

Ein Beitrag zur Chemie des S_3N_2 -Ringgerüstes

Herbert W. Roesky* und Enno Janßen

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.,
D-6000 Frankfurt/M. 50, Niederurseler Hang

Eingegangen am 21. Januar 1975

Aus den Fluorverbindungen **5a, b** bzw. 2,4,6-Trifluor-*s*-triazin wurden mit $N[Sn(CH_3)_3]_3$ die Acht- und Zehnring-Amine $F_7P_4N_4 - N[Sn(CH_3)_3]_2$ (**6a**) und $F_9P_5N_5 - N[Sn(CH_3)_3]_2$ (**6b**) sowie das Triazinylamin $F_2C_3N_3 - N[Sn(CH_3)_3]_2$ dargestellt. Diese Amine reagieren mit dem Trithiadiazolium-chlorid **1** zu den *N*-(Trithiadiazolyli-den)aminen **7a, b** bzw. **8**, bei denen wir in Analogie zu **3** einen fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ring als Substituenten annehmen. Im Gegensatz dazu erhält man aus dem Sechsring-Amin $F_3P_3N_3 - N[Sn(CH_3)_3]_2$ mit 2,4,6-Trichlor-*s*-trithiatriazin das *N*-(Triazatriphosphorinyl)sulfodiimid **9**, für das eine hufeisenförmige N – S – N – S-Kette diskutiert wird.

A Contribution to the Chemistry of the S_3N_2 -ring

The fluoro compounds **5a, b** and 2,4,6-trifluoro-*s*-triazine react with $N[Sn(CH_3)_3]_3$ to yield the eight- and ten-membered amines $F_7P_4N_4 - N[Sn(CH_3)_3]_2$ (**6a**) and $F_9P_5N_5 - N[Sn(CH_3)_3]_2$ (**6b**) as well as the triazinylamine $F_2C_3N_3 - N[Sn(CH_3)_3]_2$. These amines react with the trithiadiazolium chloride **1** to give the *N*-(trithiadiazolyli-den)amines **7a, b** or **8**. In analogy to **3** we assume for the substituent a five-membered sulfur-nitrogen ring. In contrast to this we obtained from the six-membered ring $F_3P_3N_3 - N[Sn(CH_3)_3]_2$ with 2,4,6-trichloro-*s*-trithiatriazine the *N*-(tri-azatriphosphorinyl)sulfodiimide **9**, for which a horseshoe-like N – S – N – S-structure is discussed.

$S_3N_2Cl_2$ (**1**) ist sehr einfach zugänglich, indem Ammoniumchlorid und Dischwefel-dichlorid unter Rückfluß erhitzt werden¹⁾. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen besteht die Verbindung aus einem fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ring²⁾.

Diese Struktur ist recht ungewöhnlich, weil ein Chloratom ionogen vorliegt, während das andere kovalent an ein Schwefelatom gebunden ist. Die vier SN-Abstände innerhalb des Rings sind alle von unterschiedlicher Länge. **1** konnte erfolgreich für die Darstellung von Schwefel-Stickstoff-Ketten eingesetzt werden³⁾.

Es fehlen jedoch bislang Angaben über Umsetzungen von **1**, bei denen der Ring erhalten bleibt und beide Chloratome durch einen Rest mit Doppelbindungscharakter ersetzt sind. Wir haben kürzlich **1** mit **2** umgesetzt⁴⁾ und unter $(CH_3)_3SnCl$ -Abspaltung **3** erhalten. In **3** wäre auch ein sechsgliedriger S_3N_3 -Ring denkbar. Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen von **3**, die von Rayment⁵⁾ durchgeführt wurden, haben den Fünfring bestätigt.

¹⁾ W. L. Jolly, K. D. Maguire und D. Rabinovich, Inorg. Chem. 2, 1304 (1963).

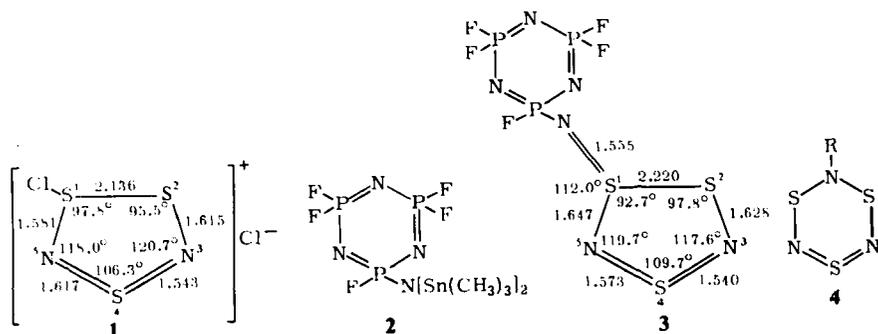
²⁾ A. Zalkin, T. E. Hopkins und D. H. Templeton, Inorg. Chem. 5, 1767 (1966).

³⁾ H. W. Roesky und M. Dietl, Angew. Chem. 85, 453 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 424 (1973).

⁴⁾ H. W. Roesky und E. Janßen, Chemiker-Ztg. 98, 260 (1974).

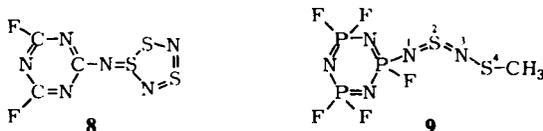
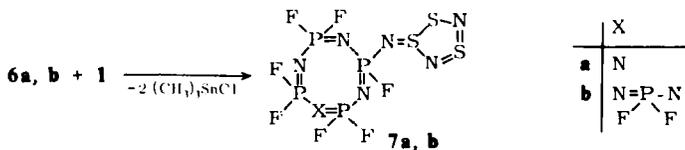
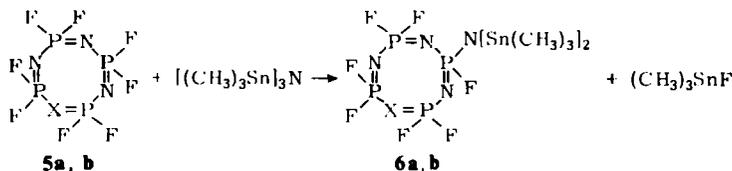
⁵⁾ I. Rayment, persönliche Mitteil.

Durch die Erhöhung der Elektronendichte in **3** gegenüber **1** sind die Abstände S^1-S^2 und S^1-N^5 erheblich länger, während die Bindungslängen im 6π -Elektronengerüst (S^2N^3, N^3S^4, S^4N^5) nur geringfügige Änderungen zeigen. SCF-MO-Rechnungen⁶⁾ ergeben, daß jeder Schwefel zwei π -Elektronen und jedes Stickstoffatom ein π -Elektron



in SN-Ringen zur Verfügung stellt, solange die Koordinationszahl 2 an den Elementen erfüllt ist. Daraus folgt, daß das 6π -Elektronensystem **3** gegenüber einem 8π -Elektronengerüst **4** begünstigt sein könnte oder, wie schon häufiger beobachtet, allein abhängig ist vom Rest R. Um den Substituenteneinfluß aufzuklären und um zu sehen, ob der Fünfring auch mit anderen Liganden stabil ist, haben wir die nachfolgenden Untersuchungen durchgeführt.

5a und **b** reagieren mit Tris(trimethylstannyl)amin unter Spaltung einer Sn-N-Bindung zu den Verbindungen **6a, b**. Setzt man diese mit **1** in Methylenchlorid um, so entstehen unter $(CH_3)_3SnCl$ -Abspaltung die Verbindungen **7a, b**.



⁶⁾ D. B. Adams, A. J. Banister, D. T. Clark und D. Kilcast, *Int. J. Sulfur Chem., Part A* **1**, 143 (1971).

⁷⁾ H. W. Roesky und H. Wiezer, *Chem. Ber.* **106**, 280 (1973).

In Analogie zu den Ausführungen über **3** neigen wir dazu anzunehmen, daß **7a** und **b** ebenfalls einen S_3N_2 -Fünfring besitzen. Aus den IR- und Massenspektren läßt sich dies jedoch nicht zweifelsfrei entnehmen, weil die Fragmentierungen der PN-Ringe bereits außerordentlich unterschiedlich verlaufen und die SN-Schwingungen teilweise mit PN-Schwingungen zusammenfallen. Charakteristisch ist lediglich, daß in allen Fällen die Molekül-Ionen auftreten und daß die Bruchstücke $M^+ - NS$ – wie in den meisten Schwefel-Stickstoff-Ringen – beobachtet werden.

Ersetzt man den Phosphazenenring durch den Triazinring, so bildet sich nach einer ähnlichen Arbeitsvorschrift **8**, ein gelber sublimierbarer Festkörper, dessen Zusammensetzung und Molekülgröße in gasförmigem und flüssigem Zustand durch Elementaranalyse, Massenspektrum und Molekülmasse-Bestimmung ermittelt wurde. Überraschend ist in allen Fällen die Stabilität des Fünfringes, so daß wir für die seinerzeit beschriebene Reaktion von $P_2O_3F_4$ mit $(CH_3)_3SiN=S=NSi(CH_3)_3$ zu $F_2PO-N_3S_3$ heute ebenfalls den fünfgliedrigen Ring bevorzugen⁸⁾. Röntgenstrukturuntersuchungen hierzu sind im Gang.

In diesem Zusammenhang interessierte, ob die Bildungstendenz des Fünfringes so ausgeprägt ist, daß dieser sich auch durch Umlagerung aus einem sechsgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ring bildet. Dazu haben wir **2** mit 2,4,6-Trichlor-s-trithiatriazin ($S_3N_3Cl_3$) im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt. Neben Trimethylzinnchlorid und Dimethylzinnchlorid konnten wir **9** in 25proz. Ausbeute isolieren. **9** ist ein bräunlich kristalliner Festkörper, dessen osmometrische Molekülmasse-Bestimmung in Benzol einen monomeren Aufbau in Lösung ergibt.

Das Massenspektrum von **9** bestätigt, daß protonenhaltige $P_3N_3F_5$ -Derivate stets Ionen liefern wie $P_3N_3F_5H$, die mit großer relativer Häufigkeit auftreten⁷⁾. Das Bruchstück $P_3N_3F_5NCH_3$ kann sinnvoll nur gedeutet werden, wenn man berücksichtigt, daß in linearen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen wie (*p*-ClC₆H₄)₂S₃N₂⁹⁾ und (C₆H₅)₂S₃N₄¹⁰⁾ die SN-Gruppe eine hufeisenartige Form besitzt, die aus 5 Atomen besteht. Wir schlagen deshalb für **9** die angegebene Struktur vor.

Ähnlich wie in **1** und **3** sollte der Winkel $N^1 - S^2 - N^3$ merklich größer sein als der Winkel am Schwefelatom S^4 . Eine teilweise Drehung um die $N^3 - S^4$ -Bindung könnte die Umlagerung der Methylgruppe nach N^1 erklären. Auch die höhere formale Oxidationsstufe am S^2 -Atom deutet auf einen größeren $N^1 - S^2 - N^3$ -Winkel hin.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

⁸⁾ H. W. Roesky und L. F. Grimm, *Angew. Chem.* **84**, 684 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 642 (1972).

⁹⁾ F. B. Olsen und J. C. Barrick, *Inorg. Chem.* **12**, 1353 (1973).

¹⁰⁾ E. M. Holt, S. L. Holt und K. J. Watson, *J. C. S. Dalton* 1974, 1357.

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen, Geräte und Ausgangsverbindungen sind unter ⁷⁾ beschrieben. Für die ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen wurde ein XL 100 Varian-Gerät benutzt.

Darstellung der Verbindungen 6a, b: Zu 0.05 mol **5a** bzw. **b** in 150 ml Äther tropft man unter Rühren, Kühlen und Feuchtigkeitsausschluß langsam 0.05 mol [(CH₃)₃Sn]₃N in 50 ml Äther und rührt noch weitere 2 h. Dann wird vom (CH₃)₃SnF abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt i. Vak. destilliert.

2,4,4,6,6,8,8-Heptafluor-N,N-bis(trimethylstannyl)-1,3,5,7,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵-tetrazatetraphosphorocin-2-ylamin (6a): Helle, viskose Flüssigkeit, Sdp. 78°C/0.01 Torr, Ausb. 62%. – IR (kapillar): 2980 s, 2920 s, 1380 s, 1210 s, 1200 s, 1170 s, 1080 st, 1040 m, 990 st, 940 st, 840 m, 760 sst, 680 cm⁻¹ m. – ¹H-NMR (in Substanz): CH₃ δ = -0.46 ppm, ²J(¹H-¹¹⁷Sn) = 54, ²J(¹H-¹¹⁹Sn) = 56 Hz.

C₆H₁₈F₇N₅P₄Sn₂ (654.6) Ber. C 10.96 H 2.74 F 20.24 N 10.65 P 18.8
Gef. C 11.0 H 2.6 F 20.2 N 10.7 P 18.7

2,4,4,6,6,8,8,10,10-Nonafluor-N,N-bis(trimethylstannyl)-1,3,5,7,9,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵-pentazapentaphosphorocin-2-ylamin (6b): Helle, viskose Flüssigkeit, Sdp. 93°C/0.01 Torr, Ausb. 80%. – IR (kapillar): 2980 s, 2900 s, 1380 – 1400 sst, 1280 m, 1210 s, 1200 s, 1170 s, 1070 st, 990 m, 940 sst, 910 sst, 860 m, 790 m, 725 st, 680 cm⁻¹ m. – ¹H-NMR (in Substanz): CH₃ δ = -0.44 ppm, ²J(¹H-¹¹⁷Sn) = 54, ²J(¹H-¹¹⁹Sn) = 56 Hz.

C₆H₁₈F₉N₆P₅Sn₂ (737.3) Ber. C 9.73 H 1.62 N 11.35 P 20.95
Gef. C 9.6 H 1.6 N 11.2 P 20.7

Darstellung der Verbindungen 7 und 9: Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 0.01 mol **6a, b** bzw. **2** mit 1.94 g (0.01 mol) **1** (für **9** 0.01 mol 2,4,6-Trichlor-s-trithiatiazin) in 70 ml CH₂Cl₂ 2 Tage gerührt und unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das CH₂Cl₂ und ClSn(CH₃)₃ abgezogen und das Produkt i. Vak. sublimiert bzw. destilliert.

2,4,4,6,6,8,8-Heptafluor-N-(1λ⁴,2,4λ⁴,3,5-trithiadiazol-1-yliden)-1,3,5,7,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵-tetrazatetraphosphorocin-2-ylamin (7a): Bräunliche Kristalle, Schmp. 64°C, Sublimation bei 60 – 70°C/0.01 Torr, Ausb. 58%. – IR (KBr): 1395 sst, 1150 st, 990 st, 980 st, 930 st, 865 m, 810 m, 755 st, 715 cm⁻¹.

Massenspektrum: m/e = 451 M⁺ (104), 405 M⁺ – NS (97), 359 P₄N₄F₇NS(13), 313 P₄N₄F₇ (100). Es treten weitere charakteristische Phosphazenenbruchstücke auf.

¹⁹F-NMR (HCCl₃): PF₂ δ = 68.0, PF 48.6 ppm, J_{P-F(PF₂)} = 870, J_{P-F(PF)} = 870 Hz. – ³¹P-NMR (HCCl₃): P(PF₂) δ = +17, P(PF) +7 ppm.

F₇N₇P₄S₃ (451.1) Ber. F 29.49 N 21.72 P 27.49 S 21.28
Gef. F 28.8 N 21.5 P 27.0 S 22.4

2,4,4,6,6,8,8,10,10-Nonafluor-N-(1λ⁴,2,4λ⁴,3,5-trithiadiazol-1-yliden)-1,3,5,7,9,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵-pentazapentaphosphorocin-2-ylamin (7b): Dunkelbraune Flüssigkeit, Sdp. 88 – 89°C/0.01 Torr, Ausb. 62%.

IR (kapillar): 2320 s, 2050 s, 1980 s, 1420 – 1380 sst, 1275 m, 1165 sst, 990 st, 950 – 930 sst, 860 st, 785 m, 755 m, 715 st, 695 cm⁻¹ st. – Massenspektrum: m/e = 534 M⁺ (2%), 488 M⁺ – NS (18), 456 M⁺ – S₂N (2), 412 P₃N₅F₉NH₂ (3), 396 P₃N₅F₉ (100). Es treten weitere charakteristische Phosphazenenbruchstücke auf. – ¹⁹F-NMR (in Substanz): PF₂ δ = 66.5, PF 47.9 ppm, J_{P-F(PF₂)} = 900, J_{P-F(PF)} = 910 Hz.

F₉N₈P₅S₃ (534.1) Ber. F 32.02 N 20.97 P 29.03 S 17.97
Gef. F 32.5 N 20.9 P 29.3 S 17.8

4,6-Difluor-N-(1λ⁴,2,4λ⁴,3,5-trithiadiazol-1-yliden)-s-triazin-2-ylamin (8): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden zu 2.0 g (0.015 mol) 2,4,6-Trifluor-s-triazin in 50 ml CH₂Cl₂ langsam 7.6 g (0.015 mol) N[Sn(CH₃)₃]₃ in 30 ml CH₂Cl₂ getropft. Das ausfallende (CH₃)₃SnF wird abfiltriert, und, ohne das instabile Produkt aufzuarbeiten, werden 2.85 g 1 zugegeben. Die Mischung wird 3 h unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt bei 95–100°C/0.01 Torr sublimiert. Gelber Feststoff, Schmp. 130°C, Ausb. 45%. – IR (KBr): 1600 sst, 1515 sst, 1445 st, 1360 sst, 1220 m, 1120 sst, 1070 st, 990 m, 925 st, 895 st, 810 st, 745 m, 730 st, 665 cm⁻¹ m. – Massenspektrum: *m/e* = 254 M⁺ (9%), 208 M⁺ – NS (55), 162 C₃N₃F₂NS (4), 135 C₃N₃F₃ (5), 116 C₃N₃F₂ (4), 92 N₂S₂ (4), 46 NS (100). – ¹⁹F-NMR (HCCl₃): δ = 39.16 ppm.

C₃F₂N₆S₃ (254.3) Ber. C 14.17 F 37.7 N 32.00 S 15.00
 Gef. C 14.5 F 36.7 N 33.0 S 15.9
 Mol.-Masse 255 (osmometr. in Benzol)

N-Methylthio-N'-(2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triazatriphosphorin-2-yl)schwefeldiimid (9): Bräunliche Kristalle nach Subl. bei 40–50°/0.01 Torr, Schmp. 81°C, Ausb. 25%. – IR (KBr): 2910 s, 1410 m, 1310 m, 1275 sst, 1195 m, 1170 st, 1050 s, 1025 s, 980 m, 955 st, 935 st, 840 sst, 795 st, 735 s, 720 s, 675 cm⁻¹ m. – Massenspektrum: *m/e* = 337 M⁺ (10%), 322 M⁺ – CH₃ (1), 292 P₃N₃F₅NSNH₂ (8), 291 P₃N₃F₅NSNH (8), 276 P₃N₃F₅NS (4), 259 P₃N₃F₅NCH₃ (95), 232 P₃N₃F₅H₂ (7), 231 P₃N₃F₅H (50), 230 P₃N₃F₅ (100). Es treten weitere charakteristische Phosphazenenbruchstücke auf. – ¹H-NMR (HCCl₃): δ = –3.1 ppm. – ¹⁹F-NMR (HCCl₃): PF₂ δ = 68.8, PF 50.1 ppm, *J*_{P–F(PF₂)} = 850, *J*_{P–F(PF)} = 910 Hz.

CH₃F₅N₃P₃S₂ (337.1) Ber. C 3.60 H 0.90 N 20.80 P 27.60 S 19.00
 Gef. C 3.8 H 0.9 N 20.9 P 27.3 S 19.2
 Mol.-Masse 344 (osmometr. in Benzol)

[13/75]