

Über die Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten an Tetraschwefeltetranitrid¹⁾

Rolf Appel*, Mathias Montenarh und Ingo Ruppert

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

Eingegangen am 22. Juli 1974

Halogensulfonylisocyanate $R-SO_2-NCO$ ($R = F, Cl$) sowie Sulfonyldiisocyanat ($R-SO_2-NCO$) bilden mit S_4N_4 Monoadditionsverbindungen $R-SO_2-NCO \cdot S_4N_4$ (**2a, b, c**), die sich thermisch in ihre Ausgangskomponenten spalten lassen. **2a–c** werden spektroskopisch charakterisiert. Die ausschließliche Bildung eines Monoadduktes wird auf eine 1,4-Cycloaddition des Isocyanates an S_4N_4 zurückgeführt. Bei der Darstellung und der thermischen Zersetzung von **2a–c** kann ESR-spektroskopisch das bekannte $S_2N_2^{+ \cdot}$ -Radikalkation nachgewiesen werden, außerdem ergeben sich Hinweise auf eine Radikalspezies mit 3 kopplungsaktiven N-Atomen, von denen 2 magnetisch äquivalent sind ($R-SO_2-N^*N_2S_x^1$). Fluorsulfonylisocyanat wurde nach einem neuen Verfahren durch Fluorierung von Chlorsulfonylisocyanat mit Phenylcarbamoylfluorid gewonnen.

The Cycloaddition of Sulfonyl Isocyanates to Tetrasulfurtetranitride¹⁾

Halogensulfonyl isocyanates $R-SO_2-NCO$ ($R = F, Cl$) as well as sulfonyl diisocyanates ($R-SO_2-NCO$) react with S_4N_4 to give monoaddition compounds $R-SO_2-NCO \cdot S_4N_4$ (**2a, b, c**). These can be split thermally into the initial reactants. **2a–c** are characterized spectroscopically. The monoaddition product is formed without exception and is explained by 1,4-cycloaddition of the isocyanate to S_4N_4 . During the preparation and thermal decomposition of **2a–c** the existence of the known $S_2N_2^{+ \cdot}$ -radical cation can be shown by e. s. r. spectroscopic means; furthermore, there is evidence for a radical species with three active coupling N-atoms, of which two are magnetically equivalent ($R-SO_2-N^*N_2S_x^1$). Fluorosulfonyl isocyanate was obtained by fluorination of chlorosulfonyl isocyanate with phenylcarbamoyl fluoride.

Obwohl Tetraschwefeltetranitrid eine Vielzahl²⁾ von Lewis-Säure/Base-, Redox- und Ringkontraktionsreaktionen eingeht, sind Cycloadditionen bislang nur mit speziellen, gespannten Olefinen vom Typ des Norbornens und seiner Derivate bekannt^{3,4)}. Im Rahmen unserer Arbeiten über anorganische Ringsysteme schien es uns deshalb interessant, polare, heterokumulierte Doppelbindungssysteme an das S_4N_4 -Käfigmolekül zu addieren.

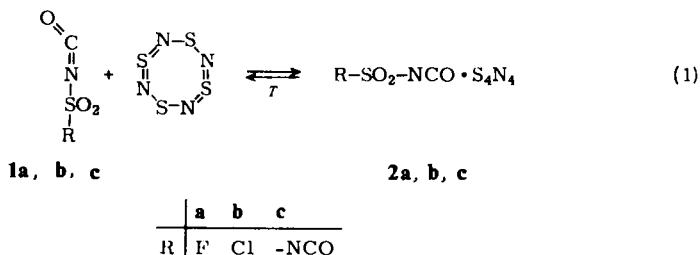
¹⁾ 56. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 55. Mitteil.: I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, Chem. Ber. 107, 3426 (1974).

²⁾ H. G. Heal, in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 15, Academic Press, New York 1972.

³⁾ M. Becke-Goehring und R. Z. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 1 (1958).

⁴⁾ M. R. Brinkman und C. W. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1550 (1972).

Während bei Versuchen mit Iminotriorganylphosphoranen kein Angriff an der ylidischen P=N-Bindung beobachtet werden konnte – vielmehr trat Ringverengung unter Bildung des phosphoranylidenamino-substituierten Cyclotrithiazens¹⁾ ein –, reagieren anorganische Sulfonylisocyanate im erwarteten Sinne. Wird eine Lösung der Halogensulfonylisocyanate **1a** und **b** bzw. des Diisocyanats **1c** in Methylenchlorid bei Raumtemperatur portionsweise mit einer äquimolaren Menge S₄N₄ versetzt, so fallen die Addukte **2a–c** in praktisch quantitativer Ausbeute als schwer lösliche orangefarbene bis rote feinkristalline Niederschläge an.



Ihre Zusammensetzung als Monoadditionsverbindungen des Tetraschwefeltetranitrids ergibt sich aus der Elementaranalyse und der massenspektrometrischen Untersuchung von **2b**. Während bei **2a** und **c** im geheizten Direktinlaß durch die rückläufige Spaltung in die leichter flüchtigen Ausgangskomponenten nur ein Mischspektrum von S₄N₄ und den entsprechenden Isocyanaten **1a** bzw. **c** registriert werden kann, weist **2b** als massenhöchsten Peak den mit der Masse (M⁺ – ClSN) auf. Obgleich auch hier eine Überlagerung des Massenspektrums mit der Fragmentierung der Spaltprodukte, also eine thermische Zersetzung vor der eigentlichen Ionisierung, mit Sicherheit nicht auszuschließen ist, wird die Molekülgröße durch die plausible Thiazylchlorid-Eliminierung wahrscheinlich gemacht.

Die zunächst massenspektrometrisch beobachtete thermische Dissoziation (Rückreaktion nach Gl. (1)) konnte im präparativen Maßstab bestätigt werden. Werden **2a, b** und **c** unterhalb ihres Zersetzungspunktes einer Hochvakuumsublimation unterworfen, so scheidet sich langsam S₄N₄ am Kühlfinger ab, das leicht durch sein charakteristisches IR-Bandenmuster im Bereich von 1000 bis 500 cm⁻¹ identifiziert werden kann.

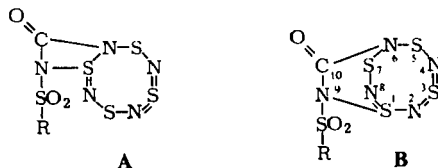
Alle Versuche, analog den Bis-Cycloaddukten mit Olefinen^{3,4)} 2 Moläquiv. Isocyanat **1a–c** an S₄N₄ zu addieren, schlugen fehl. Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen geht der zweite Isocyanat-Rest des bifunktionellen **1c** nach erfolgter Monoaddition keine intramolekulare Reaktion mehr ein. Auch die intermolekulare Addition eines weiteren S₄N₄-Moleküls an **2c** (Molverhältnis **1c** : S₄N₄ wie 1:2) konnte nicht erzwungen werden.

In diesem Zusammenhang scheint es uns interessant, darauf hinzuweisen, daß die reaktionsträgeren Organylisocyanate und Organylsulfonylisocyanate unter gleichen Bedingungen keine Cycloadditionsreaktionen eingehen. Das besondere Reaktionsverhalten der Halogensulfonylisocyanate und **1c** bekräftigt somit ihre Sonderstellung in der Isocyanat-Chemie.

Struktur der Additionsverbindungen

Das IR-Spektrum von **2a**–**c** weist im Bereich von 1690–1660 cm^{-1} die zu erwartende Carbonylbande auf. Zusätzlich zeigt **2c** bei höheren Wellenzahlen (2205 cm^{-1}) die starke Absorption der nicht addierten Isocyanat-Funktion. Intensive Banden im Bereich von 1350–1320 und 1180–1140 cm^{-1} werden jeweils der Sulfonyl-Gruppierung zugeordnet. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **2a** besteht aus einem Signal mit der relativen Verschiebung von -53.2 ppm gegenüber Trichlorfluormethan, wie sie für den Fluorsulfonyl-Rest charakteristisch ist (z. B.: **1a**: $\delta(\text{F})$: -63.91 ppm). Diese Befunde stehen nur im Einklang mit der üblichen 1,2-dipolaren Addition an die aktivierte C=N-Doppelbindung der Isocyanate **1a**–**c** und schließen eine Cyclisierung unter Einbeziehung des Carbonyl-Sauerstoffatoms oder eine Umlagerung des gesamten Sulfonylisocyanat-Molekülteiles aus. Die leichte Rückreaktion nach Gl. (I) macht ebenfalls eine Änderung der Atomsequenz im gebundenen Halogensulfonylisocyanat unwahrscheinlich.

Während die Art der Addition des Isocyanates also spektroskopisch gesichert ist, erweist sich die Verknüpfung mit dem S_4N_4 -Anteil als problematisch. Neben Strukturen, in denen alternativ N- und S-Atome nucleophil bzw. elektrophil an die C=N-Doppelbindung gebunden sind, wie das (N-1, S-2)- oder (N-1, S-4)-Cycloadditionsprodukt **A** bzw. **B** wäre z. B. auch eine 1,3-Verknüpfung über gleiche Atome (N bzw. S) theoretisch denkbar.



Hierbei bezieht sich die Indizierung der Atome auf die Sequenz im freien S_4N_4 -Gerüst und nicht auf die unterschiedliche Bezifferung im Bicyclus **B**, die nach den allgemeinen Nomenklaturregeln für verbrückte Heterocyclen durchgeführt wurde.

Obwohl im Falle der Reaktion von S_4N_4 mit Olefinen nunmehr eine (N-1, N-3)-Addition unter Ausbildung eines Thiadiazolidin-Fünfringes als bewiesen angesehen werden darf⁴⁾, halten wir diese Art der Verknüpfung auf die Isocyanataddukte nicht für übertragbar. Es bestehen nämlich keinerlei Hinweise für die hiernach zu fordernde Hydrazin-Brücke. Das Fehlen von CS-haltigen Fragment-Ionen im Massenspektrum von **2b** schließt eine an sich unwahrscheinliche (S-1, S-3)-Cycloaddition ebenfalls aus. Obwohl zwischen Struktur **A** bzw. **B** spektroskopisch keine Entscheidung zu treffen ist, erklärt die (N-1, S-4)-Cycloaddition (**B**) die ausschließliche Bildung eines Monoadduktes aus sterischen Gründen besser. Liegt Verknüpfung **B** vor, was mit Sicherheit nur durch eine Röntgenstrukturanalyse zu beweisen ist, so wäre hiermit erstmals ein Beispiel für die ursprünglich irrtümlich bei der Olefin-Addition angenommene (2 + 4)-Cycloaddition gefunden³⁾.

ESR-Spektroskopische Untersuchungen

Die rote Farbe der Reaktionslösung sowie das Schmelzverhalten der Addukte veranlaßte uns, **2a** – **c** mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenspinresonanz auf evtl. gebildete Radikalspezies zu untersuchen. Sowohl während der Reaktionsverfolgung bei Raumtemperatur in Dimethoxyäthan(DME)-Lösung als auch in der Schmelze am Zersetzungspunkt kann ein mehr oder minder ausgeprägtes, komplexes Spektrum entsprechend Abb. 1a) aufgenommen werden. Eine Temperatursteigerung bewirkt in allen Fällen eine Erhöhung der Radikalkonzentration.

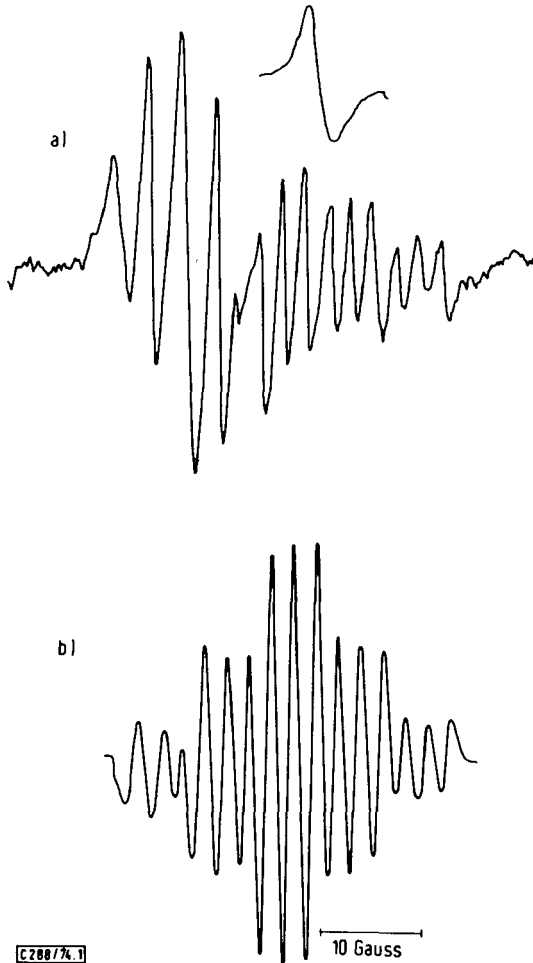
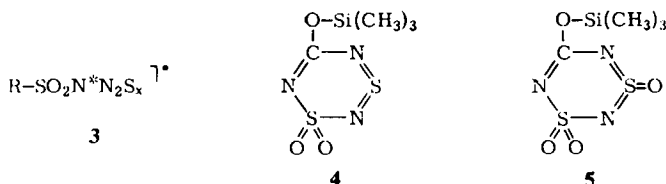


Abb. 1a. ESR-Spektrum von **2b** in DME am Zersetzungspunkt. Die Aufnahme zeigt im rechten, oberen Teil das Signal des Diphenylpicrylhydrazyl-Standards zur numerischen *g*-Wert-Bestimmung

b) ESR-Spektrum von **4** bzw. **5** in DME am Zersetzungspunkt

Abb. 1a) kann nur als Überlagerung der ESR-Signale zweier SN-Radikalspezies gedeutet werden. Die bei niederem Feld beobachtbare Quintett-Hyperfeinstruktur mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:3:2:1 muß von einem Radikal mit 2 magnetisch äquivalenten ^{14}N -Kernen stammen. Der Vergleich nach Kopplungskonstante ($a_{\text{N}} = 3.43$ Gauss) und g -Faktor (2.0113 ± 0.0001) erlaubt seine Identifizierung als literaturbekanntes S_2N_2^{+} -Radikal-Kation^{5,6)}. Zu höherem Magnetfeld hin schließen sich 3 Signale mit jeweils Triplettauffächerung an. Aus ihrem ungefähren Flächenverhältnis von 3:2:1 in Feldrichtung ist zu folgern, daß 2 weitere Linien vom Spektrum des S_2N_2^{+} -Radikals überdeckt werden. Dieses neuartige Quintett-Muster mit Triplettefeinstruktur ist nur einem Radikal mit 3 an der Kopplung beteiligten ^{14}N -Kernen zuzuordnen, von denen 2 magnetisch gleichwertig sind (Quintett) und dessen zusätzliche Aufspaltung in 3 äquidistante Linien vom Flächenverhältnis 1:1:1 durch ein weiteres unterschiedliches Stickstoffatom mit der Kernspinzahl $J = 1$ hervorgerufen wird. Die Aufspaltung zu einem Triplett schreiben wir dem Sulfonylamid-Stickstoff (N^*) des Radikals zu. Diese Deutung steht im Einklang mit dem allgemeinen Befund, daß mit einer Verringerung der Elektronendichte an vergleichbaren Kernen eine Erniedrigung der Kopplungskonstante einhergeht. Der elektronenziehende Effekt der (Halogen)sulfonylgruppe reduziert also die Kopplung von $a_{\text{N}} = 6.82$ auf $a_{\text{N}^*} = 2.03$ Gauss im selben Radikal.

Zusammenfassend läßt sich somit die Konstitution der dem 15-Linienspektrum zugrundeliegenden Radikalspezies mit der Zusammensetzung $\text{R}-\text{SO}_2\text{N}^*\text{N}_2\text{S}_x^{1+}$ (3) am besten wiedergeben. Über die Größe von x kann ESR-spektroskopisch wegen des fehlenden Kernmomentes am ^{32}S -Atom keinerlei Aussage gemacht werden. Der Befund, daß 3 sowohl während der Adduktbildung als auch bei der thermischen Zersetzung der Cycloadditionsverbindungen beobachtet wird, deutet im Zusammenhang mit der rückläufigen Spaltung nach Gl. (1) auf eine Bildung in einer Nebenreaktion von **1a** – c mit S_4N_4 hin.



Um die Zuordnung **3** zu überprüfen, suchten wir nach weiteren ESR-aktiven Molekülen mit Sulfonyl-Stickstoff- sowie zumindest zwei weiteren kopplungsfähigen N-Atomen. Hierbei kamen Reaktionen mit S_4N_4 oder Verbindungen mit dem oligomeren Thiazyl-Strukturelement von vornherein nicht in Betracht. Wie aus gesonderten Experimenten hervorgeht, bildet S_4N_4 im lewis-basischen Medium SN_2^{-} -Radikal-Anionen¹⁾, im sauren Medium (z. B. mit konz. Schwefelsäure⁵⁾ oder Dimethylsulfat) dagegen die erwähnten $\text{S}_2\text{N}_2^{1+}$ -Kationen. Diese überlagern jedoch wie in Abb. 1a die Aufnahme und schmälern dadurch die Aussagekraft des Spektrums. Ein mit **3** identi-

⁵⁾ S. A. Lipp, J. J. Chang und W. L. Jolly, Inorg. Chem. **9**, 1970 (1970).

⁶⁾ R. Appel, I. Ruppert, R. Milker und V. Bastian, Chem. Ber. **107**, 380 (1974).

sches ESR-Spektrum, das frei von anderen Radikalspezies ist, konnte bei der Darstellung und thermischen Zersetzung der Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen **4** und **5** (s. Abb. 1b)) aufgenommen werden. Ein Strukturvorschlag für **3** kann z. Z. noch nicht gemacht werden.

4 und seine oxidierte Form **5** werden durch Cyclisierung von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid^{7,8)} oder *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefel(VI)-oxididiimid⁸⁾ mit **1b** gewonnen.

Herrn Dipl.-Chem. R. Milker danken wir für die Aufnahme der ESR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen führte das Laboratorium I. Beetz, Kronach, durch. Die nicht korrigierten Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in verschlossenen Kapillaren bestimmt. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit dem hochauflösenden Gerät der Fa. Perkin-Elmer, Typ 325, aufgenommen. Zur massenspektroskopischen Untersuchung stand das Gerät Typ 9000 der Fa. LKB Produkter, Bromma/Schweden, zur Verfügung. Die Massenspektren wurden im Direkteinlaß nach der Ionenstoßmethode registriert. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum wurde mit einem Gerät der Fa. Varian Associates, Typ 56/60, mit Trichlorfluormethan als innerem Standard aufgenommen. Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian V-4502 EPR-Spektrometer im x-Band bei 100 KHz Modulationsfrequenz aufgezeichnet.

Ausgangsmaterialien

Tetraschwefeltetranitrid⁹⁾, Chlorsulfonylisocyanat¹⁰⁾ und Sulfonyldiisocyanat¹¹⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften dar.

Fluorsulfonylisocyanat wurde aus Chlorsulfonylisocyanat und Phenylcarbamoylfluorid hergestellt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß das Arbeiten in Druckgefäßen aus Eisen¹²⁾ umgangen wird und in Glasapparaturen gearbeitet werden kann: In einem mit einer 30 cm langen Spiegelkolonne versehenen Kolben läßt man bei 90–100°C zu 27.8 g (0.2 mol) Phenylcarbamoylfluorid, 28.3 g (0.2 mol) Chlorsulfonylisocyanat tropfen und fängt die bei 59–62°C übergehende wasserklare Flüssigkeit in einer mit der Spiegelkolonne über einen Kühler verbundenen Vorlage auf. Das Destillat wird gegebenenfalls erneut fraktioniert. Ausb. 20.6 g (82.5%), Sdp. 61–62°C.

¹⁹F-NMR: $\delta(\text{F}) = -63.91$ ppm. — MS (70 eV): $m/e = 125$ (M⁺, 37%), 106 (SO₂NCO, 18%), 83 (FSO₂, 100%), 67 (FSO, 69%), 64 (SO₂, 26%), 48 (SO, 79%), 46 (SN, 20%).

S₄N₄ und die neuen Verbindungen **2a–c** sind wegen möglicher Explosionsgefahr nur unter Sicherheitsmaßnahmen zu handhaben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **2a–c**

10 mmol **1a–c** werden in ca. 40 ml trockenem Methylenchlorid vorgelegt. Dazu gibt man im Argongegenstrom portionsweise 10 mmol S₄N₄. Nachdem etwa die Hälfte des S₄N₄

7) H. W. Roesky und B. Kutzt, Chem. Ber. **107**, 1 (1974).

8) R. Appel, H. Uhlenhaut und M. Montenarh, Z. Naturforsch., im Druck.

9) S. Y. Tyree, Inorganic Syntheses, Bd. 9, S. 98, McGraw Hill, New York 1967.

10) R. Graf, Chem. Ber. **89**, 1071 (1956).

11) Farbwerke Hoechst AG (Erf. R. Graf), D. B. P. 940351 (6. März 1954) [C. **1956**, 13555].

12) Farbwerke Hoechst AG (Erf. H. Hahn), D. B. P. 1083791 (6. Dez. 1958) [C. **1961**, 12999].

zugegeben ist, fällt nach vorhergehender Trübung ein orangefarbener bis roter Niederschlag aus, der über eine geschlossene Fritte abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet wird.

9-Fluorsulfonyl-10-oxo-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5,7-tetrathia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[4.2.2]deca-2,3,8-trien (2a): Ausb. 97%. Zers.-P. 95°C.

^{19}F -NMR: $\delta = -53.2$ ppm. — IR^- (KBr): 1685 sst, 1346 sst, 1255 sst, 1178 sst, 1048 st, 985 sst, 920 sst, 825 st, 745 st, 735 sst, 630 st cm^{-1} .

$\text{CFN}_5\text{O}_3\text{S}_5$ (309.3) Ber. C 3.88 N 22.64 S 51.83 Gef. C 3.90 N 22.68 S 51.97

9-Chlorsulfonyl-10-oxo-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5,7-tetrathia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[4.2.2]deca-2,3,8-trien (2b): Ausb. 99%. Zers.-P. 91°C.

IR (KBr): 1690 sst, 1345 m, 1325 sst, 1240 sst, 1161 sst, 1155 sst, 975 sst, 920 st, 815 st, 795 st, 743 st cm^{-1} . — MS (70 eV): $m/e = 244$ ($\text{M}^+ - \text{ClSN}$, 1%), 198 ($\text{SO}_2\text{NCOS}_2\text{N}_2$, 2%), 184 (S_4N_4 , 18%), 138 (S_3N_3 , 86%) 106 (SO_2NCO , 100%), 99 (ClSO_2 , 6%), 92 (S_2N_2 , 50%), 78 ($\text{SO}_2\text{N/S}_2\text{N}$, 36%), 64 (SO_2 , 26%), 48 (SO , 21%), 46 (SN , 97%), 42 (NCO , 18%).

$\text{CClN}_5\text{O}_3\text{S}_5$ (325.8) Ber. C 3.68 N 21.49 S 49.20 Gef. C 3.70 N 21.55 S 49.06

9-Isocyanatosulfonyl-10-oxo-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5,7-tetrathia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[4.2.2]deca-2,3,8-trien (2c): Ausb. 93%. Zers.-P. 96°C.

IR (KBr): 2205 sst, 1663 sst, 1325 sst, 1260 sst, 1145 sst, 1055 m, 995 s, 970 m, 923 m, 825 m, 787 m cm^{-1} .

$\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_5$ (332.4) Ber. C 7.22 N 25.28 S 48.23 Gef. C 7.23 N 25.34 S 48.18