

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 10

S. 3101—3464

Substitutionsreaktionen am $S_3N_2Cl_2$

Herbert W. Roesky* und Michael Dietl

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt,
D-6000 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

Eingegangen am 29. Juni 1973

$S_3N_2Cl_2$ (**1**) reagiert mit Sulfonsäuren zu mono- und disubstituierten Derivaten: $S_3N_2ClSO_3Cl$ (**2**), $S_3N_2ClSO_3F$ (**3**), $S_3N_2ClSO_3CF_3$ (**4**), $S_3N_2(SO_3Cl)_2$ (**5**), $S_3N_2(SO_3F)_2$ (**6**), $S_3N_2(SO_3CF_3)_2$ (**7**). Verbindungen dieser Zusammensetzung lassen sich nur darstellen, wenn die Reaktionen bei Raumtemperatur ablaufen. Beim Erwärmen entsteht stets $S_4N_3^+$. **1** läßt sich mit Metallchloriden in Methylenechlorid zu den Verbindungen $S_3N_2ClAlCl_4$ (**8**), $S_3N_2ClFeCl_4$ (**9**), $S_3N_2ClSbCl_4$ (**10**) und $S_3N_2(SbCl_6)_2$ (**11**) umsetzen. Aufgrund von IR-Untersuchungen wird ein ionogener Aufbau vorgeschlagen.

Substitution Reactions at the $S_3N_2Cl_2$

$S_3N_2Cl_2$ (**1**) reacts with sulfonic acids to yield mono- and disubstituted derivatives: $S_3N_2ClSO_3Cl$ (**2**), $S_3N_2ClSO_3F$ (**3**), $S_3N_2ClSO_3CF_3$ (**4**), $S_3N_2(SO_3Cl)_2$ (**5**), $S_3N_2(SO_3F)_2$ (**6**), and $S_3N_2(SO_3CF_3)_2$ (**7**). Compounds of this composition are obtained only at room temperature. On heating $S_4N_3^+$ is formed. **1** reacts with metal chlorides in methylenechloride to form the compounds $S_3N_2ClAlCl_4$ (**8**), $S_3N_2ClFeCl_4$ (**9**), $S_3N_2ClSbCl_4$ (**10**) and $S_3N_2(SbCl_6)_2$ (**11**). On the basis of i.r. investigations an ionic structure is proposed.

An einer Reihe von Beispielen konnten wir zeigen, daß sich lineare Schwefelstickstoff-Verbindungen cyclisieren lassen. Hierzu gehören die Heterocyclen $S_4N_4O_4$ ¹⁾, $S_3N_3O_3Cl$ ²⁾, $N_3S_3POF_2$ ³⁾, $N_5S_3PF_2$ ⁴⁾, $N_3S_3O_4H$ ⁵⁾ und $N_3P_2S_3Cl_5$ ⁶⁾. Dieser Arbeit liegt folgender Gedankengang zugrunde: Ausgehend von einem relativ instabilen

1) H. W. Roesky und O. Petersen, *Angew. Chem.* **84**, 946 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 918 (1972).

2) H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **83**, 253 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 266 (1971).

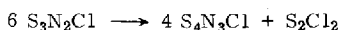
3) H. W. Roesky und L. F. Grimm, *Angew. Chem.* **84**, 684 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 642 (1972).

4) H. W. Roesky und O. Petersen, *Angew. Chem.* **85**, 413 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 415 (1973).

5) H. W. Roesky und B. Kultz, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

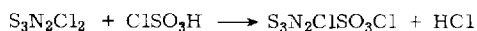
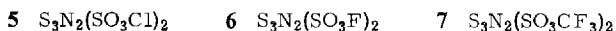
6) H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **84**, 685 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 642 (1972).

Schwefelstickstoff-Ring sollte es möglich sein, diesen durch einfache Reaktionen in andere Heterocyclen umzuwandeln. Hierfür besonders geeignet erschien uns das $S_3N_2Cl_2$ (**1**) wegen seiner Tendenz zur Bildung neuer ringförmiger Derivate. **1** entsteht aus Ammoniumchlorid und Dischwefeldichlorid⁷⁾ unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Schwefel. Dieser Ring ist verhältnismäßig instabil und zerfällt beim Erhitzen in Tetrachlorkohlenstofflösung zunächst in S_3N_2Cl und schließlich in S_4N_3Cl .



Anhand von Strukturuntersuchungen wurde gezeigt, daß **1** cyclisch gebaut ist und ein kovalent und ionogen gebundenes Chloratom enthält⁸⁾.

Im ebenfalls ionogen aufgebauten $S_4N_3^+Cl^-$ läßt sich das Chlorid-Ion leicht gegen andere Anionen austauschen. Besonders stabil waren Verbindungen von Sulfonsäuren und Imidobissulfonylverbindungen⁹⁾. Aus diesem Grunde haben wir zuerst **1** im Molverhältnis 1:1 mit Sulfonsäuren umgesetzt, z. B.:

**1****2**

Die so gewonnenen monosubstituierten Derivate **2–4** bilden aus CH_2Cl_2 gelbe Kristalle und sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. Eine weitere Substitution des kovalent gebundenen Chloratoms ist auf zwei Wegen möglich. Man läßt die Verbindungen **2–4** mit überschüssigen Säuren reagieren oder setzt **1** direkt im Molverhältnis 1:2 in CH_2Cl_2 um. Methylenechlorid war als Lösungsmittel besonders geeignet, da man darauf achten mußte, daß in der Hitze keine Umwandlung zu S_4N_3Cl und dessen Derivaten stattfindet. Läßt man Imidobisschwefelsäurechlorid mit **1** in siedendem Methylenechlorid reagieren, so erhält man dabei nur $S_4N_3N(SO_2Cl)_2$ ¹⁰⁾. Es bildet sich zunächst S_4N_3Cl , das dann unter Chlorwasserstoffabspaltung weiterreagiert. Die Bildung von S_4N_3Cl kann auch bei der Umsetzung mit Essigsäure oder halogen-substituierten Essigsäuren nachgewiesen werden. Derivate von **1** sind darstellbar, wenn die Reaktionen bereits bei Raumtemperatur ablaufen, andernfalls wird die Aktivierungsenergie erreicht, die zur Umwandlung in S_4N_3Cl erforderlich ist. Die disubstituierten Derivate **5–7** haben ähnliche Eigenschaften wie die monosubstituierten.

In Tab. 1 sind die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen der Säuren, der mono- und der disubstituierten Sulfonsäurederivate gegenübergestellt.

⁷⁾ W. L. Jolly, K. D. Maguire und D. Rabinovich, *Inorg. Chem.* **2**, 1304 (1963).

⁸⁾ H. Zalkin, T. E. Hopkins und D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **5**, 1767 (1966).

⁹⁾ H. W. Roesky und M. Dieltl, *Z. Naturforsch.* **26B**, 977 (1971).

¹⁰⁾ M. Becke-Goehring und P. Leinenweber, *Z. Naturforsch.* **24B**, 1661 (1969).

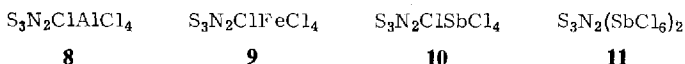
Tab. 1. ^{19}F -NMR-Werte

Verbindung	chem. Verschiebung (ppm)
FSO_3H	-41.0
$S_3N_2ClSO_3F$ (3)	-40.4
$S_3N_2(SO_3F)_2$ (6)	-58.0
CF_3SO_3H	+76.6
$S_3N_2ClSO_3CF_3$ (4)	+78.5
$S_3N_2(SO_3CF_3)_2$ (7)	+64.2

Man erkennt dabei sehr gut, daß die chemischen Verschiebungen bei den monosubstituierten Derivaten, bei denen nur das ionogen gebundene Chloratom ausgetauscht wird, praktisch mit denen der freien Säure übereinstimmen. Es ist also kein Einfluß des S_3N_2Cl -Restes zu beobachten, das bestätigt den Aufbau von **1**. Anders liegen die Verhältnisse bei den disubstituierten Derivaten, die bei Raumtemperatur nur ein Signal geben. Allerdings ist dieses stark zu niedrigeren Feldstärken verschoben.

Die IR-Spektren von **2–7** sind wenig aussagekräftig, da in den wesentlichen Bereichen Kopplungen und Überlagerungen der Schwingungen der Sulfonsäurereste mit denen des S_3N_2 -Ringes stattfinden.

Darüber hinaus haben wir die Reaktionsfähigkeit von **1** mit Metallhalogeniden untersucht und bevorzugt die Lewis-Säuren $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$ und $SbCl_5$ eingesetzt, weil sie mit Halogenid-Ionen stabile tetraedrische oder oktaedrische Komplexe ausbilden. Die Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 in Methylenchlorid vorgenommen. Die kristallisierten Derivate **8–11** sind gelb bis bräunlich gefärbt und sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Sie lassen sich ohne Zersetzung schmelzen.



Die Reaktion mit $SbCl_5$ verlief nicht in der erwarteten Weise, daß nämlich nur das ionogen gebundene Chloratom als Lewis-Base mit dem Metallchlorid zum komplexen Anion reagiert. Vielmehr konnten wir bei dieser Umsetzung nur das disubstituierte Derivat erhalten. $ZnCl_2$ reagiert nicht bei Raumtemperatur. Die nach Erwärmen anfallende Verbindung konnte als S_4N_3Cl charakterisiert werden. Die IR-Spektren der Verbindungen **8–11** zeigen im wesentlichen die auch in **1** auftretenden Banden und die der Metallanionenkomplexe. Eine eindeutige Zuordnung ist im Bereich unterhalb von 600 cm^{-1} infolge von Überlagerungen nicht möglich. Wir nehmen deshalb einen ionogenen Aufbau wie in **1** als wahrscheinlich an: $[S_3N_2Cl]^+SbCl_4^-$ und $[S_3N_2]^{2+} \cdot 2SbCl_6^-$. Aufgrund von Hückel-MO-Berechnungen am $S_4N_3^+$ wurde dessen Elektronenspektrum als ein $10\text{-}\pi$ -Elektronensystem gedeutet¹¹⁾. Ähnlich konnte man die Stabilität von $S_3N_2Cl^+$ und $S_3N_2^{2+}$ durch eine $6\text{-}\pi$ -Elektronenanordnung beschreiben. *Banister* und *Dainty*¹²⁾ erhielten kürzlich **8** und **9** aus **1** in $SOCl_2$.

¹¹⁾ D. A. Johnson, G. D. Blyholder und A. W. Cordes, Inorg. Chem. **4**, 1790 (1965).

¹²⁾ A. J. Banister und P. J. Dainty, J. C. S. Dalton **1972**, 2658.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Lösungsmittel, Geräte und die verwendeten Substanzen waren sorgfältig getrocknet. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät 457 von Perkin-Elmer, die NMR-Spektren mit dem Gerät NV 14 von Varian vermessen. Für die ^{19}F -NMR-Spektren diente CFCl_3 als äußerer Standard.

Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Verbindungen 2–4: 0.05 mol **1**¹³⁾ werden in 200 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt. Unter Rühren tropft man langsam 0.05 mol der entsprechenden Sulfonsäure in einer Stickstoffatmosphäre zu. Die HCl-Entwicklung setzt bei Raumtemp. ein. Nach ihrem Ende wird die ausgefallene Verbindung aus Methylenchlorid umkristallisiert. Die Umsetzungen verlaufen quantitativ.

1-Chlor-1,2,4,3,5-trithiadiazolium-chlorosulfat (2): Schmp. 135°C , Ausb. 87%.

$\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4$ (275.2) Ber. Cl 25.77 N 10.18 S 46.61 Gef. Cl 25.9 N 10.3 S 46.0

IR: 1278 sst, 1208 sst, 1030 sst, 950 sst, 809 s, 772 s, 750 sst, 716 sst, 590 sst, 534 sst, 469 sst, 400 sst, 388 sst, 370 cm^{-1} st.

1-Chlor-1,2,4,3,5-trithiadiazolium-fluorosulfat (3): Schmp. 120°C , Ausb. 85%.

$\text{ClFN}_2\text{O}_3\text{S}_4$ (258.7) Ber. Cl 13.70 F 7.34 N 10.83 S 49.57
Gef. Cl 13.9 F 7.2 N 10.9 S 49.0

IR: 1285 st, 1270 st, 1170 s, 1053 st, 933 sst, 775 st, 722 sst, 578 sst, 560 st, 468 st, 421 st, 406 sst, 387 cm^{-1} s. — ^{19}F -NMR: $\delta -40.4$ ppm.

1-Chlor-1,2,4,3,5-trithiadiazolium-trifluormethylsulfat (4): Schmp. 141°C , Ausb. 97%.

$\text{CClF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4$ (308.8) Ber. C 3.89 Cl 11.48 F 18.46 N 9.07 S 41.54
Gef. C 4.0 Cl 10.8 F 19.1 N 9.1 S 41.0

IR: 1232 sst, 1189 s, 1164 st, 1023 sst, 950 sst, 765 st, 700 st, 669 st, 640 sst, 583 st, 570 s, 519 st, 477 st, 420 cm^{-1} sst. — ^{19}F -NMR: $\delta +78.5$ ppm.

Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Verbindungen 5–7: Analog der Darstellung von **2–4** läßt man zu 0.05 mol $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ (**1**) in CH_2Cl_2 etwas mehr als 0.1 mol der entsprechenden Sulfonsäure tropfen. Man kocht mehrere Stunden unter Rückfluß. Die entstehenden Verbindungen können aus CH_2Cl_2 oder einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und CCl_4 umkristallisiert werden.

1,2,4,3,5-Trithiadiazoldium-bis-chlorosulfat (5): Schmp. 183°C , Ausb. 79%.

$\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_5$ (355.3) Ber. Cl 19.96 N 7.89 S 49.74 Gef. Cl 20.2 N 7.8 S 48.2

IR: 1220 st, 1165 st, 1020 st, 945 st, 785 s, 750 sst, 718 sst, 585 sst, 536 sst, 471 st, 390 sst, 365 cm^{-1} st.

1,2,4,3,5-Trithiadiazoldium-bis-fluorosulfat (6): Schmp. 173°C , Ausb. 84%.

$\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_5$ (322.4) Ber. F 11.79 N 8.69 S 49.74 Gef. F 11.2 N 8.7 S 48.2

IR: 1250 sst, 1183 st, 1036 sst, 770 st, 641 sst, 584 st, 522 cm^{-1} sst. — ^{19}F -NMR: $\delta -58$ ppm.

1,2,4,3,5-Trithiadiazoldium-bis-trifluormethylsulfat (7): Schmp. 160°C , Ausb. 71%.

$\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_5$ (422.4) Ber. C 5.69 F 26.99 N 6.63 S 37.96
Gef. C 5.8 F 26.0 N 6.5 S 37.6

IR: 1278 st, 1169 st, 1076 s, 1030 st, 949 st, 750 st, 719 st, 590 st, 538 st, 472 cm^{-1} st. — ^{19}F -NMR: $\delta +64.2$ ppm.

¹³⁾ W. L. Jolly und K. D. Maguire, Inorg. Syn. **9**, 102 (1967).

Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Verbindungen 8–11: 0.02 mol **1** werden mit 0.02 mol für die Verbindungen **8–10** und mit 0.04 mol des entsprechenden Metallchlorids für die Verbindung **11** unter einer Stickstoffatmosphäre in 400 ml CH_2Cl_2 zusammengegeben. Nun rührt man bei Raumtemp. ca. 24 h. Nach Abfiltrieren ungelöster Stoffe unter Stickstoff läßt man die entstandenen Verbindungen aus der CH_2Cl_2 -Lösung auskristallisieren.

1-Chlor-1,2,4,3,5-trithiadiazolium-tetrachloroaluminat (8): Gelbe Kristalle, Schmp. 90°C (Lit.¹² 89°C), Ausb. 46%.

$AlCl_5N_2S_3$ (328.5) Ber. Cl 53.97 N 8.53 S 29.28 Gef. Cl 53.9 N 8.6 S 29.3

IR: 1209 s, 1149 s, 1011 st, 981 s, 943 sst, 770 s, 733 s, 698 s, 569 st, 523 s, 479 st, 463 sst, 429 st, 381 st, 336 cm^{-1} m.

1-Chlor-1,2,4,3,5-trithiadiazolium-tetrachloroferrat (9): Gelbe Kristalle, Schmp. 95°C (Lit.¹² 83°C), Ausb. 35%.

$Cl_5FeN_2S_3$ (357.3) Ber. Cl 49.61 N 7.84 S 26.92 Gef. Cl 49.5 N 7.9 S 26.0

IR: 1190 s, 1048 m, 940 sst, 783 s, 747 m, 709 s, 589 st, 543 s, 469 st, 421 sst, 371 cm^{-1} sst.

1-Chlor-1,2,4,3,5-trithiadiazolium-tetrachloroantimonat (10): Bräunliche Kristalle, Schmp. 160°C, Ausb. 53%.

$Cl_5N_2S_3Sb$ (423.3) Ber. Cl 41.89 N 6.62 S 22.73 Gef. Cl 42.1 N 7.0 S 21.8

IR: 1164 s, 1008 m, 942 sst, 703 sst, 609 s, 586 st, 566 s, 471 st, 437 st, 399 s, 370 sst, 322 cm^{-1} m.

1,2,4,3,5-Trithiadiazoldium-bis-hexachloroantimonat (11): Bräunliche Kristalle, Schmp. 150°C, Ausb. 38%.

$Cl_{12}N_2S_3Sb_2$ (793.2) Ber. Cl 53.63 N 3.53 S 12.13 Gef. Cl 54.5 N 3.8 S 12.6

IR: 1150 s, 1030 st, 990 s, 949 sst, 795 st, 749 s, 672 m, 582 sst, 518 m, 480 st, 438 s, 370 cm^{-1} sst.

[246/73]