

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^[2]

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 (1)^[2]. Für das Studium der Bindungsverhältnisse in Hydrazinen mit Substituenten mit freien d-Niveaus erschien uns die Röntgen-Strukturanalyse von (1), insbesondere hinsichtlich der Feststellung von (p→d)π-Bindungsanteilen bei den N—S-Bindungen, wichtig.

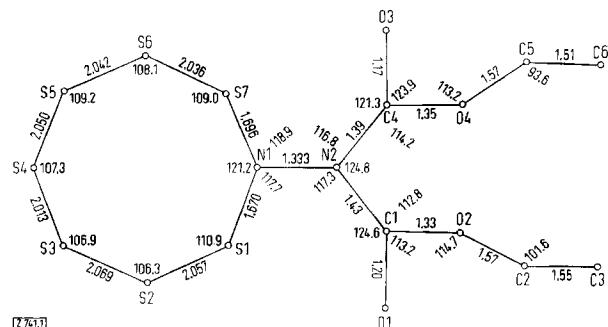
(1) kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten $a=8.85_7$, $b=31.99_2$, $c=11.61_5$ Å; $\beta=98.7^\circ$. Die nach der Schwebemethode bestimmte Dichte beträgt 1.60 g cm⁻³ entsprechend einer Zellbesetzung von acht Molekülen ($d_{ber.}=1.625$ g cm⁻³). Die systematischen Auslösungen der Reflexe und die Symmetrie der Reflexintensitäten führten zur Raumgruppe P2₁/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 (1). Die Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel dieser beiden unabhängig voneinander bestimmten Moleküle weisen im Bereich der Hydrazingruppe signifikante Unterschiede auf. Der schematischen Darstellung von (1) 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.

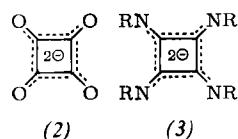
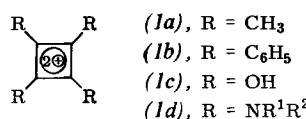
Der Schwefel-Stickstoff-Ring von (1) liegt in der Kronenform vor, die Estergruppen befinden sich in einer zu diesem Ring nahezu senkrechten Ebene. Das im Ring gebundene Stickstoffatom von Molekül I zeigt vollständige sp²-Hybridisierung, die durch Ausbildung dative π-Bindungen vom Stickstoff zu den Schwefelatomen 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 Schwefelato-

men 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° ($\sigma=1.7$) bestimmt; der Winkel S1—N1—S7 / S1—N1



Man sollte erwarten, daß durch die Donorwirkung von vier Aminogruppen [(1d)] das Dikation isolierbar wird. Hydroxygruppen [(1c)]^[13] 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 [δ (CF₃CO₂H) = 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] (E₁ = -0.39 V; E₂ = -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 Destabilisierungsgesnergie^[10] im zu erwartenden Cyclobutadien-Derivat.

Die Synthese von (5) aus (8)_{Red} verläuft über (7), dessen Suspension in Äthylenchlorid durch Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (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_{Sem} = 2 · 10¹⁵!) durchlaufen wird [(8)_{Red} → (8)_{Sem}, E₂ = -1.47 V, in DMF; (8)_{Sem} → (8)_{Ox}, E₁ = -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).

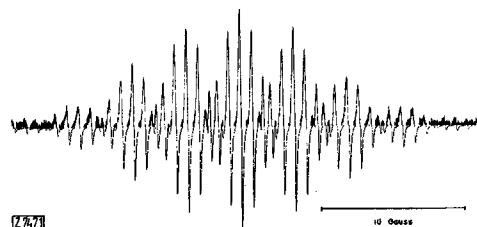
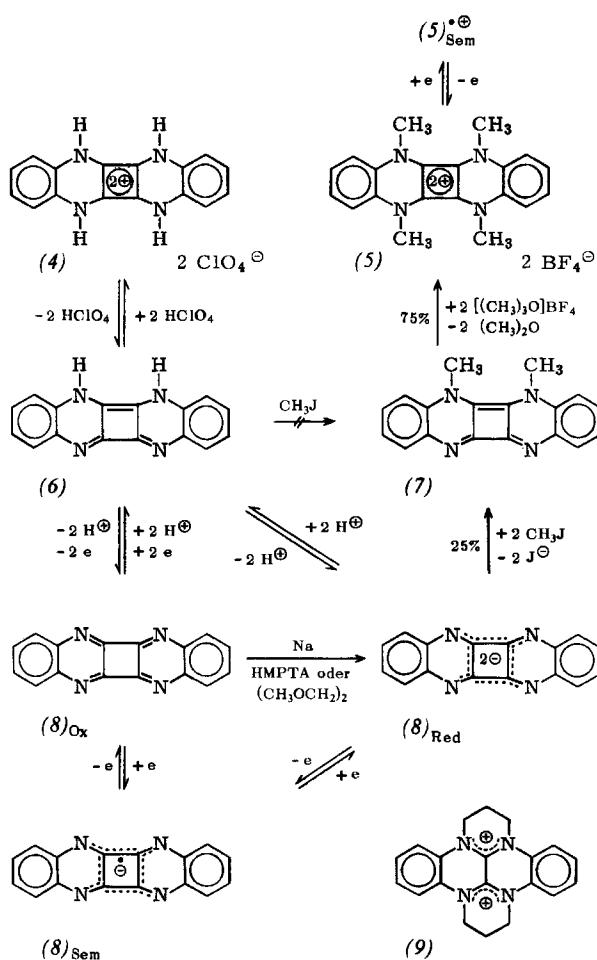


Abb. 1. Oben: ESR-Spektrum von (8)_{Sem} in DMF/K-tert.-butanolat; unten: Simuliertes Spektrum mit a_H = 0.80 und a_N = 3.75.



Das Quadratsäure-Dianion (2) ist als typischer Vertreter der Reihe C_nO_n²⁻, der aromatischen „Oxokohlenstoffe“, bezeichnet worden^[13], die oxidierbar sind. Mit Stickstoff als Substituent ist die Reihe C_n(NR)_n²⁻ der aromatischen „Iminokohlenstoffe“^[14] zu erwarten^[15], in der als erster Vertreter (8)_{Red} existiert.

Bei der Oxidation von (2) wurde das Radikal anion C₄O₄⁻ lediglich postuliert^[13], und das Cyclobutantetraon ist nur als Tetrahydronat bekannt^[13]. Bei den hier vorliegenden Iminokohlenstoffen (8) vom Typ C₄(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] (ε) 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. Scheutzw. u. H. Schlaf, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 [9] Polarographie in Benzonitril mit (C₂H₅)₄N⁺BF₄⁻ als Leitsalz, Hg- oder Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl in Acetonitril.
 [10] R. Breslow, Pure Appl. Chem. 28, 3 (1971).
 [11] Vermutlich treten nebeneinander 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 violettblauen 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.

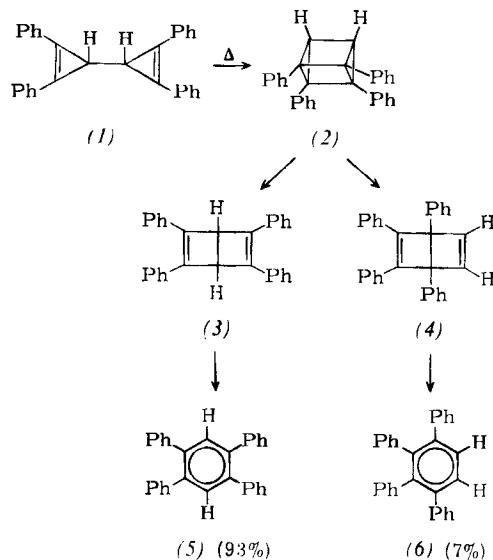
[14] Sterische Effekte von R können zu Einschränkungen führen.

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

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

Von Robert Weiss und Steffen Andrae^[a]

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



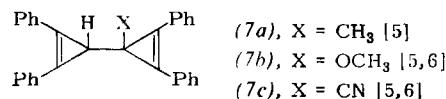
Schema 1.

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

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

2. Aufgrund von Erfahrungen in der Prismanchemie^[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.

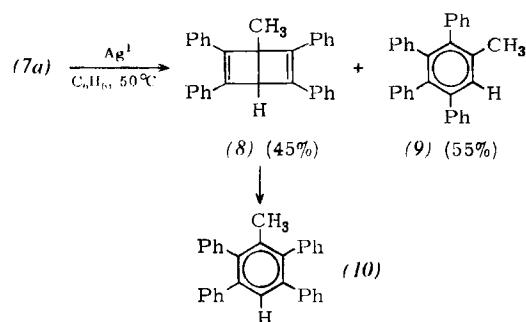
Diese Bedenken, sowie unsere Beobachtung, daß (3) aus (1) durch Ag^+ -Katalyse zugänglich ist^[11], regten uns zu einer vertieften Untersuchung der Bicycloprenyl-Umlagerung unter Einbeziehung der Ag^+ -Katalyse an.



Die Einwirkung von äquimolaren Mengen AgClO_4 auf die Modellsubstanz (7a) bei 50°C in wasserfreiem C_6H_6 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) (CH_3 -Signal bei $\tau = 7.79$) 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 (CHCl_3) zeigt mit $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$ und $\log \epsilon = 4.33$ die Charakteristika zweier im wesentlichen unabhängiger *cis*-Stilben-Chromophore^[11].

2. Im NMR-Spektrum weist (8) neben Aromatenprotonen ein CH_3 -Signal bei $\tau = 8.22$ (s) sowie das Signal eines einzelnen Methinprotons bei $\tau = 5.93$ (s) auf. Insbesondere die Lage letzteren Signals ist charakteristisch für ein Dewar-Benzol dieses Strukturtyps^[11].

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]: $\text{Fp} = 269\text{--}270^\circ\text{C}$, NMR (CDCl_3): $\tau = 8.04$ (3H/s), 2.83 (10H/s), 2.81 (10H/s), 2.26 (1H/s)].

Die *thermische* Umlagerung von (7a) in siedendem $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ – zur Vermeidung von Säurekatalyse wurde das Lösungsmittel zuvor über basischem Al_2O_3 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^[13] direkte Nachweis einer Dewarbenzol-Zwischenstufe bei der thermischen Bicycloprenyl-Umlagerung ist der hohen Stabilität von (8) – verglichen mit derjenigen von (3)^[11] – zu verdanken.

Tabelle 1. Ergebnisse der thermischen und Ag^+ -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 Bicycloprenyl-Brückenkopfsubstituenten im Umlagerungsprodukt (Benzol oder Dewar-Benzol).

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