

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

Synthese von 1.1-Cycloheptasulfanylhydrazin-  
2.2-dicarbonsäure-diäthylester

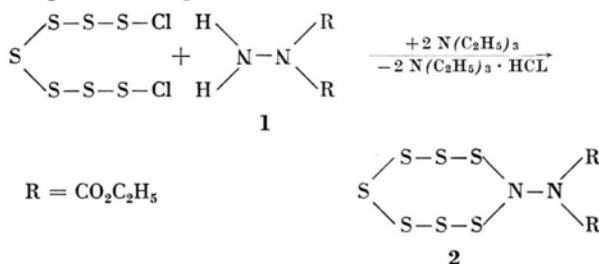
Synthesis of Diethyl 1,1-(cycloheptasulfanyl)hydra-  
zine-2,2-dicarboxylate

KARL-HEINZ LINKE und DIETMAR SKUPIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln  
(Z. Naturforsch. 26 b, 1371 [1971]; eingegangen am 24. September 1971)

Substitutions-Reaktionen mit Chlorsulfanen an Hydrazin-1.2-dicarbonsäureestern führen, wie wir zeigen konnten<sup>2-4</sup>, u. a. zu Schwefel-Stickstoff-Ringen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen. Es gelang uns nun erstmalig, auch am asym. Hydrazindicarbonsäure-diäthylester (1) eine entsprechende Ringschlußreaktion durchzuführen.

Die Umsetzung von 1 mit Dichlordisulfan nach dem Verdünnungsprinzip und mit Triäthylamin als HCl-Acceptor lieferte neben polymeren Substanzen und Schwefel in geringer Ausbeute (ca. 1%) auch die Ringverbindung 1.1-Cycloheptasulfanylhydrazin-2.2-dicarbonsäure-diäthylester (2). Die Ausbeute erhöht sich auf etwa 4%, wenn anstelle von Dichlordisulfan Dichlorheptasulfan eingesetzt wird:



2 wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und Massenspektrum charakterisiert. Das IR-Spektrum zeigt, daß in der Molekel keine NH-Gruppen enthalten sind. Die Absorptionsbanden bei 3000 und 2950 cm<sup>-1</sup> können den C-H-Valenzschwingungen zugeordnet werden, die bei 1810, 1775 und 1745 cm<sup>-1</sup> den C=O-Schwingungen. Die Bande bei 1010 cm<sup>-1</sup> dürfte auf die N-N-Bindung zurückzuführen sein, die bei 760 cm<sup>-1</sup> auf die S-N-Bindung und diejenige bei 475 cm<sup>-1</sup> auf die S-S-Bindung. Weitere starke Absorptionen treten bei den folgenden Wellenzahlen auf: 1470, 1450, 1400, 1375, 1245, 1105 und 865 cm<sup>-1</sup>.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-H. LINKE, Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-5000 Köln 1, Zulpicher Str. 47.

<sup>1</sup> XXX. Mitt.: H. LINGMANN u. K.-H. LINKE, Z. Naturforsch. 26b, 1207 [1971].

<sup>2</sup> H. LINGMANN u. K.-H. LINKE, Angew. Chem. 82, 954 [1970]; Angew. Chem. int. Edit. 9, 956 [1970].

Das 70-eV-Massenspektrum von 2 weist neben der Molekelspitze in der berechneten Isotopenverteilung bei *m/e* = 398 folgende Bruchstücke auf, bei denen die R<sub>2</sub>N-N-Gruppe erhalten geblieben ist: M<sup>+</sup> - 2S (*m/e* = 334); M<sup>+</sup> - 4S (*m/e* = 270); M<sup>+</sup> - 6S (*m/e* = 206). Es werden also schrittweise S<sub>2</sub>-Gruppen von der Molekel abgespalten, wie es auch bei anderen Schwefelverbindungen häufig beobachtet wird.

2 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Drehkristall-, Goniometer- und Präzessionsaufnahmen führten zu den Gitterkonstanten *a* = 8,85<sub>7</sub> Å, *b* = 31,99<sub>2</sub> Å, *c* = 11,61<sub>5</sub> Å, β = 98,7°. Die Elementarzelle ist mit acht Molekeln besetzt. Die Dichte läßt sich danach zu 1,625 gcm<sup>-3</sup> berechnen. Nach der Schwebemethode wurde die Dichte dieser Substanz zu 1,60 gcm<sup>-3</sup> bestimmt. Aus den Auslöschungsbedingungen ergibt sich die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Eine röntgenographische Strukturuntersuchung von 2 wird zur Zeit durchgeführt.

Experimentelles

1,8 g (0,01 Mol) 1 werden zusammen mit 2,0 g (0,02 Mol) Triäthylamin in wasserfreiem Äther gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 3,0 g (0,01 Mol) S<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub><sup>5</sup> werden ebenfalls mit wasserfreiem Äther auf 100 ml verdünnt. Die beiden Lösungen werden gleichzeitig innerhalb 4 Stdn. unter kräftigem Rühren in 1 l wasserfreien Äther getropft. Das Reaktionsgemisch wird nach Beendigung der Umsetzung filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem Rückstand wird 2 durch präparative Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan an Kieselgel H als gelbliches Öl isoliert (*R<sub>f</sub>*-Wert 0,6 - 0,7). Es muß zweimal chromatographisch aufgearbeitet werden, da 2 zunächst noch unsauber dicht hinter Schwefel läuft. Wird das gewonnene Öl in einem Dichlormethan/Hexan-Gemisch (1 : 1) gelöst und das Lösungsmittel langsam abgedunstet, wird 2 in Form farbloser Kristalle (Schmp. 55 °C) erhalten (*R<sub>f</sub>*-Wert der reinen Substanz 0,6). Ausbeute 0,15 g (3,8%). Die Elementaranalyse ergab für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (398,6)

Ber. C 18,07 H 2,52 N 7,03 S 56,31,  
Gef. C 18,21 H 2,05 N 7,05 S 56,49.  
Mol.-Gew. 398 (massenspektrometr.).

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

<sup>3</sup> K.-H. LINKE, R. BIMCZOK u. H. LINGMANN, Angew. Chem. 83, 437 [1971]; Angew. Chem. int. Edit. 10, 407 [1971].

<sup>4</sup> H. LINGMANN u. K.-H. LINKE, Chem. Ber., im Druck.

<sup>5</sup> F. FEHÉR u. S. RISTIC, Z. anorg. allg. Chem. 293, 307 [1958].