigkeit der Ermittlung von Intensitäten aus Filmaufnahmen und auf die große Anzahl der zu bestimmenden Atomparameter in den beiden Molekülen zurückzuführen.

Der Schwefel-Stickstoff-Ring von (I) liegt in der Kronenform vor, die Estergruppen befinden sich in einer zu diesem Ring nahezu senkrechten Ebene. Das im Ring gebundene Stickstoffatom von Molekül I zeigt vollständige sp²-Hybridisierung, die durch Ausbildung dativer π-Bindungen vom Stickstoff zu den Schwefelatomen erklärt werden kann. Der Winkel zwischen den durch die Atome S1—N1—S7 und S1—N1—N2 definierten Ebenen wurde zu 179.9° bestimmt, wodurch eine planare Anordnung der Atome um das Ringstickstoffatom N1 nachgewiesen wird. In Übereinstimmung damit sind der N—N-Abstand und die beiden N—S-Bindungslängen gegenüber den bekannten Daten entsprechender Einfachbindungen von ca. 1.45 bzw. 1.76 Å signifikant verkürzt.

In Molekül II sind ebenfalls starke Doppelbindungsanteile zwischen dem Ringstickstoffatom und den Schwefelatomen

zu beobachten, es liegt jedoch keine vollständige sp²-Hybridisierung des Stickstoffs vor. Die Winkel S1—N1—S7, N2—N1—S1 und N2—N1—S7 in Molekül II wurden zu 121.1 ($\sigma=1.3$), 118.6 ($\sigma=1.5$) bzw. 115.5° ($\sigma=1.7^\circ$) bestimmt; der Winkel S1—N1—S7 / S1—N1

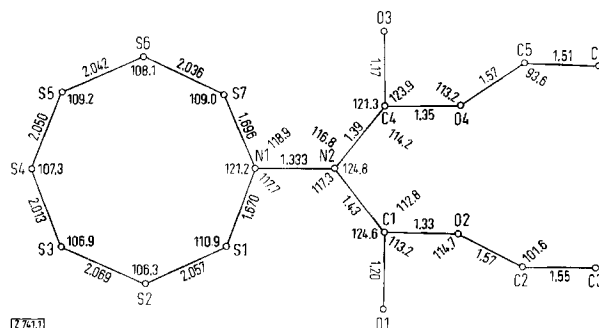


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) im 1,1-Heptasulfandiyl-hydrazin-2,2-dicarbonsäurediäthylester (Molekül I). Standardabweichung der Bindungslängen und -winkel: $\sigma_{\text{S-S}}$: 0.009 bis 0.012 Å; $\sigma_{\text{S-N}}$: 0.020 bis 0.022 Å; $\sigma_{\text{N-N}}$: 0.028 Å; $\sigma_{\text{N-C}}$: 0.03 Å; $\sigma_{\text{C-O}}$: 0.03 bis 0.04 Å; $\sigma_{\text{C-C}}$: 0.04 bis 0.06 Å; $\sigma_{\text{S-S-S}}$: 0.5° ; $\sigma_{\text{S-S-N}}$: 0.8 bis 0.9° ; $\sigma_{\text{S-N-S}}$: 1.3° ; $\sigma_{\text{S-N-N}}$: 1.5 bis 1.6° ; $\sigma_{\text{N-N-C}}$: 1.8 bis 2.2° ; $\sigma_{\text{N-C-O}}$: 1.9 bis 2.3° ; $\sigma_{\text{O-C-O}}$: 2.3 bis 2.5° ; $\sigma_{\text{C-O-C}}$: 1.9 bis 2.8° ; $\sigma_{\text{O-C-C}}$: 2.1 bis 3.3° .

—N2 beträgt hier 154.7° . Die beiden N—S-Abstände liegen bei 1.64 bzw. 1.70 Å, die N—N-Bindungslänge hat einen Wert von 1.42 Å.

Eine einfache Erklärung für die Unterschiede der beobachteten N—S- und N—N-Bindungslängen in den Molekülen I und II kann nicht gegeben werden. Die Berechnung der Kontaktabstände zeigt keine deutlichen intermolekularen Wechselwirkungen an, so daß diese Unterschiede auf Gitterkräfte zurückzuführen sein dürften, die möglicherweise eine günstigere Gesamtlage der beiden relativ großen und sperrigen Moleküle in der Elementarzelle bewirken. Im Bereich der Hydrazingruppe sind starke sterische Behinderungen festzustellen, worauf die geringe Ausbeute an (I) und die schlechte Kristallisierbarkeit dieser Verbindung zurückgehen dürften.

Eingegangen am 5. September, ergänzt am 14. November 1972
[Z 741]

[1] 37. Mitteilung zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 36. Mitteilung: K.-H. Linke, R. Taubert u. Th. Kruck, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[2] K.-H. Linke u. D. Skupin, Z. Naturforsch. 26b, 1371 (1971).

[3] Der Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung in München danken wir für die Bereitstellung einer modifizierten Version des Programmsystems X-RAY 70.

Alkylierung und Redoxverhalten eines Quadratsäureamidins^[**]

Von Siegfried Hünig und Hermann Pütter^[*]

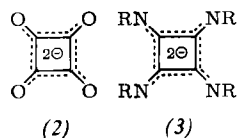
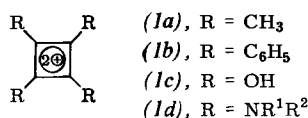
Cyclobuten-Dikationen (1a) und (1b) sind als 2π-Hückel-Aromaten bei tiefer Temperatur im stark sauren Medium sicher nachzuweisen^[1-3], jedoch nicht isolierbar.

[*] Prof. Dr. S. Hünig und Dr. H. Pütter
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[**] Diese Untersuchung wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Dechema und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG unterstützt.

[*] Prof. Dr. K.-H. Linke, Dr. D. Skupin, Dr. J. Lex und
Dipl.-Chem. B. Engelen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

Man sollte erwarten, daß durch die Donorwirkung von vier Aminogruppen [(1d)] das Dikation isolierbar wird. Hydroxygruppen [(1c)]^[3] reichen dazu nicht aus.



Als erster Vertreter vom Typ (1d) wurde kürzlich das Salz (4) beschrieben^[4], in dem allerdings die Protonenverteilung u. a. wegen seiner Schwerlöslichkeit unbewiesen blieb.

Es gelang nunmehr^[5], das grüne Tetramethyl-Derivat (5) [Fp = 262°C (Zers.)]^[6] darzustellen, dessen Struktur eindeutig aus dem NMR-Spektrum [$\delta(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}) = 3.2$ (s/12H), 6.5–7.1 ppm (m/8H)] folgt. (5) ist damit als Salz mit einem stabilen Cyclobuten-Dikation vom Typ (1d) anzusprechen. Sein Elektronenspektrum deckt sich fast mit dem von (4), so daß dessen Struktur ebenfalls gesichert ist^[7]. Analog zum strukturverwandten Dikation (9)^[8] ($E_1 = -0.39$ V; $E_2 = -0.74$ V, in DMF) nimmt (5) ein Elektron auf (bei -0.67 V^[9]). Im Gegensatz zu (9) läßt es sich jedoch bis -1.6 V, d. h. mit einem zusätzlichen

Energieaufwand von 20 kcal/mol, nicht weiterreduzieren – ein erneuter Hinweis auf die antiaromatische Destabilisierungsenergie^[10] im zu erwartenden Cyclobutadien-Derivat.

Die Synthese von (5) aus (8)_{Red} verläuft über (7), dessen Suspension in Äthylenchlorid durch Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (4 Std. unter Rückfluß) glatt alkyliert wird. Obwohl (4) zum Bisamidin (6) leicht reversibel deprotonierbar ist^[4], läßt es sich – auch in Gegenwart einer Hilfsbase – nicht zu (7) methylieren. Dieses entsteht jedoch aus dem Dianion (8)_{Red} mit Methyljodid^[11]. (8)_{Red} ist reversibel zweistufig zu (8)_{Ox}^[4] oxidierbar, wobei das thermodynamisch ungewöhnlich stabile (8)_{Sem} ($K_{\text{Sem}} = 2 \cdot 10^{15}$!) durchlaufen wird [(8)_{Red} → (8)_{Sem}, $E_2 = -1.47$ V, in DMF; (8)_{Sem} → (8)_{Ox}, $E_1 = -0.57$ V, in DMF]. (8)_{Sem} – braunrote Lösung von (6) + (8)_{Ox} in DMF/K-tert.-butanolat^[12] – zeigt ein voll aufgelöstes ESR-Spektrum, in dem nicht nur alle N-Atome, sondern auch alle H-Atome gleiche Kopplungskonstanten besitzen (Abb. 1).

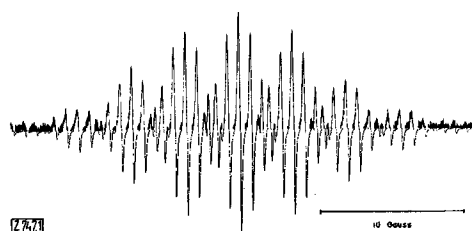
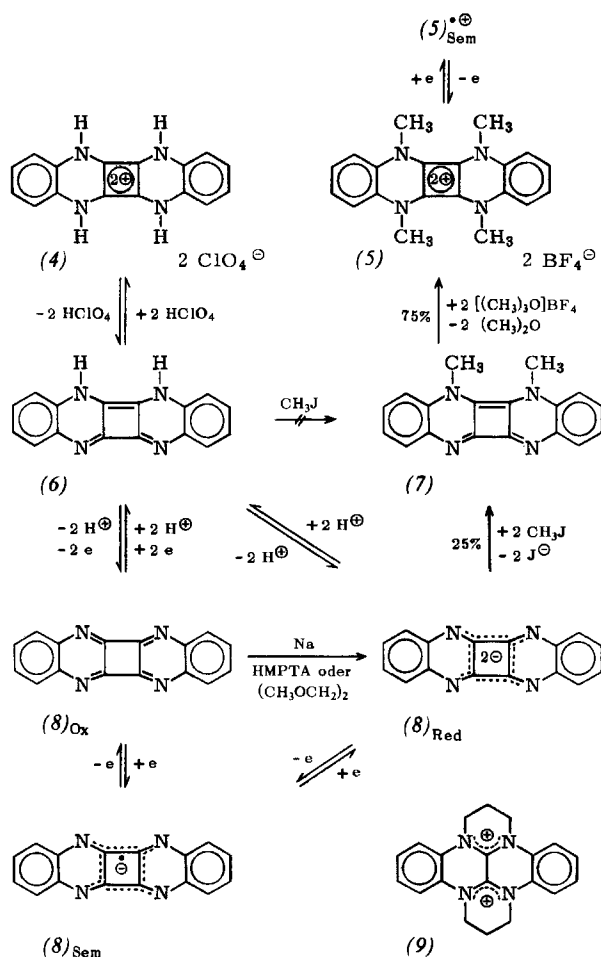


Abb. 1. Oben: ESR-Spektrum von (8)_{Sem} in DMF/K-tert.-butanolat; unten: Simuliertes Spektrum mit $a_H = 0.80$ und $a_N = 3.75$.



Das Quadratsäure-Dianion (2) ist als typischer Vertreter der Reihe $\text{C}_n\text{O}_n^{2-}$, der aromatischen „Oxokohlenstoffe“, bezeichnet worden^[13], die oxidierbar sind. Mit Stickstoff als Substituent ist die Reihe $\text{C}_n(\text{NR})_n^{2-}$ der aromatischen „Iminokohlenstoffe“^[14] zu erwarten^[15], in der als erster Vertreter (8)_{Red} existiert.

Bei der Oxidation von (2) wurde das Radikalanion $\text{C}_4\text{O}_4^{\bullet-}$ lediglich postuliert^[13], und das Cyclobutanetraon ist nur als Tetrahydrat bekannt^[13]. Bei den hier vorliegenden Iminokohlenstoffen (8) vom Typ $\text{C}_4(\text{NR})_4$ (3) sind jedoch alle drei Oxidationsstufen nachzuweisen.

Eingegangen am 3. November 1972 [Z 747]

- [1] G. A. Olah, J. M. Bollinger u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3667 (1969).
- [2] G. A. Olah u. G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1430 (1970); G. A. Olah, A. M. White u. D. H. O'Brien, Chem. Rev. 1970, 1950.
- [3] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4752 (1967).
- [4] S. Hünig u. H. Pütter, Angew. Chem. 84, 481 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 431 (1972).
- [5] Aus der Dissertation H. Pütter, Universität Würzburg 1972.
- [6] Elementaranalysen entsprechen den geforderten Werten.
- [7] λ_{max} [nm] (e) in HCOOH : (4): 629 (1300), 580 (1150), 412 (24400), 392 (28600), 342 (32000), 282 (29500), 273 (26400); (5): 644 (1930), 596 (1610), 425 (30300), 407 (33200), 343 (28900), 283 (32100), 274 (26200).
- [8] S. Hünig, D. Scheutzwow u. H. Schlaf, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- [9] Polarographie in Benzonnitril mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ als Leitsalz, Hg- oder Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl in Acetonitril.
- [10] R. Breslow, Pure Appl. Chem. 28, 3 (1971).
- [11] Vermutlich treten nebenher zwei Methylgruppen in den gleichen Chinoxalinring ein, so daß ein instabiles Cyclobutadien-Derivat entsteht. Vgl. (7) in [4].
- [12] Es ist noch nicht sicher, ob die ESR-Signale der violettbraunen Lösungen von (5) in DMF oder Ameisensäure/Zn der Spezies (5)_{Sem} zukommen.

[13] R. West u. J. Nin in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Academic Press, New York 1969.

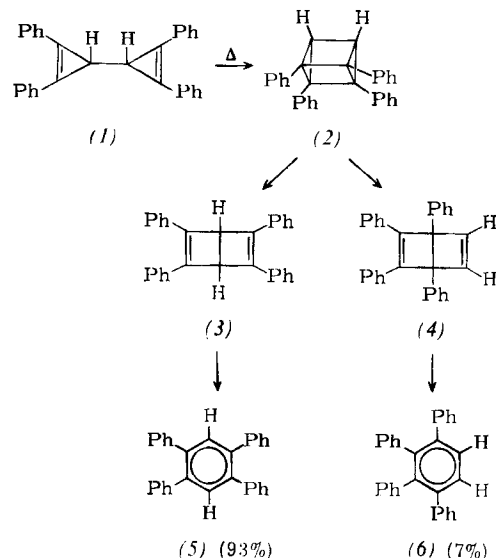
[14] Sterische Effekte von R können zu Einschränkungen führen.

[15] Für gemischte „Oxoiminokohlenstoffe“ gilt Entsprechendes. Vgl. [5].

Ein neues mechanistisches Konzept für die Bicyclopropenyl-Umlagerung^[1]

Von Robert Weiss und Steffen Andrae^[*]

Außer einer vielzitierten^[2,3] Untersuchung von Breslow^[4] (Schema 1) existieren bisher keine Arbeiten über den Verlauf der thermischen Isomerisierung von Bicyclopropenyl- (1) zu Benzol-Derivaten (5) und (6).



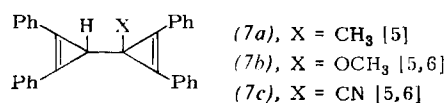
Schema 1.

Entstehung und/oder Art der hypothetischen Zwischenstufen (2)–(4) müssen jedoch aufgrund folgender Argumente in Zweifel gezogen werden:

1. Die Reaktion (1)→(2) ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten und zudem mit einer Zunahme an Spannungsenergie belastet.

2. Aufgrund von Erfahrungen in der Prismachemie^[2d] wäre bei der thermischen Isomerisierung von (2) eine Benzvalen-Zwischenstufe zu erwarten, welche u. a. Anlaß zur Bildung des *m*-Isomeren von (5) und (6) geben sollte.

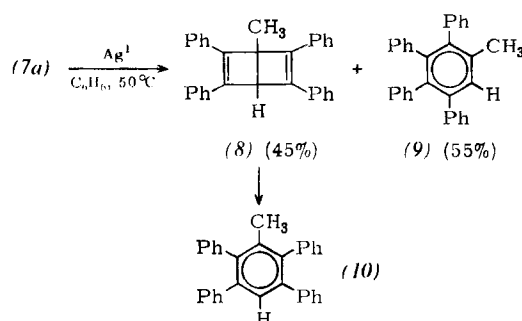
Diese Bedenken, sowie unsere Beobachtung, daß (3) aus (1) durch Ag^I-Katalyse zugänglich ist^[1], regten uns zu einer vertieften Untersuchung der Bicyclopropenyl-Umlagerung unter Einbeziehung der Ag^I-Katalyse an.



Die Einwirkung von äquimolaren Mengen AgClO₄ auf die Modellschubstanz (7a) bei 50°C in wasserfreiem C₆H₆ verläuft gemäß NMR-Analyse innerhalb von 2 Std. vollständig und ausschließlich zu (8) und (9).

[*] Dr. R. Weiss und Dipl.-Chem. St. Andrae
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

(9) (CH₃-Signal bei τ=7.79) konnte durch Umkristallisieren aus dem Reaktionsgemisch rein erhalten und durch Vergleich mit einem authentischen Präparat^[7] identifiziert werden.



Die Struktur von (8), welches nicht völlig frei von anhaftendem (9) zu erhalten war, ist durch folgende Daten gesichert:

1. Das UV-Spektrum (CHCl₃) zeigt mit λ_{max}=295 nm und log ε=4.33 die Charakteristika zweier im wesentlichen unabhängiger *cis*-Stilben-Chromophore^[1].

2. Im NMR-Spektrum weist (8) neben Aromatenprotonen ein CH₃-Signal bei τ=8.22 (s) sowie das Signal eines einzelnen Methinprotons bei τ=5.93 (s) auf. Insbesondere die Lage letzteren Signals ist charakteristisch für ein Dewar-Benzol dieses Strukturtyps^[1].

3. Schließlich konnte (8) in siedendem Toluol mit einer Halbwertszeit von 3 Std. zu 1-Methyl-2,3,5,6-Tetraphenylbenzol (10) aromatisiert werden [identisch mit unabhängig synthetisierter Substanz^[8]: Fp=269–270°C, NMR (CDCl₃): τ=8.04 (3H/s), 2.83 (10H/s), 2.81 (10H/s), 2.26 (1H/s)].

Die thermische Umlagerung von (7a) in siedendem (CH₂)₂Cl₂ – zur Vermeidung von Säurekatalyse wurde das Lösungsmittel zuvor über basischem Al₂O₃ chromatographiert – lieferte nach 4 Wochen als alleinige Endprodukte die Benzol-Derivate (9) (30%) und (10) (70%). Bemerkenswerterweise war dabei das Dewar-Benzol (8) als Zwischenstufe der Bildung von (10) eindeutig NMR-spektroskopisch nachweisbar [Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach 331 Std.: (7a): 57%, (8): 9%, (9): 13%; (10): 21%]. Der damit erstmals gelungene^[3] direkte Nachweis einer Dewarbenzol-Zwischenstufe bei der thermischen Bicyclopropenyl-Umlagerung ist der hohen Stabilität von (8) – verglichen mit derjenigen von (3)^[1] – zu verdanken.

Tabelle 1. Ergebnisse der thermischen und Ag^I-katalysierten Umlagerung von (1) und (7a) [9].

| Verb. | Umlagerung | <i>o</i> -Reihe [a] | <i>p</i> -Reihe [a] |
|-------|-----------------|---------------------|---------------------|
| (1) | Δ | 7% (6) [4] | 93% (5) [4] |
| (1) | Ag ⁺ | 5% (6) [b] | 95% (5) [b] |
| (7a) | Δ | 30% (9) | 70% (10) |
| (7a) | Ag ⁺ | 55% (9) | 45% (10) |

[a] Diese Bezeichnung bezieht sich auf die Stellung der Bicyclopropenyl-Brückenkopfschubstuenten im Umlagerungsprodukt (Benzol oder Dewar-Benzol).

[b] Wie wir jetzt fanden, entsteht auch (6) in geringen Mengen als Produkt der Ag^I-katalysierten Umlagerung von (1) [1]; St. Andrae, Diplomarbeit, Universität München 1972.