

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

97. Jahrg. Nr. 9

S. 2413—2718

FRANZ FEHÉR und KARL-HEINZ LINKE

Beiträge zur Chemie des Schwefels, 68¹⁾

Über die Umsetzung von Dirhodan mit Brom

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 18. März 1964)

Präparative und IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß Dirhodan, $N \equiv C-S-S-C \equiv N$, mit Brom zunächst unter Spaltung der S—S-Bindung reagiert und $Br-S-C \equiv N$ bildet. Danach addiert die $C \equiv N$ -Dreifachbindung 2 Atome Brom. Die erhaltene Verbindung $Br-S-CBr=N-Br$ polymerisiert, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, leicht unter Abspaltung von Brom und Ausbildung des Cyanurings. Das Auftreten von *syn*- und *anti*-Isomeren sowie der Einfluß des Lösungsmittels auf die Bromierungsreaktion werden diskutiert.

Das Chlorierungsprodukt des Dirhodans, Rhodantrichlorid, ist bereits sehr lange bekannt²⁾. Die Konstitution dieser Verbindung wurde aber erst 1958^{3,4)} geklärt, nachdem bereits 1956⁵⁾ bei ramanpektroskopischen Untersuchungen am Rhodantrichlorid erkannt worden war, daß die für Rhodanverbindungen charakteristische $C \equiv N$ -Valenzfrequenz fehlt, andererseits aber zwei starke Frequenzen auftreten, die der $C=N$ -Doppelbindung zuzuordnen sind.

Aussagen spektroskopischer Untersuchungen im ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Bereich an Mischungen von Dirhodan und Brom in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff ließen sich auf der Grundlage des Gleichgewichtes (1)



1) 67. Mitteil.: F. FEHÉR und K.-H. LINKE, Z. anorg. allg. Chem. 327, 151 [1964].

2) H. P. KAUFMANN und H. LIEPE, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 923 [1924].

3) R. G. R. BACON, F. R. S. IRWIN, J. MC. C. POLLOCK und A. D. E. PULLIN, J. chem. Soc. [London] 1958, 764.

4) F. FEHÉR und H. WEBER, Chem. Ber. 91, 2523 [1958].

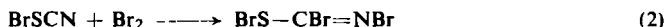
5) F. FEHÉR und H. WEBER, Z. Naturforsch. 11b, 426 [1956].

interpretieren^{6,7)}. Bereits 1955⁸⁾ war bei der Umsetzung von Silberrhodanid mit Brom eine sehr instabile Verbindung erhalten worden, bei der es sich vermutlich um BrSCN handelte.

Über eine der Chlorierung zum Rhodantrichlorid entsprechende Bromierung wurde bisher nicht berichtet.

Der Verlauf der Bromierungsreaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Aus der $C \equiv N$ -Dreifachbindung des Dirhodans entsteht eine $C=N$ -Doppelbindung, nachdem zuvor die Molekel unter Bildung von BrSCN gespalten wird.

Nach der Zugabe von Brom in einem Mengenverhältnis, das der Reaktionsgleichung (1) entspricht, konnte lediglich eine Verschiebung der für die $C \equiv N$ -Dreifachbindung charakteristischen Absorptionsbande von 2025 auf 2000/cm beobachtet werden. Durch weitere Bromzugabe, die für die Bildung von Rhodantribromid nach (2) erforderlich ist, verschwand die



Absorption bei 2000 und bei 1620/cm trat eine neue Bande auf, die der $C=N$ -Doppelbindung zugeordnet werden muß. Die Absorptionsbande bei 450/cm weist auf die S-Br-Bindung hin. Weiteres Brom konnte keine merkliche Veränderung des Spektrums mehr hervorrufen.

Während bei Erwärmung der Reaktionslösung die Substanz direkt polymerisierte, wurde bei vorsichtigem Abziehen des als Lösungsmittel verwendeten Äthylbromids im Vakuum ein dunkelrotes Öl erhalten, das bei langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur ebenfalls unter Wärmeentwicklung und Bromabspaltung ein unlösliches, amorphes, rotbraunes Polymerisat bildete. Mit Chloroform konnte daraus eine geringe Menge eines rotbraunen Öles extrahiert werden⁹⁾.

Nach der Analyse hat das Polymerisat die Zusammensetzung $(\text{BrSCN})_x$. Die Substanz ist hygroskopisch, reagiert mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff und ist in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Nach dem IR-Spektrum enthält sie $C=N$ -Doppelbindungen (1615/cm), aber keine $C \equiv N$ -Dreifachbindungen (2100–2200/cm). Auch der übrige Teil der Absorptionskurve ähnelt stark den Spektren der polymerisierten Cyansulfane, bei denen bereits früher¹⁰⁾ die Ausbildung des Cyanurringes nachgewiesen wurde. Eine schwache, breite Absorption bei

450/cm könnte der S-Br-Valenzschwingung zugeschrieben werden. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb von 300°, ab 200° tritt langsame Zersetzung unter Grauschwarzverfärbung ein. Alle diese Befunde sprechen für ein Polymerisat der Formel I.

Das IR-Spektrum des stechend riechenden, relativ beständigen, rotbraunen Öls aus dem Chloroformextrakt des Polymerisates weist auf eine $C=N$ -Doppelbindung hin. Die starke Bande bei 533/cm ist wahrscheinlich der C-Br-Bindung zuzuordnen. Das nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur zum Teil fest gewordene, polymerisierte Öl zeigt diese Absorption nicht mehr. Wie Rhodantrichlorid reagiert auch dieses Öl

6) R. G. R. BACON und R. S. IRWIN, J. chem. Soc. [London] 1958, 778.

7) M. J. NELSON und A. D. E. PULLIN, J. chem. Soc. [London] 1960, 604.

8) F. SEEL und E. MÜLLER, Chem. Ber. 88, 1747 [1955].

9) Bei -20° trat ebenfalls nach einigen Stunden langsame Polymerisation ein. Durch UV-Licht wird keine Polymerisation ausgelöst. Bei der UV-Bestrahlung der Reaktionslösung während der Bromierung konnte keine Veränderung der Reaktionsweise gegenüber der ohne UV-Bestrahlung beobachtet werden.

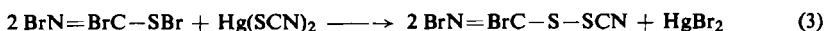
10) F. FEHÉR, D. HIRSCHFELD und K.-H. LINKE, Z. Naturforsch. 17b, 624 [1962].

mit Alkoholen¹¹⁾. Heftige Reaktion tritt ebenfalls mit Aceton ein unter Bildung einer gelben, unlöslichen, bromhaltigen Substanz, die beim Erhitzen zusammensintert, aber nicht schmilzt. Bei den im Versuchsteil angeführten IR-Banden ist zu beachten, daß hier sehr wahrscheinlich analog der Chlorierung des Rhodans neben Rhodantribromid auch noch andere Bromierungsprodukte, wie etwa $S(CNBr_2)_2$ oder $(SCNBr_2)_2$, entstehen. Eine Trennung gelang nicht.

Während der Bromierung entstanden einige Kristalle mit der Summenformel $Br_{1,5}SCN$. Die rotgelbe Substanz ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Bei etwa $60-70^\circ$ polymerisiert sie sehr heftig unter Ausstoßung brauner Dämpfe. Zur Charakterisierung der Substanz sind im Versuchsteil die IR-Absorptionsbanden und die im DEBYE-SCHERRER-Diagramm auftretenden Interferenzen angegeben. Das IR-Spektrum zeigt eine $C=N$ -, aber keine $C\equiv N$ -Absorption. Die Bande bei $536/cm$ weist wieder auf die $C-Br$ -Bindung hin.

Da reines Rhodantribromid nicht isoliert werden konnte, wurde versucht, den Bromierungsansatz mit Quecksilberrhodanid bzw. Bleisulfid umzusetzen, um dadurch zu stabilen, definierten Reaktionsprodukten zu gelangen. Wenn dabei auch nicht wie bei analogen Umsetzungen mit Rhodantrichlorid reine kristalline Verbindungen erhalten wurden⁴⁾, so kann doch aus der Reaktionsweise und aus den IR-Spektren und Analysen der Reaktionsprodukte gefolgert werden, daß Rhodantribromid in der Äthylbromidlösung vorliegt.

Starke Absorptionsbanden bei 2030 und $1605/cm$ beim Reaktionsprodukt mit $Hg(SCN)_2$ weisen auf $C\equiv N$ -Dreifach- und $C=N$ -Doppelbindungen hin, eine schwache Bande bei $532/cm$ auf $C-Br$ -Bindungen. Eine Absorption bei $490/cm$ wird der $S-S$ -Valenzschwingung zugeordnet. Diese Befunde sprechen für einen Reaktionsverlauf nach Gleichung (3). Nach erfolgter



Polymerisation war im IR-Spektrum erwartungsgemäß keine $C\equiv N$ -Dreifachbindung mehr nachzuweisen.

Im IR-Spektrum des Bleisulfidumsetzungsproduktes ist die $C=N$ -Doppelbindung, nicht die $C\equiv N$ -Dreifachbindung erkennbar. Eine Absorption bei $535/cm$ weist auf $C-Br$ -Bindungen hin. Analyse und IR-Spektrum sprechen für die Konstitution $BrN=BrC-S-S-S-C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown \end{matrix}$.

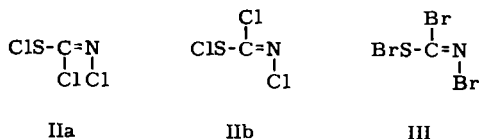
Die Reaktion verläuft demnach so, daß das nach der Gleichung (4) zu erwartende Produkt



teilweise Brom absplattet und unter Ausbildung des Cyanrings polymerisiert.

RAUMCHEMISCHE BETRACHTUNGEN UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In den Arbeiten über das Rhodantrichlorid^{3,4)} wurde darauf hingewiesen, daß dessen Raman- und Infrarotspektrum nur dann zu deuten ist, wenn mehr als eine Molekelstruktur angenommen wird. F. FEHÉR und H. WEBER⁴⁾ führten das Auftreten zweier $C=N$ -Frequenzen auf das Vorliegen von *syn*- und *anti*-Isomeren IIa und b



¹¹⁾ R. G. R. BACON und R. S. IRWIN, J. chem. Soc. [London] 1960, 5079.

zurück. Aus Stuart-Briegleb-Atomkalotten läßt sich im Gegensatz zu den beiden isomeren Chlorverbindungen nur eine analoge Bromverbindung, die *anti*-Form der Rhodantribromidmolekel (III), spannungsfrei aufbauen. Daraus geht hervor, daß eine Aufspaltung der $C \equiv N$ -Dreifachbindung unter gleichzeitiger Addition von Brom in der *syn*-Stellung durch die größeren Bromatome sehr erschwert wird. Das Experiment beweist, daß durch Brom die $C \equiv N$ -Dreifachbindung des zuvor gebildeten $BrS-C \equiv N$ in eine $C=N$ -Doppelbindung aufgespalten wird, und daß das Bromierungsprodukt bei Raumtemperatur fast vollständig unter Bromabspaltung polymerisiert. Nur eine sehr geringe Menge polymerisiert nicht direkt, sondern zum Teil erst nach Tagen. Daraus darf geschlossen werden, daß bei der Bildung des Rhodantribromids in Äthylbromid überwiegend das *syn*-Isomere entsteht, und daß das aus sterischen Gründen stabilere *anti*-Isomere erst nach Umlagerung in das *syn*-Isomere polymerisiert.

Wenn auch bei diesen Betrachtungen die größere Elektronegativität des Chlors gegenüber der des Broms nicht unberücksichtigt bleiben darf, so kann doch gesagt werden, daß der große Unterschied in der Stabilität der Chlor- und Bromverbindung hauptsächlich durch die sterische Hinderung der Additionsreaktion für die *syn*-Form verursacht wird.

Wichtig für eine Bromaddition an die $C \equiv N$ -Dreifachbindung scheint die Durchführung der Reaktion in Äthylbromid zu sein, da die Rotverschiebung der für die $C \equiv N$ -Dreifachbindung charakteristischen IR-Absorptionsbande in Äthylbromid gegenüber der in indifferenten Lösungsmitteln⁷⁾ auf das Vorliegen einer Charge-Transfer-Bindung zwischen der Dirhodanmolekel und dem Äthylbromid und einer damit verbundenen Lockerung der $C \equiv N$ -Dreifachbindung hinweist. Dabei dürfte das Brom im Äthylbromid als Elektronenacceptor, die $C \equiv N$ -Gruppe als Elektronendonator fungieren.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dirhodan-Lösung: Sie wurde durch Umsetzung von 70 g sorgfältig getrocknetem *Bleirhodanid*, aufgeschlämmt in 250 ccm Äthylbromid, mit 28 g über P_2O_5 getrocknetem und destilliertem *Brom* bei -15° dargestellt. Durch Filtrieren über eine G4-Fritte wurde sie von gebildetem $PbBr_2$ und überschüss. $Pb(SCN)_2$ befreit.

Bromierung des Dirhodans: Zu der *Dirhodan-Lösung* wurden direkt bei -10° unter kräftigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 2 Stdn. 84 g *Brom* getropft. Die durch das *Brom* entstehende Braunfärbung verschwand anfangs sofort wieder; allmählich wurde die Lösung dunkelrotbraun. Während einer Nachrührzeit von 2 Stdn. wurde sie langsam auf 10° erwärmt.

Aufarbeitung des Bromierungsansatzes: Das Äthylbromid wurde i. Vak. abgezogen, nachdem von einigen Kristallen, die sich während der Bromierung gebildet hatten, abfiltriert worden war. Da diese *Kristalle* praktisch unlöslich sind, konnte eine Molekulargewichtsbestimmung nicht durchgeführt werden. Ausb. ca. 1%.

$CB_{1,5}NS$ (178.0) Ber. C 6.74 Br 67.42 N 7.87 S 17.97
Gef. C 6.72 Br 66.40 N 7.66 S 17.69

IR-Absorptionen: 1618 (sst), 1515 (st), 1300 (st), 1060 (sst), 1010 (s), 960 (sst), 722 (s), 685 (m), 644 (m), 536 (st), 496 (m), 473 (m), 460 (s).

Debye-Scherrer-Diagramm (θ -Werte): 7.22 (ss), 8.97 (m), 9.59 (sst), 9.96 (m), 10.81 (m), 11.82 (ss), 12.20 (s), 12.97 (sst), 13.61 (st), 14.18 (m), 15.91 (st), 16.41 (st), 16.78 (st), 18.13 (ss), 18.49 (ss), 20.18 (ss), 21.25 (s), 21.88 (s), 23.25 (s), 23.62 (s), 24.25 (m), 25.00 (m), 30.33 (m).

Eine Polymerisation des Bromierungsproduktes unter Bromabspaltung konnte nicht verhindert werden. Das Polymerisat wurde bei Raumtemperatur so lange mit Chloroform extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos blieb. Nach dem Abziehen des Chloroforms i. Vak. wurde ein *rotbraunes Öl* erhalten, etwa 5% der Gewichtsmenge des Polymerisates.

IR-Absorptionen: 1720 (s), 1605 (m), 1490 (st), 1430 (sst), 1330 (m), 1245 (m), 1198 (sst), 1025 (sst), 894 (m), 882 (m), 824 (s), 803 (s), 754 (m), 533 (st), 460 (ss).

Da für das *Polymerisat* kein Lösungsmittel gefunden wurde, konnte eine Mol.-Gewichtsbestimmung nicht durchgeführt werden. Ausb. ca. 90%.

(CBrNS)_x (138.0)_x Ber. Br 57.91 S 23.24 Gef. Br 61.3 S 21.6

Umsetzung des Bromierungsansatzes mit Quecksilberrhodanid: Zu einer Aufschlammung von $Hg(SCN)_2$ in Schwefelkohlenstoff wurde unter Feuchtigkeitsausschluß, Kühlung und kräftigem Schütteln die *rotbraune bromierte Dirhodanlösung* getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde die schwach rosafarbene Lösung vom Quecksilberbromid und überschüss. Quecksilberrhodanid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das bei Raumtemperatur polymerisierte, sich bei -20° aber als recht stabil erwies. Für ein IR-Spektrum im Bereich von $1-15 \mu$ wurde eine Lösung des Öls in Äthylbromid, von $15-24 \mu$ in Schwefelkohlenstoff verwendet, da das Öl während der Aufnahme polymerisierte.

Umsetzung des Bromierungsansatzes mit Bleisulfid: Sie erfolgte in gleicher Weise wie mit Quecksilberrhodanid. Nach Eindampfen der Reaktionslösung i. Vak. wurde ein dunkelrotes Öl erhalten, das im Verlaufe einiger Stdn. immer zähflüssiger und schließlich fest wurde. Die Substanz ist amorph und praktisch unlöslich.

IR-Absorptionen des Bis(dichlorocyan)-trisulfans: In Ergänzung zu dem bereits von F. FEHÉR und H. WEBER⁴⁾ mitgeteilten und diskutierten Ramanspektrum des $CIN=CCl-S-S-S-CCl=NCl$, gelöst in Schwefelkohlenstoff, sollen hier die IR-Banden der festen Substanz angegeben werden: 1644 (s), 1585 (sst), 1036 (s), 910 (sst), 735 (st), 603 (m), 521 (m), 506 (s), 475 (ss), 462 (ss). Das Ramanspektrum zeigt keine Frequenz, die der sehr starken IR-Bande bei 910/cm entspricht. Die Absorptionsbanden 521 und 475/cm haben ebenfalls keine entsprechenden Ramanlinien. Das Auftreten nur einer C=N-Bande stützt die Ansicht von F. FEHÉR und H. WEBER⁴⁾, daß sich bei Reaktionen des Rhodantrichlorids möglicherweise die instabilere Form in das energetisch begünstigtere Isomere umlagert.

IR-Spektren: Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten mit einem Leitz-Infrarot-Spektrographen im Bereich von $1-24 \mu$. Die festen Substanzen wurden in Nujol aufgenommen. Die beigelegten Intensitäten sind geschätzt.