

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

104. Jahrg. Nr. 8

S. 2343—2650

*Karl-Heinz Linke, Hans Jürgen Göhausen, Herbert Lingmann und  
Dietmar Skupin*

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XXVI<sup>1)</sup>

## Darstellung von Derivaten der Dihydrazinosulfane

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 31. März 1971)



Durch Addition von Sulfanen an Azodicarbonsäure-diäthylester und durch Reaktion von Chlorsulfanen mit Hydrazindicarbonsäure-(1.2)-diäthylester wurden Derivate (**2**) der bisher unbekannten Dihydrazinosulfane dargestellt.

**Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, XXVI<sup>1)</sup>**

### Preparation of Derivatives of Dihydrazinosulfanes

Derivatives of dihydrazinosulfanes (**2**) were obtained by addition of sulfanes to diethyl azo-dicarboxylate and by reaction of chlorosulfanes with diethyl hydrazine-1.2-dicarboxylate.



Die den Diaminosulfanen analogen Dihydrazinosulfane waren bisher unbekannt. In Fortführung unserer Arbeiten über schwefelsubstituierte Hydazinderivate<sup>2,3)</sup> und über Additionsreaktionen an Azodicarbonsäure-diäthylester<sup>1,4)</sup> versuchten wir, Vertreter dieser Substanzklasse zu erhalten.

Zur Darstellung von Verbindungen der Struktur **1** haben wir zwei verschiedene Verfahren angewandt. Das erste besteht in der Addition eines Sulfans, H—S<sub>n</sub>—H, an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters und entspricht der von *Diels* und *Wulff*<sup>5)</sup> erstmals durchgeföhrten Addition von Mercaptanen an den Azoester:

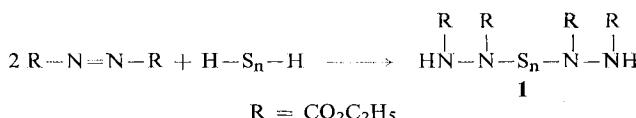
<sup>1)</sup> XXV. Mitteil.: *K.-H. Linke* und *H. J. Göhausen*, Angew. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> *H. Lingmann* und *K.-H. Linke*, Angew. Chem. **82**, 954 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 956 (1970).

<sup>3)</sup> *K.-H. Linke*, *R. Bimczok* und *H. Lingmann*, Angew. Chem., im Druck.

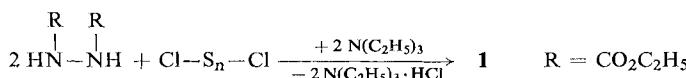
<sup>4)</sup> *K.-H. Linke* und *H. J. Göhausen*, Chem. Ber. **104**, 301 (1971).

<sup>5)</sup> *O. Diels* und *C. Wulff*, Liebigs Ann. Chem. **437**, 309 (1924).



Dabei werden die beiden SH-Gruppen des Sulfans an jeweils ein Molekül Azoester addiert.

Die zweite Möglichkeit, die gleichen Produkte zu erhalten, besteht in der Umsetzung von Chlorsulfanen,  $\text{Cl}-\text{S}_n-\text{Cl}$ , mit Hydrazindicarbonsäure-diäthylester unter Zusatz eines Amins als HCl-Acceptor:

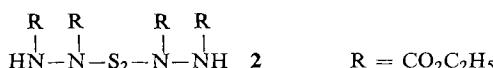


Bei diesem Verfahren mußte jedoch mit größeren Schwierigkeiten gerechnet werden, da der zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs erforderliche Basezusatz die Schwefelkette angreifen kann, und die dadurch entstehenden Verbindungen unterschiedlicher Kettenlänge wegen der großen Ähnlichkeit besonders der höheren Homologen sicherlich nur sehr schwer zu trennen sind.

Obwohl in der Literatur berichtet wird, daß der Azodicarbonsäure-diäthylester Schwefelwasserstoff oxydieren kann<sup>6)</sup>, versuchten wir unter verschiedenen Reaktionsbedingungen eine Addition von  $\text{H}_2\text{S}$  an den Azoester zu erreichen. Nach dem Zusammengießen der beiden Komponenten in benzolischer Lösung konnte auch nach mehreren Stunden noch keine Reaktion festgestellt werden. Bei der Umsetzung von flüssigem Schwefelwasserstoff mit Azodicarbonsäure-diäthylester bei Raumtemperatur im Autoklaven wird der Azoester reduziert. Nach Ablassen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs fanden wir nur Schwefel und Hydrazoester.

Auch durch Umsetzung von  $\text{SCl}_2$  mit Hydrazindicarbonsäure-(1.2)-diäthylester bei Zusatz von Triäthylamin konnte das gesuchte Derivat des Dihydrazinomonosulfans nicht dargestellt werden. Es entstand ein Produktgemisch, in dem durch dünnenschichtchromatographische Analyse Umsetzungsprodukte des Dichloridisulfans mit Hydrazoester gefunden wurden. Wir versuchten auch, das im Gemisch möglicherweise vorhandene Dihydrazinomonosulfanderivat durch Umsetzung mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{S}_3\text{Cl}_2$  unter Zusatz von Triäthylamin in eine vermutlich leichter zu isolierende Ringverbindung zu überführen, hatten dabei jedoch ebenfalls keinen Erfolg. Wir nehmen daher an, daß das Carbonsäureesterderivat des Dihydrazinomonosulfans aus vermutlich sterischen Gründen sehr instabil ist.

Durch Eintropfen der stöchiometrischen Menge Disulfan,  $\text{H}_2\text{S}_2$ <sup>7)</sup>, in eine Lösung von Azodicarbonsäure-diäthylester in Dichlormethan konnte  $N,N',N'',N'''$ -Tetrakis(äthoxycarbonyl)-dihydrazinodisulfan (**2**) mit 90% Ausbeute dargestellt werden:



6) R. Stollé, J. Mampel, J. Holzapfel und K. C. Leverkus, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 273 (1912).

7) F. Fehér und M. Baudler, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 170 (1947).

In einer Ausbeute von 36% gelang die Isolierung von **2**, wenn zu einer Suspension von Hydrazindicarbonsäure-(1.2)-diäthylester in wenig Äther nach Zusatz der entsprechenden Menge Triäthylamin langsam unter Röhren Dichlordisulfan,  $S_2Cl_2$ , getropft wurde. Daneben wurden vor allem Hydrazoester und Schwefel gefunden, aber auch Polymere und Schwefel-Stickstoff-Ringe mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen, die wir schon früher beschrieben haben<sup>2)</sup>. Ein Versuch, durch gleichzeitigen Zusatz des Triäthylamins mit dem Chlorsulfan die Basekonzentration klein zu halten und auf diese Weise die Menge der Nebenprodukte zu erniedrigen, hatte keinen Erfolg. Bei diesem Verfahren war die Ausbeute an **2** sogar verringert.

Das nach den beiden genannten Methoden dargestellte farblose, kristalline Produkt **2**, das in allen gängigen organischen Lösungsmitteln bis auf Petroläther löslich ist, wurde durch Analyse, IR-Spektrum und Massenspektrum charakterisiert. Im Massenspektrum treten neben dem Molekülpark bei der Massenzahl 414 und den Peaks einiger Bruchstücke auch die Molekülparks von 1.2.3.4.5.6-Hexathia-7.8-diaza-cyclooctan-dicarbonsäure-(7.8)-diäthylester (*m/e* 366) und 1.2.5.6-Tetrathia-3.4.7.8-tetraaza-cyclooctan-tetracarbonsäure-(3.4.7.8)-tetraäthylester (*m/e* 476) in relativ großer Intensität auf. Beide Verbindungen hatten wir bereits früher durch Umsetzung von Chlorsulfanen mit Hydrazindicarbonsäure-(1.2)-diäthylester dargestellt<sup>2)</sup>. Nach dünnenschichtchromatographischer Analyse entstehen beide Produkte in kleinen Mengen, wenn **2** längere Zeit auf Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes erwärmt wird, so daß für das Auftreten im Massenspektrum die zur Verdampfung der Substanz nötige Erwärmung im Massenspektrometer (100–120°) verantwortlich sein dürfte.

Die Addition eines Sulfans an Azodicarbonsäure-diäthylester wurde auch noch mit Trisulfan und Tetrasulfan versucht. Dabei kam es jedoch nicht wie bei **2** zu einer glatten Addition, sondern zur Bildung einer großen Menge von Nebenprodukten, vor allem von Hydrazoester und Schwefel. Chromatographisch konnten im Bereich der Dihydrazinosulfane zwei Fraktionen isoliert werden. Die eine wurde als das Dihydrazinodisulfanderivat **2** erkannt. Die andere Fraktion ist offensichtlich ein Gemisch der entsprechenden Verbindungen mit längeren Schwefelketten. Aus dieser Fraktion konnten nach dünnenschichtchromatographischer Trennung keine kristallinen Produkte erhalten werden. Das IR-Spektrum des isolierten Öls stimmt nahezu mit dem IR-Spektrum von **2** überein, so daß alle Strukturelemente dieser Verbindung auch in dem gewonnenen Öl vorhanden sein müssen. Nach längerem Stehenlassen werden geringe Mengen Schwefel in dieser Fraktion gefunden, was ebenfalls als Hinweis auf das Vorliegen von Verbindungen mit längeren Schwefelketten angesehen werden muß.

Die Erklärung für die geringe Ausbeute und die große Menge der Nebenprodukte bei der Addition der höheren Sulfane an Azodicarbonsäure-diäthylester kann darin gesehen werden, daß bei dieser Reaktion ein Angriff des Azoesters an der Schwefelkette des Sulfans erfolgt. Während bei der Reaktion von  $H_2S_2$  mit dem Azoester nur Schwefelatome angegriffen werden können, die ein Wasserstoffatom tragen und damit an die Doppelbindung des Azoesters addieren können, ist bei Einsatz der höheren Sulfane auch ein Angriff an den mittleren Schwefelatomen möglich, was zur Bildung von Nebenprodukten führen kann.

Herrn Prof. Dr. F. Fehér danken wir für die Bereitstellung von Disulfan und Trisulfan sowie für die stete Förderung unserer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät IR 10 der Firma Beckman aufgenommen, Massenspektren mit dem Gerät CH 4 der Firma Varian MAT.

Die C,H,N-Analysen wurden im Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt. Schwefel wurde nach Aufschluß in der Wurzschnitt-Bombe als Bariumsulfat bestimmt.

Disulfan<sup>7)</sup>, Trisulfan<sup>8)</sup> und Tetrasulfan<sup>9)</sup> wurden nach den in der Literatur angegebenen Verfahren dargestellt.

### *N.N'.N''-Tetrakis(äthoxycarbonyl)-dihydrazinodisulfan (2)*

a) Aus Disulfan<sup>7)</sup> und Azodicarbonsäure-diäthylester: 10.5 g (60 mMol) Ester wurden in 150 ccm Dichlormethan gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren wurden in 3 Stdn. 2.0 g (30 mMol) Disulfan zugetropft. Dann wurde 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, anschließend das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt zur Entfernung von Azoester und Schwefel mit Hexan extrahiert. Der Rückstand wurde aus Äther umkristallisiert. Schmp. 119°, Ausb. 11.2 g (90%).

b) Aus  $S_2Cl_2$  und Hydrazindicarbonsäure-diäthylester: Eine Suspension von 7.2 g (41 mMol) des Diäthylesters in 200 ccm Äther wurde mit 4.0 g (40 mMol) Triäthylamin versetzt. Zu dieser Mischung wurden langsam unter Rühren 2.7 g (20 mMol) Dichlordisulfan, verdünnt mit wenig Äther, getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid und überschüssigem Hydrazoester abfiltriert, die Lösung eingeengt und das Produkt durch fraktionierte Kristallisation gereinigt. Ausb. 3.0 g (36%).

$C_{12}H_{22}N_4O_8S_2$  (414.5) Ber. C 34.78 H 5.35 N 13.52 S 15.47  
Gef. C 34.96 H 5.34 N 13.51 S 15.10  
Mol.-Gew. 414 (massenspektrometr.)

IR (KBr; st = stark, m = mittel, s = schwach): 3300 m, 3000 s, 2980 s, 2930 s, 2900 s, 1760 st, 1742 st, 1735 st, 1728 st, 1510 m, 1475 s, 1450 s, 1370 m, 1310 m, 1290 m, 1240 st, 1225 st, 1210 st, 1060 m, 1032 s, 1015 s, 750 m, 550 m, 485/cm s.

Umsetzung von Trisulfan und Tetrasulfan mit Azoester: Zur Lösung von 3.5 g (20 mMol) Azodicarbonsäure-diäthylester in 150 ccm Dichlormethan wurden bei Raumtemp. langsam 10 mMol des Sulfans, verdünnt mit wenig Dichlormethan, getropft. Nach Entfärbung der Reaktionsmischung wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand dünnenschicht-chromatographisch (Adsorbens: Kieselgel H; Laufmittel: Dichlormethan mit 10% Diäthyläther) aufgearbeitet. In beiden Fällen wurde beim  $R_F$ -Wert 0.4 (2:  $R_F$  0.35) eine Substanz festgestellt, die nach der Isolierung als ein schwach gelbes Öl anfiel. Kristalline Produkte konnten aus dem Öl nicht gewonnen werden. Das IR-Spektrum unterscheidet sich kaum von dem des Dihydrazinodisulfans 2.

<sup>8)</sup> F. Fehér und M. Baudler, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 251 (1947).

<sup>9)</sup> F. Fehér und W. Kruse, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 302 (1957).