

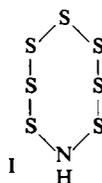
## MARGOT BECKE-GOEHRING, HELMUT JENNE und EKKEHARD FLUCK

### Zur Kenntnis des Heptaschwefelimids

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 13. Juni 1958)

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Heptaschwefelimid,  $S_7NH$ , wird beschrieben. Es beruht auf der Umsetzung zwischen Ammoniak und Schwefelchloriden in Dimethylformamid als Lösungsmittel.

Es ist bekannt<sup>1)</sup>, daß die Umsetzung zwischen Dischwefeldichlorid,  $S_2Cl_2$ , und Ammoniak zu Tetraschwefeltetranitrid,  $S_4N_4$ , Schwefel und Ammoniumchlorid führt. Unter den Reaktionsprodukten entdeckten zuerst A. K. MACBETH und H. GRAHAM<sup>2)</sup> weiße, dem Schwefel sehr ähnliche Blättchen, denen sie die Formel  $S_6NH_2$  zuschrieben. Später haben vor allem M. H. M. ARNOLD und Mitarbb.<sup>3)</sup> erkannt, daß unter den Umsetzungsprodukten zwischen Schwefelchloriden und Ammoniak nicht die Verbindung  $S_6NH_2$ , sondern das Heptaschwefelimid,  $S_7NH$ , enthalten ist. Die Konstitution von  $S_7NH$  wurde von M. GOEHRING, H. HERB und W. KOCH<sup>4)</sup> im Sinne der Formel I aufgeklärt.



Bei den bisher besten Darstellungsverfahren für Heptaschwefelimid<sup>4)</sup> leitet man unter Kühlung in eine Lösung von  $S_2Cl_2$  in Tetrachlorkohlenstoff einen raschen Strom von Ammoniak ein. Dabei tritt neben  $S_8$  und  $S_7NH$  immer  $S_4N_4$  auf, und die Trennung der Reaktionsprodukte ist umständlich. Man kann die Bildung des  $S_4N_4$  dadurch unterdrücken, daß man einen sehr großen Ammoniaküberschuß verwendet und z. B. mit flüssigem Ammoniak arbeitet. Es entsteht dann das Diammoniakat des Tetraschwefeltetranitrids, das sich zusammen mit Ammoniumchlorid mit Wasser extrahieren läßt und so vom gleichzeitig gebildeten Schwefel und  $S_7NH$  leicht abtrennen läßt. Aber unter derartigen Bedingungen ist dann die Ausbeute an Heptaschwefelimid sehr gering.

V. BRUSTIER und H. GARCIA-FERNANDEZ<sup>5)</sup> haben dann ein weiteres Verfahren zur Herstellung von  $S_7NH$  entwickelt, bei dem sie eine Mischung von 5 Molen Schwefel und 1 Mol Dischwefeldichlorid, die noch mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt war, in konzentriertes wäßriges Ammoniak eintropfen ließen. Beim Nacharbeiten dieses Verfahrens konnten wir aber nur sehr geringe Mengen  $S_7NH$  erhalten.

Wir fanden, daß sich Heptaschwefelimid in guter Ausbeute bildet, wenn man eine Lösung von Ammoniak in Dimethylformamid mit Schwefelchloriden, vor allem mit  $S_2Cl_2$ , umsetzt. Trägt man bei  $0^\circ$  in eine derartige Lösung unverdünntes  $S_2Cl_2$  ein, so färbt sich die Lösung sofort tiefblau und die Gefäßwände über der Lösung beschlagen sich mit tiefroten und gelben Reaktionsprodukten. Die Reaktion ist exotherm. Bei der

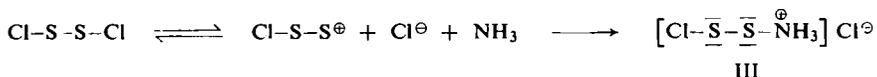
<sup>1)</sup> M. GOEHRING, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Berlin 1957. <sup>2)</sup> Proc. Roy. Irish Acad. **36**, 31 [1923].

<sup>3)</sup> M. H. M. ARNOLD, Engl. Pat. 544 577, C. A. **36**, 6744 [1942]; Amer. Pat. 2 364 414, C. 1945 II, 1238; Amer. Pat. 2 372 046, C. 1945 II, 1087; Amer. Pat. 2 382 845, C. 1946 I, 1926.

<sup>4)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **264**, 137 [1951]. <sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **1955**, 1299.

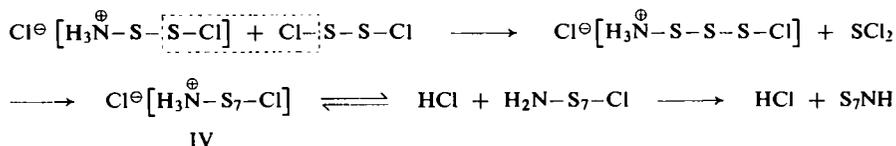
Umsetzung entsteht Heptaschwefelimid, Tetraschwefeltetranitrid-ammoniakat und Ammoniumchlorid. Die Reaktionsprodukte können durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden. Nach geeigneter Aufarbeitung kann man aus 100 ccm Dischwefeldichlorid nach diesem Verfahren 16–20 g Heptaschwefelimid erhalten.

Man kann annehmen<sup>6)</sup>, daß bei der Umsetzung zwischen  $S_2Cl_2$  und  $NH_3$  in dem polaren Lösungsmittel Dimethylformamid zunächst eine Dissoziation des  $S_2Cl_2$  eintritt:



An das Kation  $S_2Cl^{\oplus}$  tritt dann  $NH_3$  im Sinne der Reaktion einer Lewis-Base mit einer Lewis-Säure heran, was zunächst, solange  $S_2Cl_2$  im Überschuß vorhanden ist, zu dem instabilen Zwischenprodukt III führt.

Dieses hat eine gesteigerte Tendenz zur Abspaltung positiver Gruppen, und es tritt mit weiterem  $S_2Cl_2$  eine schrittweise Kettenverlängerung ein:



Schließlich entsteht die Verbindung IV, die sich durch Ringschluß und Bildung von  $S_7NH$  stabilisiert. Das bei der schrittweisen Kettenverlängerung auftretende  $SCl_2$  führt durch Reaktion mit  $NH_3$  zur Bildung von  $S_4N_4$ .

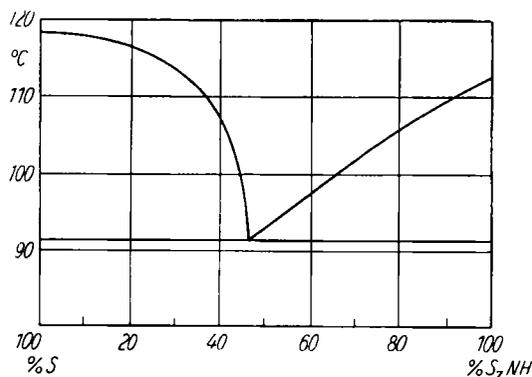
#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Man verwendet einen 2 l fassenden Dreihalskolben mit einem Rührer, einem tief in den Kolben eintauchenden Gaseinleitungsrohr und einem Gasableitungsrohr. Das Gasableitungsrohr mündet in ein mit Kaliumhydroxyd gefülltes Trockenrohr ein. Man füllt den Kolben mit 1 l Dimethylformamid, kühlt mit einer Eis/Kochsalz-Kältemischung und leitet unter kräftigem Rühren einen möglichst starken Ammoniakstrom ein. Ist die Lösung mit Ammoniak gesättigt und die Temperatur auf  $-5^{\circ}$  gesunken, so spritzt man mit Hilfe einer Spritzpipette 5 ccm Dischwefeldichlorid ein, indem man das Gasableitungsrohr kurz entfernt. Während des ganzen Prozesses wird das Einleiten von Ammoniak nicht unterbrochen. Nach Zugabe von  $S_2Cl_2$  steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas an. Man läßt wieder auf  $-5^{\circ}$  abkühlen und spritzt dann wiederum 5 ccm Dischwefeldichlorid ein. Nachdem man 100 ccm  $S_2Cl_2$  in dieser Weise umgesetzt hat, leitet man noch 15 Min. Ammoniak ein und unterbricht dann das Rühren. Man läßt das Reaktionsgemisch 1 Stde. stehen und gießt dann das gesamte Umsetzungsprodukt in 3 l 1-proz. Salzsäure, die man auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und mit etwas Eis versetzt hat. Unter Rühren neutralisiert man dann mit 10-proz. Salzsäure. Man läßt stehen und das Reaktionsprodukt, das jetzt aus Schwefel und Heptaschwefelimid besteht, sich absetzen, was nach etwa 2–3 Stdn. geschehen ist. Dann gießt man die überstehende Lösung ab, wäscht das Reaktionsprodukt in einer Nutsche mit Wasser aus und

<sup>6)</sup> Siehe H. JENNE und M. BECKE-GOEHRING, Chem. Ber. 91, 1950 [1958], nachstehend.

trocknet im Vak.-Exsikkator über Calciumchlorid. Das Rohprodukt wird anschließend mit 250 ccm Tetrahydrofuran auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. filtriert man durch ein Faltenfilter und dampft das Tetrahydrofuran anschließend im Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand wird in heißem Methanol gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert ein Teil des Heptaschwefelimids aus der methanol. Lösung aus, ein anderer Teil kann durch Konzentrieren der methanolischen Mutterlaugen gewonnen werden. Ausb. 16–20 g  $S_7NH$ , Schmp.  $111^\circ$  (Lit.<sup>4)</sup>; Schmp.  $113^\circ$ ).

Aus dem Schmelzpunkt kann man direkt die Verunreinigung des Heptaschwefelimids mit Schwefel im Schmelzpunktsdiagramm ablesen<sup>7)</sup>.



Schmelzpunktsdiagramm S-S<sub>7</sub>NH

Verdünt man das zur Umsetzung verwendete Dischwefeldichlorid mit Dimethylformamid, so kann die Umsetzung milder durchgeführt werden; aber es entsteht viel weniger  $S_7NH$ . Wir erhielten dann auf 100 ccm  $S_2Cl_2$  nur etwa 6 g  $S_7NH$ . Auch das Verdünnen von  $S_2Cl_2$  mit Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff erweist sich nicht als zweckmäßig, die Ausbeute sinkt dann noch stärker ab.

Dimethylformamid ist für die Umsetzung unbedingt notwendig. Beim Eintröpfeln von unverdünntem Dischwefeldichlorid in flüssiges Ammoniak erhielten wir nur geringe Ausbeuten an  $S_7NH$ . Verwendeten wir als Lösungsmittel für Ammoniak Methanol und führten die Reaktion in derselben Weise durch wie mit Dimethylformamid, so erhielten wir eine Mischung von Schwefel und Tetraschwefeltetranitrid,  $S_4N_4$ , in der bei Einsatz von 100 ccm  $S_2Cl_2$  weniger als 1 g  $S_7NH$  vorhanden war. Mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel erhielten wir aus 100 ccm  $S_2Cl_2$  8 g  $S_7NH$ . Verwendet man schließlich zu der Umsetzung wäßriges Ammoniak, so kann man  $S_7NH$  in Spuren erhalten.

Man kann also zusammenfassend feststellen, daß zur Erzielung einer hohen Ausbeute an  $S_7NH$  das  $S_2Cl_2$  unverdünnt und in einem stark polaren Lösungsmittel zur Reaktion gebracht werden muß. Am besten arbeitet man zwischen  $-20^\circ$  und  $+20^\circ$ . Bei höheren Temperaturen sinkt die Ausbeute an Heptaschwefelimid ab, und es entsteht im wesentlichen Schwefel. Gelegentlich tritt daneben eine blaue Substanz auf, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Über den Verlauf der Umsetzung bei sehr tiefen Temperaturen unterrichtet die folgende Mitteilung<sup>6)</sup>.

Wir versuchten noch, ob man nach dem Verfahren von BRUSTIER und GARCIA-FERNANDEZ<sup>5)</sup> eine größere Ausbeute an  $S_7NH$  erhalten kann. Hiernach soll man in 1 Mol Dischwefeldichlorid 5 Mole Schwefel lösen und das Ganze mit demselben Volumen Tetrachlorkohlen-

<sup>7)</sup> Dissertat. W. KOCH, Univ. Heidelberg 1952.

stoff verdünnen. Wir versuchten, eine derartige Lösung herzustellen. Da sich bei Zimmer-temperatur optimal 2 Mole Schwefel in Dischwefeldichlorid lösen<sup>8)</sup>, brachten wir 5 Mole Schwefel in 1 Mol  $S_2Cl_2$  durch kurzes Sieden in Lösung. Eine solche Lösung ließ sich auch nach dem Abschrecken noch kurzzeitig im metastabilen übersättigten Zustand erhalten, aber aus einer derartigen übersättigten Lösung fällt der größte Teil des Schwefels wieder aus, wenn man mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt. Versuchten wir, eine derartige Mischung nach den Angaben von Brustier und Garcia-Fernandez mit Ammoniak umzusetzen, so konnten wir aus 1 Mol Dischwefeldichlorid und 5 Molen Schwefel nach der Umsetzung mit  $NH_3$  etwa 500 mg Heptaschwefelimid erhalten.

Wir haben nicht den Eindruck, daß die Ausbeuten an Heptaschwefelimid besser werden, wenn man anstelle von  $S_2Cl_2$  Lösungen von Schwefel in  $S_2Cl_2$  verwendet. Auch dann nicht, wenn man diese Lösungen in der Hitze hergestellt hat und wenn daher in ihnen höhere Dichlorsulfane<sup>9)</sup> zu vermuten sind. Das gilt sowohl für die Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak wie auch für die Umsetzung mit Dimethylformamid-Lösungen von Ammoniak, wobei nach unseren Ergebnissen die Ausbeuten in letzterem Fall viel bedeutender sind.

<sup>8)</sup> O. RUFF und H. GOLLA, Z. anorg. allg. Chem. **138**, 33 [1924].

<sup>9)</sup> F. FEHÉR und M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 293 [1952].

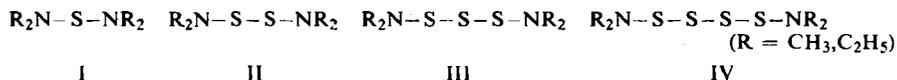
## HELMUT JENNE und MARGOT BECKE-GOEHRING

### Über Bis-dialkylamino-polysulfane

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 13. Juni 1958)

Bis-dialkylamino-polysulfane,  $R_2N-S_x-NR_2$ , mit  $x = 2, 3$  und 4 können aus  $S_2Cl_2$  und Dialkylamin gewonnen werden. Besonders leicht entstehen Tetrasulfanderivate durch Umsetzung von 1) elementarem Schwefel mit sekundärem Amin,  $HgO$  oder  $PbO$ , 2)  $S_7NH$  mit Amin, 3)  $S_2Cl_2$  und  $NH_3$  mit Dimethylformamid. Das Tetrasulfanderivat läßt sich thermisch zum Trisulfanderivat und schließlich zum Monosulfanderivat abbauen.

In älteren Arbeiten ist bereits gezeigt worden, daß es Bis-dimethylamino- und Bis-diäthylamino-sulfane mit ein bis drei Schwefelatomen gibt. Die Monosulfanderivate (I) und die Disulfanderivate (II) wurden hergestellt, indem man verdünnte Lösungen von  $SCl_2$ <sup>1)</sup> bzw.  $S_2Cl_2$ <sup>2)</sup> mit überschüssigem Dimethylamin oder Diäthylamin umsetzte. Das Trisulfanderivat (III) hat T.G. LEVI durch Reaktion von Schwefel mit



<sup>1)</sup> A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1013 [1895].

<sup>2)</sup> A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 165 [1895]; F. LENGFELD und J. STIEGLITZ, ebenda **28**, 575 [1895].