

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 $a = 8.85\text{ Å}$, $b = 31.99\text{ Å}$, $c = 11.61\text{ Å}$; $\beta = 98.7^\circ$. 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 Auslösungen 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 (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° ($\sigma = 1.7^\circ$) bestimmt; der Winkel S1—N1—S7 / S1—N1

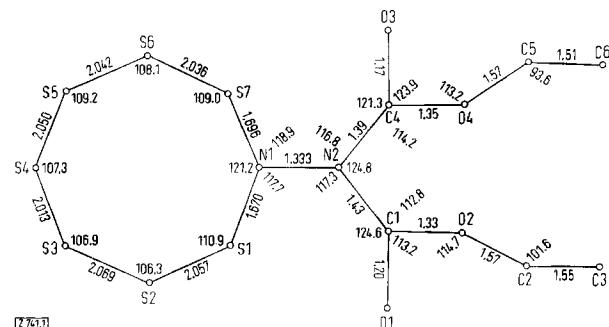


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) im 1,1-Heptasulfandiyl-hydrazin-2,2-dicarbonsäure-diäthylester (Molekül I). Standardabweichung der Bindungslängen und -winkel: $\sigma_{S-S} = 0.009$ bis 0.012 Å ; $\sigma_{S-N} = 0.020$ bis 0.022 Å ; $\sigma_{N-N} = 0.028 \text{ Å}$; $\sigma_{N-C} = 0.03 \text{ Å}$; $\sigma_{C-O} = 0.03$ bis 0.04 Å ; $\sigma_{C-C} = 0.04$ bis 0.06 Å ; $\sigma_{S-S-S} = 0.5^\circ$; $\sigma_{S-S-N} = 0.8$ bis 0.9° ; $\sigma_{S-N-S} = 1.3^\circ$; $\sigma_{S-N-N} = 1.5$ bis 1.6° ; $\sigma_{N-N-C} = 1.8$ bis 2.2° ; $\sigma_{N-C-O} = 1.9$ bis 2.3° ; $\sigma_{O-C-O} = 2.3$ bis 2.5° ; $\sigma_{C-O-C} = 1.9$ bis 2.8° ; $\sigma_{O-C-C} = 2.1$ 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 (1) und die schlechte Kristallisierbarkeit dieser Verbindung zurückzuführen 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 Hüning 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. Hüning 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, Zülpicher Straße 47