

Rolf Appel, Dieter Hänssgen und Wilhelm Müller

1.1.3.5.5.7-Hexaalkyl-1.5-dithia^{VI}-3.7-dithionio^{IV}-2.4.6.8-tetrazocin-Salze, Verbindungen mit einem neuen, nur Schwefel und Stickstoff enthaltenden Ring-Kation¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 26. Februar 1968)

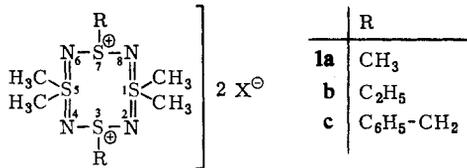
Durch Einwirkung von *N,N'*-Dibrom-dimethylsulfodiimin auf Dialkyldisulfid werden 1.1.5.5-Tetramethyl-3.7-dialkyl-1.5-dithia^{VI}-3.7-dithionio^{IV}-2.4.6.8-tetrazocin-dibromide erhalten. Die Verbindungen enthalten ein alternierend aus je 4 Schwefel- und Stickstoff-Atomen aufgebautes 8gliedriges Ring-Kation, dessen S-Atome noch mit Alkylgruppen verbunden sind. Die Ringgröße konnte durch Salzkryoskopie in Eis/Kaliumnitrat ermittelt werden. Neben dem Nitrat wurden noch verschiedene andere Salze des Ring-Kations durch doppelte Umsetzungen hergestellt. Der Bildungsmechanismus der neuen Verbindungen wird diskutiert.

In der Schwefel-Stickstoff-Chemie gibt es bekanntlich zahlreiche Ringverbindungen, unter denen die 6- und 8-Ringe am häufigsten vertreten sind. Besonders groß ist die Gruppe der alternierend, aus je 4 Schwefel- und Stickstoff-Atomen aufgebauten Ringsysteme. Man kennt derartige Ringverbindungen mit Schwefel der Oxydationszahl +2, +3, +4 und +6, wobei die S-Atome desselben Ringsystems aber stets in der gleichen Oxydationsstufe vorliegen. So ist die Oxydationsstufe im Tetraschwefelimid, (SNH)₄, +2,¹ im Tetrathiazylfluorid, (FSN)₄, +4 und im Tetrasulfimid, (O₂SNH)₄, +6. Auch im Tetraschwefeltetranitrid, S₄N₄, muß allen S-Atomen auf Grund der einheitlichen S–N-Abstände die gleiche mittlere Oxydationszahl +3 zugeordnet werden²⁾.

Es gelang nun, mehrere Vertreter des bisher unbekanntenen ionischen Ringsystems 1 herzustellen, das ebenfalls alternierend aus je 4 Schwefel- und Stickstoff-Atomen aufgebaut ist und in dem 2 S-Atome mit je 2 Methylgruppen, die beiden anderen mit je einem Alkylrest verbunden sind:

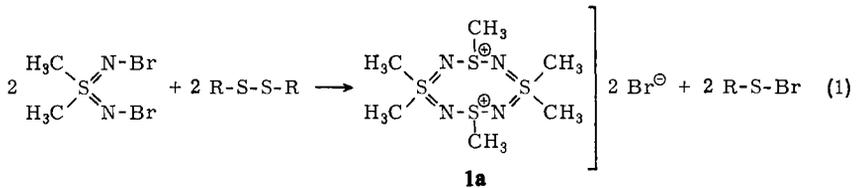
¹⁾ XXIII. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XXII. Mitteil.: R. Appel, D. Hänssgen und B. Ross, Z. Naturforsch. **22b**, 1354 (1967).

²⁾ Vgl. hierzu den zusammenfassenden Aufsatz von M. Becke, Angew. Chem. **73**, 589 (1961).



Obwohl zwei der S-Atome des Kations als formal 6wertig und zwei als formal 4wertig betrachtet werden können, errechnet sich die Oxydationszahl unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten aller an Schwefel gebundenen Atome einheitlich zu +2. Laut NMR-Spektrum stehen die Thia^{VI}-CH₃- und Thionio^{IV}-CH₃-Protonen im Verhältnis 6 : 3. Eine ausführliche Diskussion der ¹H-NMR-Untersuchungen erfolgt an anderer Stelle³⁾.

Die Dibromide von **1** entstehen in z.T. guter Ausbeute, wenn man äquivalente Mengen *N,N'*-Dibrom-dimethylsulfodiimin und Dialkyldisulfid in Nitromethan, Methanol oder Methylenechlorid umsetzt, z. B.:



Das Salz **1a**, das entweder nach seiner Herstellung als Cyclo-bis[dimethylsulfodiimin-*N*(methyl-thionio)-bromid] oder in Anlehnung an die Prinzipien des Ring Index⁴⁾ als 1.1.3.5.5.7-Hexamethyl-1.5-dithia^{VI}-3.7-dithionio^{IV}-2.4.6.8-tetrazocindibromid bezeichnet werden kann, fällt beim Zusammengeben der Komponenten in Nitromethan sofort aus, während sich die Lösung durch das gebildete Sulfenylbromid gelb-orange färbt. Dieses wurde nicht isoliert, sondern durch Zugabe von wenig Methanol sofort zerstört, wobei sich die Lösung entfärbt.

Das in farblosen Kristallen vom Schmp. 118° (Zers.) anfallende Salz **1a** entsteht in einer Ausbeute von ca. 80%. Es ist in Wasser, Formamid und Ameisensäure unzersetzt löslich. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen ist für den ionischen Bau der Substanz ebenso beweisend wie der glatte Austausch der Bromid-Ionen gegen andere Anionen. So konnten aus dem Bromid durch doppelte Umsetzung in Wasser noch das Jodid, Perchlorat, Dichromat, Nitrat, Tetraphenylborat und das Pikrat von **1a** hergestellt werden.

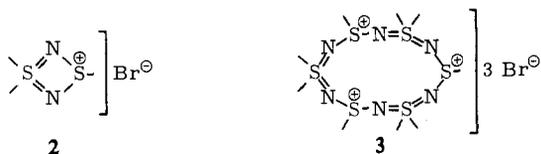
Eine Molekulargewichtsbestimmung gelang mit Hilfe der von *Jahr*⁵⁾ ausgearbeiteten Methode der Salzkryoskopie. Im System Eis/Kaliumnitrat wurde für das Nitrat ein Wert von 395 gefunden, der mit dem für das 8gliedrige Ringsalz berechneten Wert (398) gut übereinstimmt. Dadurch konnten Strukturen mit dem einfach geladenen

³⁾ L. Siekmann, H. O. Hoppen und R. Appel, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

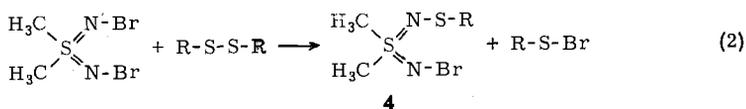
⁴⁾ „The Ring Index“ Suppl. II, Sd. Edition, Copyright 1964 by Amer. chem. Soc.

⁵⁾ K. F. Jahr, A. Brechlin, M. Blanke und R. Kubens, *Z. anorg. allg. Chem.* **270**, 240 (1956).

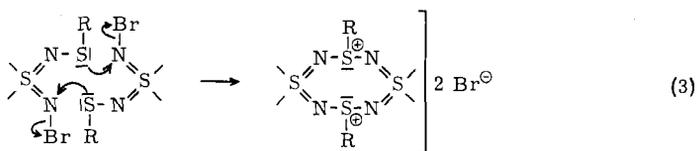
Vierring-Kation **2** und dem 3fach geladenen Zwölfiring-Kation **3**, das zunächst auf Grund von Ionengewichtsbestimmungen in Wasser und Formamid diskutiert worden war⁶⁾, ausgeschlossen werden.



Die glatte Bildung von **1a** verstehen wir so, daß bei dieser Umsetzung primär eine Spaltung der Disulfidbrücke durch eine der *N*-Halogen-Funktionen erfolgt:

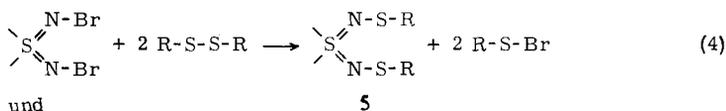


Neben dem Alkansulfenylbromid entsteht als Zwischenprodukt die bifunktionelle Verbindung **4**, aus der durch Kopf-Schwanz-Reaktion im Sinne von Gl. (3) die Verbindung **1a** hervorgeht:



Die zum Ringschluß führende Verdrängungssubstitution nach Gl. (3) ist charakteristisch für *N*-Halogenverbindungen der nichtmetallischen Imine. Wir haben sie schon mehrfach für die Synthese von Ringverbindungen herangezogen, vgl. l.c.⁷⁾ und XXII. Mitteil. (s. Fußnote¹⁾).

Bei dieser Darstellung ist ein Reaktionsablauf nach Gl. (4) und (5) nicht völlig auszuschließen:

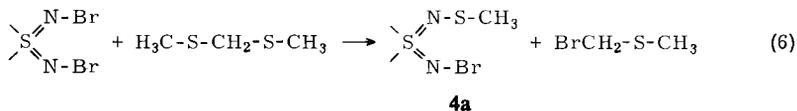


Da aber auch mit überschüssigem Disulfid sofort und in gleicher Ausbeute **1a** entsteht und **5** bisher nicht hergestellt werden konnte, halten wir diesen Weg für weniger wahrscheinlich.

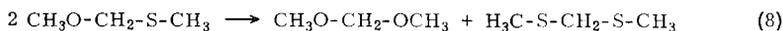
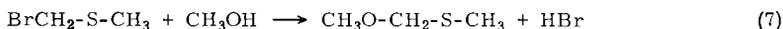
⁶⁾ Vortragsbemerkung vor den GdCH-Ortsverbänden Karlsruhe und Leverkusen am 26. 1. 67 und 20. 4. 67.

⁷⁾ R. Appel und D. Hänssgen, Angew. Chem. **79**, 577 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 560 (1967).

Eine zweite, allerdings mit geringerer Ausbeute verlaufende Synthese von **1a** (X = Br), fanden wir in der Einwirkung von *N,N'*-Dibrom-dimethylsulfodiimin auf in Methanol gelöstes Formaldehyd-dimethylmercaptal. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht restlos geklärt. Neben dem Salz **1a** und nicht identifizierten schmierigen Produkten werden bei dieser Umsetzung noch Methylbromid und Methylal gebildet. Diese Befunde deuten auf eine Spaltung der C-S-Bindung durch die *N*-Halogenverbindung hin:



Aus **4a** könnte wieder nach Gl. (3) **1a** entstehen, während Methyl-brommethylsulfid mit Methanol zum Methyl-methoxymethyl-sulfid reagiert, das in saurem Medium in Methylal und Formaldehyd-dimethylmercaptal zerfällt:



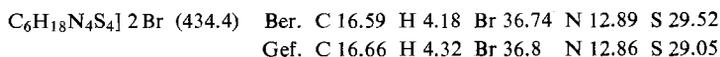
Ein ähnlicher Zerfall wurde von *Böhme*^{8,9)} für das Äthoxymethyl-äthyl-sulfid beschrieben.

Die Herkunft des Methylbromids ist noch nicht eindeutig geklärt, die Untersuchung über diese eigenartige Reaktion wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

1.1.3.5.5.7-Hexamethyl-1.5-dithia^{VI}-3.7-dithionio^{IV}-2.4.6.8-tetrazocin-dibromid (**1a**, X = Br)

a) Einer eiskalten Lösung von 1.9 g *Dimethyldisulfid* in 50 ccm Nitromethan läßt man unter Rühren 2.5 g *N,N'*-Dibrom-dimethylsulfodiimin¹⁰⁾ in 100 ccm Nitromethan innerhalb von 30 Min. zutropfen. Schon nach den ersten Tropfen scheidet sich ein blaßgelber Niederschlag ab, während sich die Reaktionslösung gelb-orange färbt. Nach beendeter Zugabe fügt man 20 ccm Methanol zu und rührt weitere 5 Min. Danach hat sich die Lösung vollständig entfärbt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum-exsikkator getrocknet. Ausb. 1.7–1.9 g (ca. 80%, bez. auf die *N*-Bromverbindung). Farblose Kristalle, Schmp. 118° unter Zers. (aus Wasser/*n*-Propanol).



b) In einem mit Tropftrichter, Rührer und Trockenrohr versehenen 250-ccm-Dreihalskolben gibt man zu einer Suspension von 10 g *N,N'*-Dibrom-dimethylsulfodiimin in 40 ccm absol. Methanol tropfenweise unter Eiskühlung eine Lösung von 4.35 g *Formaldehyd-di-*

⁸⁾ *H. Böhme*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1610 (1936).

⁹⁾ *H. Böhme* und *H. Bentler*, Chem. Ber. **89**, 1470 (1956).

¹⁰⁾ *R. Appel* und *D. Hänssgen*, Angew. Chem. **79**, 96 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 91 (1967).

methylmercaptal in 10 ccm Methanol. Den entstehenden gelben Niederschlag, der gegen Ende der Mercaptalzugabe farblos wurde, trennt man auf einer Fritte ab und kristallisiert aus Wasser um, Schmp. 116–118°, Ausb. 1 g. Die Substanz ist in allen Eigenschaften mit der nach a) erhaltenen Verbindung identisch. Nach Abdestillieren des Methanols von der Mutterlauge blieb ein schmieriges, nicht näher identifiziertes Produkt zurück. Im Destillat konnten gaschromatographisch größere Mengen Methylbromid und Methylal festgestellt werden.

Nachweis der ionischen Struktur durch doppelte Umsetzungen: Lösungen von 0.2 g **1a** ($X = \text{Br}$) in 10 ccm Wasser werden jeweils mit kalt gesättigten wäßrigen Lösungen von *KJ*, *KClO₄*, *K₂Cr₂O₇*, *Kalignost* und *Pikrinsäure* versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

1a, $X = \text{J}$: Farblose Nadeln, Schmp. 89° (aus Wasser/Methanol).

1a, $X = \text{ClO}_4$: Lange Stäbchen, Zers.-P. 190° (aus Wasser).

1a, $X = \text{Cr}_2\text{O}_7$: Zers.-P. 170°, detoniert auf Schlag.

1a, $X = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$: Lange silbrige Rechtecke, Zers.-P. 178° (aus Acetonitril/Wasser).

1a, $X = \text{Pikrat}$: Kurze gelbe Stäbchen, Zers.-P. 196° (aus Methanol/Wasser).

1a, $X = \text{NO}_3$: 1.1 g des *Dibromids 1a* werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit ca. 20proz. wäßr. *AgNO₃*-Lösung ausfällt. Man filtriert über Kieselgur, um kolloidales *AgBr* zu adsorbieren und versetzt das Filtrat mit einer größeren Menge Aceton. Das ausgeschiedene Nitrat wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausb. 0.8 g (83%), Zers.-P. 151° (aus Wasser/Äthanol).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_4]2\text{NO}_3$ (398.0) Ber. C 18.09 H 4.55 N 21.10 S 32.18

Gef. C 18.05 H 4.79 N 21.60 S 31.78

Molekulargewichts-Bestimmung von 1a, X = NO₃ durch Salzkryoskopie: In Anlehnung an die von *Jahr* und Mitarbb.⁵⁾ gegebene Vorschrift lösten wir 4 g Kaliumnitrat in 20 ccm Wasser und bestimmten den eutektischen Punkt des Systems Eis/Kaliumnitrat mit einem Beckman-Thermometer. Anschließend wurden die in der Tabelle angegebenen Mengen des Nitrats von **1a** in der Salzlösung gelöst und die dazugehörigen Depressionen aus den Auftaukurven ermittelt. Der Wert *Substanzeinwaage*/ Δt für unendliche Verdünnung wurde durch graphische Extrapolation erhalten, indem man *E*/ Δt gegen *E* auftrug. Das Verhältnis *E*/ Δt für unendliche Verdünnung wird durch den Ordinatenabschnitt wiedergegeben.

Einwaage	Δt	$\frac{E}{\Delta t}$
0.4882	0.104	4.690
0.8658	0.178	4.87
1.5063	0.310	4.87
2.1974	0.440	5.00

$$\frac{E}{\Delta t} (c = 0) = 4.70.$$

Molekulargewicht (unter Benutzung der in der Literatur angegebenen molaren Gefrierpunktserniedrigung $F = 1.68$ für $c = 0$): 395; berechnet für das achthgliedrige Ringsalz: 398.

1.1.5.5-Tetramethyl-3.7-diäthyl-1.5-dithia^{VI}-3.7-dithionio^{IV}-2.4.6.8-tetrazocin-dibromid (1b, X = Br): Zur Suspension von 2.5 g *N.N'-Dibrom-dimethylsulfodimin* in 30 ccm Methanol

tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.3 g *Diäthyldisulfid* in 20 ccm Methanol. Nach beendeter Zugabe fügt man 100 ccm Aceton zu und isoliert die ausgeschiedenen Kristalle 24 Stdn. später (Eisbad). Trocknen bei Raumtemperatur i. Hochvak. ergibt 0.8 g farblose Kristalle, löslich in Alkoholen und Wasser. Die Substanz besitzt keinen definierten Schmelzpunkt. Beim Erhitzen verfärbt sich die Substanz ab 120° orangerot, bei weiterem Erhitzen zersetzt sie sich spontan bei 130—132°.

$C_8H_{22}N_4S_4]2Br$ (462.4) Ber. Br 34.56 S 27.65 Gef. Br 34.4 S 27.0

1.1.5.5-Tetramethyl-3.7-dibenzyl-1.5-dithia^{VI}-3.7-dithionio^{IV}-2.4.6.8-tetrazocin-dibromid (1c, X = Br): Zu einer Suspension von 2.4 g *Dibenzyldisulfid* in 50 ccm Methanol wird eine Lösung von 2.5 g *N.N'-Dibrom-dimethylsulfodiimin* in 100 ccm Methylenchlorid getropft. Nach beendeter Zugabe fügt man noch 50 ccm Methylenchlorid hinzu und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Aus Wasser kommen glänzende Plättchen, Zers.-P. 132°.

$C_{18}H_{26}N_4S_4]2Br$ (586.4) Ber. C 36.86 H 4.47 Br 27.25 N 9.56 S 21.87
Gef. C 36.06 H 4.50 Br 27.3 N 9.49 S 21.40

[77/68]