

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XXXVIII¹⁾

Zur Synthese schwefelsubstituierter Hydrazinderivate durch Hydrosulfurierung einer N=N-Doppelbindung

Karl-Heinz Linke*, Wilfried Brandt und Hans Jürgen Göhausen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Straße 47

Eingegangen am 28. September 1972

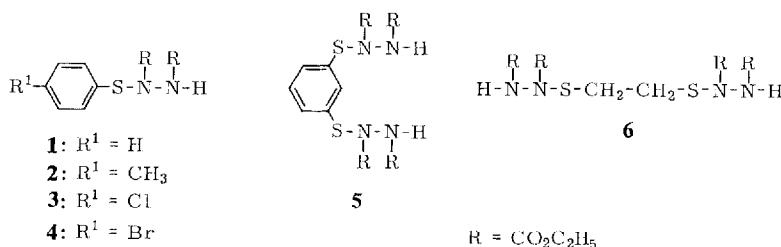
Durch Addition der S—H-Funktionen von Thiophenol, *p*-Methylthiophenol, *p*-Chlorthiophenol, *p*-Bromthiophenol, *m*-Benzoldithiol und Äthan-1,2-dithiol an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters konnten die schwefelsubstituierten Hydrazinderivate **1**–**6** als farblose kristalline Verbindungen dargestellt werden. Sie wurden durch IR-, NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen charakterisiert.

Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, XXXVIII¹⁾

On the Synthesis of Sulfur-substituted Derivatives of Hydrazine by Hydrosulfuration of a N=N Double Bond

Addition of the S—H-functions of thiophenol, *p*-methylthiophenol, *p*-chlorothiophenol, *p*-bromothiophenol, *m*-benzenedithiol, and 1,2-ethanedithiol to the N=N double bond of diethyl azodicarboxylate afforded the sulfur-substituted derivatives of hydrazine **1**–**6**, which were obtained as colourless crystalline compounds. They were identified by i.r., n.m.r., and mass spectroscopic investigations.

Durch Umsetzung von Äthanthiol mit Azodicarbonsäure-diäthylester konnten *Diels* und *Wulff* 1-Äthylthiohydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester²⁾ erhalten. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von Sulfanderivaten des Hydrazins³⁾ und in Ergänzung unserer Arbeiten über die Addition von Verbindungen mit X—H-Gruppen (X = S, N, Si, Ge) an N=N-Doppelbindungen⁴⁾ gelang es uns, auch einige aromatische Thiole (Thiophenol, *p*-Methylthiophenol, *p*-Chlorthiophenol, *p*-Bromthiophenol) sowie ein aromatisches und ein aliphatisches Dithiol (*m*-Benzoldithiol bzw. Äthan-1,2-dithiol) mit der S—H-Funktion an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters unter Bildung der schwefelsubstituierten Hydrazinderivate **1**–**6** zu addieren:



¹⁾ XXXVII. Mitteil.: K.-H. Linke, D. Skupin, J. Lex und B. Engelen, Angew. Chem., im Druck.

²⁾ O. Diels und C. Wulff, Liebigs Ann. Chem. **437**, 309 (1924).

³⁾ K.-H. Linke und D. Skupin, Z. Naturforsch. **26b**, 1371 (1971).

⁴⁾ K.-H. Linke, H. J. Göhausen und G. Wrobel, Chem. Ber. **105**, 1780 (1972).

Darstellung und Eigenschaften

Zur Lösung des entsprechenden Thiols in Äther wurde bei 0° eine verdünnte Lösung der stöchiometrischen Menge Azodicarbonsäure-diäthylester getropft. Durch die langsame Zugabe des Azodicarbonsäure-diäthylesters wird ein Überschuß an Azoester, der auch als Oxidationsmittel fungieren kann, im Reaktionsgemisch vermieden und die als Konkurrenzreaktion ebenfalls zu beobachtende Redoxreaktion gegenüber der erwünschten Additionsreaktion zurückgedrängt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben durchweg gelbe viskose Öle zurück, die außer den Additionsprodukten noch unterschiedliche Mengen an Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester enthielten. Diese Verunreinigungen ließen sich im allgemeinen durch Digerieren der Substanzen mit Äther entfernen, wobei sich die Additionsprodukte bevorzugt herauslösten. Weiteres Umkristallisieren aus Methylenchlorid unter Zusatz von Petroläther führte nur dann zu kristallinen, reinen Produkten, wenn beim Stehenlassen der Lösungen an der Luft das leichter flüchtige Methylenchlorid langsam verdunstete.

Unsere Versuche, ein Selenol (X = Se) an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters zu addieren, führten dagegen nicht zum Erfolg, da bei der entsprechenden Umsetzung stets nur eine Redoxreaktion zu beobachten war, wobei der Azoester als Oxidationsmittel auftrat und bei der Reaktion zum Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester reduziert wurde.

Alle angeführten Additionsverbindungen konnten als farblose kristalline Substanzen isoliert werden, die bei Raumtemperatur auch über einen längeren Zeitraum keine Zersetzung zeigten. Bis auf Substanz 5 sind sie in den gängigen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich. 5 ist außerdem noch schwer löslich in Äther, Äthanol, Benzol und kaltem Tetrachlorkohlenstoff.

Spektren und Struktur

Die Konstitution der Verbindungen 1—6 konnte durch Elementaranalysen sowie durch IR-, NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen gesichert werden.

Tab. 1 enthält die zugeordneten IR-Absorptionen. Während die IR-Spektren der Substanzen 1—5 weitgehende Ähnlichkeit aufweisen, zeigt das IR-Spektrum von 6 zum Teil andere Banden, die auf den aliphatischen Charakter der Dithiolkomponente zurückzuführen sind. Die IR-Spektren sämtlicher Additionsprodukte zeigen die N—H-Valenzschwingung im Bereich von 3350 bis 3270 cm^{-1} , die für die Amidfunktion charakteristische Bande bei etwa 1500 cm^{-1} und eine Aufspaltung der C=O-Valenzschwingung in zwei Banden. Die zuletzt genannte Erscheinung beruht auf der unterschiedlichen Substitution der den Carbonylfunktionen benachbarten Stickstoffatome. Das Fehlen der S—H-Valenzschwingung darf ebenfalls als Beweis für die Bildung des S—N—N—H-Gerüsts als gemeinsames Strukturelement dieser Verbindungen angesehen werden.

Die NMR-Spektren sind eine weitere Bestätigung für die angeführte Konstitution der Additionsprodukte. Der Tab. 2 sind die Lage und Aufspaltung der Signale und die Protonenverhältnisse der Substanzen 1—4 und 6 zu entnehmen. Sie stimmen in allen Fällen mit den für die angenommenen Strukturen zu erwartenden Werten überein. Die Ester-Methylenprotonen und Ester-Methylprotonen sind infolge unter-

Tab. 1. IR-Absorptionsbanden der Hydrazinderivate **1**–**6**
(cm⁻¹; KBr-Preßlinge; st = stark, m = mittel, s = schwach)

Zuordnung	1	2	3	4	5	6
νN—H	3340 st	3350 st 3270 st	3280 st	3280 st	3270 m	3300 st
νC—H aromat.	3070 s	3055 s	3060 s	3060 s	3020 s	
νC—H	2990 st	2980 st	2990 st	2990 m	2985 m	2990 st
νC—H	2945 s	2930 m	2940 m	2950 m	2970 s	2940 m
νC—H	2915 s	2910 m	2910 m	2920 s	2940 s	2920 m
νC—H		2870 m	2880 s	2880 s	2910 s	2880 s
νC=O		1745 st	1735 st	1745 st	1750 st	1745 st
νC=O		1725 st	1715 st	1690 st	1690 st	1712 st
aromat. Gerüstschwing.	1580 st	1595 s	1570 st	1570 m	1570 m	
CNH Amidbande	1500 st	1510 st	1510 st	1510 st	1520 st	1515 st
δ—O—CH ₂ —	1485 st	1485 st	1475 st	1470 m	1475 m	1480 m
δ _{as} CH ₃	1470 st	1460 st	1445 m	1440 s	1452 m	1465 m
δCH ₂ —S—						1410 st
aromat. Gerüstschwing.	1440 m	450 st	1400 m	400 m		
—O—CH ₂ —Wagging-Schwing.	1390 m	390 st	1380 st	380 st	1390 m	1395 m
δ _s CH ₃	1370 st	365 st	1390 m		1370 m	1375 st
νC—O	1300 st	300 st	1320 st	315 st	1310 m	1310 st
νC—O	1235 st	230 st	1235 st	235 st	1250 st	1210 st
—CH ₂ —S—Wagging-Schwing.						1235 st
νC—N	1205 st	1200 st	1210 st	1210 st		1220 st
νAr—S	1090 m	1090 st	1090 st	1090 m	1095 m	
νAr—Hal.			1075 st	1075 st		
δ _{as} O—CH ₂ —C	1050 st	1060 st	1050 st	1045 st	1050 m	1050 st
νN—N	1015 m	1010 m	1020 st	1010 st	1010 m	1002 st
aromat. C—H out-of-plane-Schwing.	755 st	805 st	825 st	810 st	855 s	
CH ₂ -Rocking-Schwing.						760 st

Tab. 2. NMR-Spektren der Hydrazinderivate **1**–**4** und **6**
(60 MHz; CDCl₃-Lösung; τ-Werte; TMS als innerer Standard)

Protonen	1	2	3	4	6
aromatisch	Multiplett 2.40–2.80	AB-System 2.72	AA'BB'-System 2.62	AA'BB'-System 2.55	
CO—O—CH ₂ —CH ₃	2 Triplets 8.67, 8.75	2 Triplets 8.67, 8.75	2 Triplets 8.68, 8.75	2 Triplets 8.72, 8.77	Triplet ^{b)} 8.68
CO—O—CH ₂ —CH ₃	2 Quadruplets 5.72, 5.82	2 Quadruplets 5.72, 5.82	2 Quadruplets 5.72, 5.82	2 Quadruplets 5.72, 5.82	Quadruplett ^{b)} 5.72
CH ₃ —C ₆ H ₄ —		Singulett 7.62			
NH	a)	a)	Singulett 2.45	Singulett 2.40	Singulett 2.17
—S—CH ₂ —CH ₂ —S—					Singulett 6.68
Verhältnis	6:6:4	5:6:4:3	4:6:4:1	4:6:4:1	12:8:2:4

^{a)} Das Signal des Amidprotons wird durch die Signale der aromatischen Protonen überlagert.^{b)} Die bei **1**–**4** zu beobachtende deutliche Aufspaltung ist hier nur als Schulter bemerkbar.

schiedlicher chemischer Umgebung der beiden Äthoxycarbonylgruppen in zwei sich überlagernde Quadrupletts bzw. Triplets aufgespalten. Die Integration im aromatischen Bereich umfaßt bei den Verbindungen **1** und **2** ein Amidproton und die aromatischen Protonen. Die Protonenverhältnisse der Substanzen **1**–**4** zeigen, daß eine direkte Bindung des Stickstoffs an den Schwefel erfolgte und keine Kernsubstitution vorliegt.

Ein weitgehend übereinstimmendes Bild findet man bei den Massenspektren der Produkte **1**–**4**. Aus Tab. 3 geht hervor, daß diese Substanzen praktisch nach dem gleichen Schema zerfallen. **5** zeigt auf Grund des komplizierten Aufbaus eine größere Anzahl von Bruchstücken. Der Molekülpeak besitzt in den genannten Fällen eine recht hohe relative Intensität. Die große Intensität der Bruchstücke $R-C_6H_4-SH$ darf als Kriterium für die Schwäche der N–S-Bindung angesehen werden. Völlig anders verhält sich das Additionsprodukt **6**. Die relative Intensität des Molekülpeaks (m/e 442) beträgt nur 1.6 %. Bemerkenswert hoch ist hier die Intensität des Massenpeaks bei m/e 266 (100.0 %), der dem sechsgliedrigen Heterocyclo 1,4-Dithia-2,3-diazacyclohexan-2,3-dicarbonsäure-diäthylester zuzuordnen ist. Diese Ringverbindung, die hier als Zersetzungsprodukt auftritt, konnten wir bereits früher als sehr stabile Verbindung auf präparativem Wege erhalten⁵⁾. Die geringe Intensität des Molekülpeaks von **6** sowie die hohen Intensitäten der Bruchstücke mit den Massenzahlen 176 ($C_2H_5O_2C-NH-NH-CO_2C_2H_5$; relat. Intens. = 70.5 %) und 90 ($S=CH-CH=S$; relat. Intens. = 66.8 %) legen den Zerfall des Additionsproduktes **6** in den genannten Sechsring bzw. Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester und $S=CH-CH=S$ nahe und dürfen somit als erneuter Hinweis auf die Schwäche der N–S-Bindung in derartigen schwefelsubstituierten Hydrazinderivaten gelten.

Tab. 3. Massenspektren der Hydazinderivate **1**–**4**

Bruchstück	m/e (% rel. Intens.)			
	1 ($R = H$) 70 eV	2 ($R = CH_3$) 70 eV	3 ($R = Cl$) 20 eV	4 ($R = Br$) 20 eV
Molekülpeak M^+	284 (68.0)	298 (100.0)	318 (100.0)	364 (38.4)
$M^+ - (CO_2C_2H_5)$	211 (12.7)	225 (19.4)	245 (36.8)	289 (12.8)
$R-C_6H_4-S-NH_2^+$	139 (7.3)	153 (11.5)	173 (29.0)	
$R-C_6H_4-S-NH-NH_2^+$				218 (69.0)
$R-C_6H_4-SH^+$	110 (100.0)	124 (80.0)	144 (63.3)	189 (100.0)
$R-C_6H_4-S^+$	109 (29.7)	123 (51.0)	143 (81.7)	188 (25.0)
$C_2H_5O_2C-NH-NH_2^+$		104 (11.5)	104 (9.0)	
$C_2H_5O_2C-N-NH_2^+$	103 (6.7)	103 (10.8)	103 (46.3)	103 (61.0)
$-C_6H_4-R^+$	77 (51.5)	91 (65.0)		155 (14.0)
$C_6H_4^+$		76 (23.0)	76 (33.2)	76 (54.3)
$O=C-NH-NH_2^+$	59 (7.3)	59 (9.3)	59 (26.3)	59 (49.0)

Herrn Dr. K. Glinka und Herrn Dipl.-Chem. E. Küster danken wir für die Anfertigung der Massen- bzw. NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

⁵⁾ K.-H. Linke, R. Bimczok und H. Lingmann, Angew. Chem. **83**, 437 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 407 (1971).

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte: Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer Perkin Elmer 125, die Massenspektren mit dem Gerät CH 4 der Firma Varian MAT und die NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrometer Varian A-60-D aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium *Dornis* und *Kolbe*, Mülheim a. d. R., ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

I-(Phenylthio)hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (**1**): Zu einer Lösung von 4.4 g (40 mmol) frisch destilliertem Thiophenol in 20 ml absol. Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 7.0 g (40 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester in 20 ml des gleichen Lösungsmittels langsam getropft. Das orange gefärbte Reaktionsgemisch wurde mehrere Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein ölig viskoses, gelb gefärbtes Produkt, das durch längeres Digerieren mit absol. Petroläther (40–60°) fest wurde. Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther lieferte farblose Kristalle. Schmp. 68–70°. Ausb. 10.2 g (90.0%).

$C_{12}H_{16}N_2O_4S$ (284.3) Ber. C 50.70 H 5.67 N 9.85 S 11.28
Gef. C 50.66 H 5.60 N 9.90 S 11.22
Mol.-Masse 284 (massenspektrometr.)

I-(p-Methylphenylthio)hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (**2**): 5.0 g (40 mmol) *p*-Methylthiophenol wurden mit 7.0 g (40 mmol) des Azoesters wie oben beschrieben umgesetzt. Auch das Reaktionsgemisch wurde auf die gleiche Weise aufgearbeitet. Ausb. 10.0 g (83.9%). Farblose Kristalle; Schmp. 58–60°.

$C_{13}H_{18}N_2O_4S$ (298.3) Ber. C 52.34 H 6.08 N 9.49 S 10.75
Gef. C 52.30 H 6.11 N 9.43 S 10.78
Mol.-Masse 298 (massenspektrometr.)

I-(p-Chlorphenylthio)hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (**3**): Bei der Umsetzung von 4.3 g (30 mmol) *p*-Chlorthiophenol mit 5.2 g (30 mmol) des Azodicarbonsäure-diäthylesters erhielten wir nach der oben beschriebenen Methode das Additionsprodukt als farblose scherenförmige Kristalle. Schmp. 65–67° (aus Methylenchlorid/Petroläther). Ausb. 8.45 g (88.6%).

$C_{12}H_{15}ClN_2O_4S$ (318.8) Ber. C 45.21 H 4.74 Cl 11.12 N 8.79 S 10.06
Gef. C 45.48 H 4.75 Cl 11.58 N 9.20 S 9.95
Mol.-Masse 318 (massenspektrometr.)

I-(p-Bromphenylthio)hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (**4**): Die Reaktion von 3.8 g (20 mmol) *p*-Bromthiophenol mit 3.5 g (20 mmol) des Azoesters ergab unter gleichen Bedingungen wie oben **4** als farblose büschelförmig angeordnete Kristalle. Schmp. 77–79° (aus Methylenchlorid/Petroläther). Ausb. 4.2 g (57.8%).

Bei dieser Umsetzung wurden 16% des eingesetzten Azoesters zum Hydrazoester reduziert. Außerdem entstanden geringe Mengen Bis(*p*-bromphenyl)-disulfid. Diese Nebenreaktion ist auf die bekannte Oxidationswirkung des Azodicarbonsäure-diäthylesters zurückzuführen.

$C_{12}H_{15}BrN_2O_4S$ (363.2) Ber. C 39.68 H 4.16 Br 22.00 N 7.71 S 8.83
Gef. C 40.60 H 4.40 Br 23.00 N 8.10 S 8.35
Mol.-Masse 364 (massenspektrometr.)

*I,I'-(*m*-Phenylendithio)bis(hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester)* (**5**): 2.8 g (20 mmol) *m*-Benzoldithiol wurden unter gleichen Bedingungen wie oben beschrieben mit 7.0 g (40 mmol)

Azodicarbonsäure-diäthylester umgesetzt. Innerhalb von 24 h hatte sich das Reaktionsgemisch entfärbt und 2.4 g des farblosen Additionsproduktes waren ausgefallen. Beim Einengen des Filtrats i. Vak. blieb ein rotgelbes Öl zurück. Nach einigen Tagen im Eisschrank erstarrte dieses zu einer Festsubstanz, die nach Digerieren mit wenig Äther weitere 1.7 g **5** lieferte. Der braune Extrakt wurde verworfen. Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther ergab farblose kristalline Stäbchen. Schmp. 112–114°. Ausb. 4.1 g (41.7%).

$C_{18}H_{26}N_4O_8S_2$ (490.4) Ber. C 44.05 H 5.34 N 11.42 S 13.07
Gef. C 44.70 H 5.13 N 11.52 S 13.55
Mol.-Masse 490 (massenspektrometr.)

*1,1'-(Äthylendithio)bis(hydrizin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester) (**6**):* 2.8 g (30 mmol) Äthan-1,2-dithiol wurden in bekannter Weise mit 10.4 g (60 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung blieb in diesem Falle 6 Tage bei Raumtemp. stehen und wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Äthers verblieb ein ölig viskoses Produkt, verunreinigt mit relativ viel Hydrazoester. Durch Digerieren mit Äther wurde das Additionsprodukt aus dem Gemisch herausgelöst. Der größte Teil des Lösungsmittels wurde i. Vak. abgezogen und die zurückgebliebene Lösung mit Petroläther versetzt. Nach längerem Stehenlassen fiel **6** in farblosen Flocken aus. Schmp. 100–102°. Ausb. 6.47 g (49.5%).

$C_{14}H_{26}N_4O_8S_2$ (442.4) Ber. C 37.98 H 5.92 N 12.67 S 14.49
Gef. C 38.21 H 5.65 N 12.78 S 14.57
Mol.-Masse 442 (massenspektrometr.)

[364/72]