

S₃N₂-Ringe mit fluorhaltigen Substituenten

Herbert W. Roesky*, Gert Holtschneider, Hartmut Wiezer und Bernt Krebs

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.,
D-6000 Frankfurt/M. 50, Niederurseler Hang,
und Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
D-4800 Bielefeld, Universitätsstraße

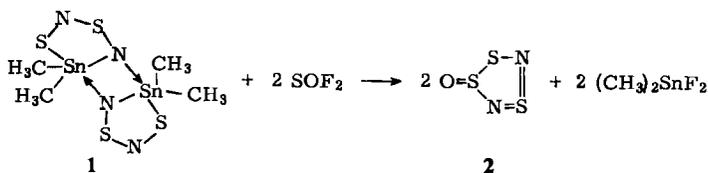
Eingegangen am 19. August 1975

Aus der Zinnverbindung **1** wurde mit SOF₂ ein fünfgliedriges Schwefel-Stickstoff-Oxid **2** hergestellt. **2** reagiert mit FSO₂N=S=O, CF₃SO₂N=S=O bzw. CF₃SO₂N=C=O und n-C₄F₉SO₂NSO zu den 1-Sulfonylimino-1λ⁴,2,4λ⁴,3,5-trithiadiazolen **3**, **4** und **5** unter SO₂- bzw. CO₂-Abspaltung. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** wird mitgeteilt. CH₃SO₂NSO, CF₃S(O)NSO und (CH₃)₃SiNSO ergeben mit **2** lediglich Schwefel und S₄N₄. In **1** lassen sich die Methylgruppen mit SnCl₄ gegen Chloratome unter Bildung von **7** austauschen.

S₃N₂-Rings with Fluorine Containing Substituents

From the tin compound **1** and SOF₂ the five-membered sulfur-nitrogen oxide **2** was prepared. **2** reacts with FSO₂N=S=O, CF₃SO₂N=S=O as well as with CF₃SO₂N=C=O and n-C₄F₉SO₂NSO to yield the 1-sulfonylimino-1λ⁴,2,4λ⁴,3,5-trithiadiazoles **3**, **4** and **5** under evolution of SO₂ as well as CO₂. The X-ray structure analysis of **3** is reported. CH₃SO₂NSO, CF₃S(O)NSO, and (CH₃)₃SiNSO react with **2** to form only sulfur and S₄N₄. In **1** the methyl-groups can be exchanged for chlorine atoms to give **7**.

In einer Kurzmitteilung haben wir die Synthese des ersten Oxids eines fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Rings (**2**) beschrieben¹⁾. Die Verbindung ist sehr einfach zugänglich, indem SOF₂ in eine Suspension von **1** in Methylenchlorid geleitet wird.

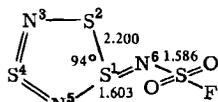
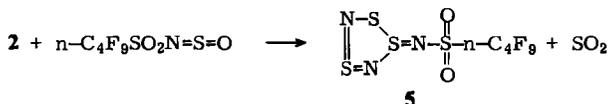
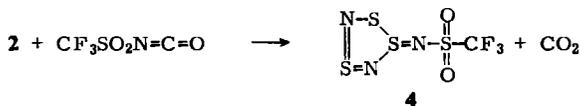
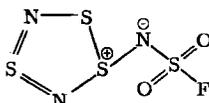
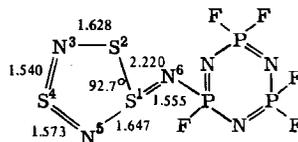


2 ist ein rotes Öl, das vom festen (CH₃)₂SnF₂ durch Destillation i. Vak. abgetrennt werden kann.

Um die Struktur und die chemischen Eigenschaften aufzuklären, haben wir Umsetzungen mit Iminoschwefeloxiden und Isocyanaten durchgeführt. FSO₂N=S=O und CF₃SO₂N=S=O reagieren unter SO₂-Abspaltung zu **3** und **4**.

¹⁾ H. W. Roesky und H. Wiezer, Angew. Chem. **87**, 254 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 258 (1975).

Die Röntgenstrukturanalyse²⁾ bestätigt den cyclischen Aufbau von **3**.

**3a****3b****6**

Für die Diskussion der Struktur wird **3a** mit dem kürzlich von uns beschriebenen **6** verglichen³⁾. Dabei ist auffallend, daß sich innerhalb des S₃N₂-Ringes die S-N-Abstände kaum ändern. Der S¹-S²-Abstand ist mit 2.200 und 2.220 Å in beiden Molekülen annähernd gleich. Lediglich der Winkel am dreifach koordinierten Schwefel S¹ erfährt eine geringe Aufweitung von 92.7° in **6** auf 94° in **3a**.

Wesentlich geändert hat sich der exocyclische S¹-N⁶-Abstand, der mit 1.603 Å sogar länger ist als der benachbarte N⁶-SO₂-Abstand mit 1.586 Å. Die in **3** angegebene Struktur mit alternierender Doppelbindung, wie sie aus der Reaktionsgleichung hervorgeht, gibt nach den Strukturuntersuchungen die Bindungsverhältnisse nicht wieder, so daß hier ein Molekül mit teilweiser Ionenbindung vorliegt, welches durch **3b** veranschaulicht wird. Der Ionencharakter kommt auch in den chemischen Eigenschaften zum Tragen. Während **2** und **6** ohne Zersetzung destillier- bzw. sublimierbar sind, kann **3** nur durch Umkristallisieren rein erhalten werden. Beim Sublimieren werden intensive Farbänderungen von gelb nach braun beobachtet. Aus dem Massenspektrum geht hervor, daß das Molekül-Ion mit einer relativen Häufigkeit von 8% bei *m/e* = 221 auftritt. Größere Ionen werden nicht beobachtet. Besonders interessant erscheinen uns die Massenzahlen 110 und 156, die wir den Bruchstücken SO₂NS und SO₂(NS)₂ zuordnen. Die osmometrische Molekülmassebestimmung in Benzol ergibt für **3** 230 (ber. 221), so daß das Molekül in Lösung ebenfalls monomer vorliegt. Der Wert für die ¹⁹F-NMR-chemische Verschiebung (F δ = -40.38 ppm) fällt in den Erwartungsbereich für eine Fluorsulfonylgruppe. Im FSO₂N(Cl)CF₃ wird diese bei F δ = -44.8 ppm beobachtet⁴⁾. Eine Wanderung des Fluoratoms zu den Schwefelatomen S¹ oder S² in **3a** unter Bildung einer -N=SO₂-Gruppe konnte im

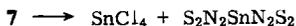
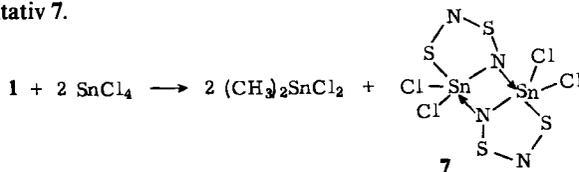
²⁾ B. Krebs et al., in Vorbereitung.

³⁾ H. W. Roesky und E. Janßen, Chem. Ber. **108**, 2531 (1975).

⁴⁾ H. W. Roesky, Angew. Chem. **80**, 236 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 218 (1968).

Kernresonanzspektrum nicht beobachtet werden. – Während Verbindung **4** analog **3** hergestellt werden kann, gelingt es auch, sie bei der Umsetzung des Isocyanats zu isolieren. Die CO_2 -Abspaltung verläuft allerdings langsamer als die Abspaltung des Schwefeldioxids. Mit dieser Reaktion kann gezeigt werden, daß bei den Umsetzungen mit Iminoschwefeloxiden der Schwefel im SO_2 aus der $\text{N}=\text{S}=\text{O}$ -Gruppe stammt. $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ reagiert mit **2** zu **5**, während $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$, $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{N}=\text{S}=\text{O}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ neben flüchtigen Reaktionsprodukten lediglich Schwefel und S_4N_4 ergeben.

Kocht man **1** mit überschüssigem Zinntetrachlorid zwei Tage unter Rückfluß, so entsteht quantitativ **7**.



8

7 kann ohne Zersetzung umkristallisiert werden. Es ist wenig löslich in Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril und Benzol. Wird die Verbindung auf 150°C erhitzt, so zersetzt sie sich unter SnCl_4 -Abspaltung. Das entstehende **8** wird im Massenspektrometer nachgewiesen. Seine Struktur ist bisher noch ungeklärt.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. – ^{19}F -NMR-Spektren: Varian Gerät XL 100 in CH_2Cl_2 mit CFCl_3 als äußerem Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 157. – Massenspektren: Gerät CH 7 der Firma Varian.

1-Oxo-1 λ^4 ,2,4 λ^4 ,3,5-trithiadiazol (2): In eine Suspension von 4,8 g¹⁾ in 200 ml CH_2Cl_2 wird SOF_2 bei Raumtemp. im Überschuß eingeleitet und 3 h gerührt. Das unlösliche $(\text{CH}_3)_2\text{SnF}_2$ wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 1,96 g (70%), Sdp. $55^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

IR: 1125 sst, 980 st, 903 st, 734 sst, 663 cm^{-1} st. – MS: $m/e = 94$ (NS_2O , 4%), 92 (S_2N_2 , 4), 80 (S_2O , 10), 78 (S_2N , 28), 76 (N_2SO , 12), 64 (S_2 , SO_2 , 50), 60 (N_2S , 8), 48 (SO , 46), 46 (NS , 100).

N_2OS_3 (140.2) Ber. N 20.0 O 11.4 S 68.6

Gef. N 19.6 O 11.2 S 68.0 Mol.-Masse 178 (osmometr. in Chloroform)

Darstellung der Verbindungen 3, 4 und 5: Bei ca. 50°C werden 0.01 mol **2** und 0.01 mol $\text{FSO}_2\text{NSO}^{5)}$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}^{6)}$ bzw. $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}^{7)}$ und $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}^{8)}$ so lange gerührt, bis die SO_2 - bzw. CO_2 -Abspaltung beendet ist. Der gelbe Feststoff wird aus Petroläther (Sdp. $60\text{--}80^\circ\text{C}$) umkristallisiert (**3** und **4**) bzw. bei $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr sublimiert (**5**).

⁵⁾ H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **79**, 724 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 711 (1967).

⁶⁾ H. W. Roesky, G. Holschneider und H. H. Giere, *Z. Naturforsch., Teil B* **25**, 252 (1970).

⁷⁾ H. W. Roesky und G. Holschneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 168 (1970); E. Behrend und A. Haas, *Chem.-Ztg.* **95**, 1009 (1970).

⁸⁾ H. W. Roesky, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 870 (1970).

1-Fluorsulfonylimino-1λ⁴,2,4λ⁴,3,5-trithiadiazol (3): Ausb. 1.9 g (86%), Schmp. 84–86°C (Zers.).
¹⁹F-NMR: δ = –40.38 ppm. – IR (Nujol): 1385 sst, 1180 sst, 1015 sst, 985 m, 935 st, 802 sst, 740 s, 730 sst, 670 cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 221 (M⁺, 8%), 175 (M – NS, 4), 156 (SO₂N₂S₂, 2), 138 (S₃N₃, 1), 110 (SO₂NS, 2), 92 (S₂N₂, 20), 83 (SO₂F, 1), 78 (SO₂N, 40), 67 (SOF, 3), 64, (SO₂, 7), 48 (SO, 8), 46 (NS, 100).

FN₃O₂S₄ (221.2) Ber. F 8.6 N 19.0 S 57.9

Gef. F 8.9 N 18.6 S 56.9 Mol.-Masse 230 (osmometr. in Benzol)

1-Trifluormethylsulfonylimino-1λ⁴,2,4λ⁴,3,5-trithiadiazol (4): Ausb. 1.6 g (59%), Schmp. 60–62°C (Zers.).

¹⁹F-NMR: δ = 78.64 ppm. – IR (KBr): 1350 sst, 1240 sst, 1210 sst, 1140 sst, 1120 st, 1050 st, 1015 m, 990 s, 930 m, 745 m, 700 m, 660 cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 271 (M⁺, 3%), 225 (M – NS, 4), 202 (M – CF₃, 3), 138 (S₃N₃, 21), 110 (SO₂NS, 2), 92 (S₂N₂, 16), 78 (SO₂N, 34), 69 (CF₃, 27), 64 (SO₂, 14), 50 (CF₂, 1), 48 (SO, 11), 46 (NS, 100).

CF₃N₃O₂S₄ (271.2) Ber. C 4.4 F 21.0 N 15.5 S 47.3

Gef. C 4.3 F 21.0 N 15.5 S 47.0

1-Nonafluorbutylsulfonylimino-1λ⁴,2,4λ⁴,3,5-trithiadiazol (5): Ausb. 2.5 g (60%), Schmp. 65 bis 67°C (Zers.).

¹⁹F-NMR: CF₃ δ = 81.19 ppm, CF₂ 120.72, 125.02, 127.63. – IR (KBr): 1344 st, 1220 st, 1200 sst, 1118 st, 1037 st, 994 m, 938 m, 782 s, 738 m, 662 cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 421 (M⁺, 2%), 375 (M – NS, 1), 219 (C₄F₉, 2), 202 (M – C₄F₉, 4), 138 (S₃N₃, 36), 131 (C₃F₅, 8), 110 (SO₂NS, 2), 100 (C₂F₄, 4), 92 (S₂N₂, 24), 78 (SO₂N, 48), 69 (CF₃, 32), 64 (SO₂, 12), 48 (SO, 10), 46 (NS, 100).

C₄F₉N₃O₂S₄ (421.2) Ber. C 11.4 F 40.6 N 9.9 S 30.4

Gef. C 11.3 F 40.8 N 9.9 S 30.5

5,5-Dichlor-1,3λ⁴,2,4,5-dithiadiazastannol (7): Zu 0.02 mol 1 in 50 ml CH₂Cl₂ wird 0.03 mol SnCl₄ getropft und anschließend 2 d unter Rückfluß erhitzt. Das entstehende 7 wird aus CH₂Cl₂/SnCl₄ (3 : 1 Gew.-Tle.) umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (95%), Schmp. 174°C (Zers.).

IR (Nujol): 1090 s, 1072 s, 1015 sst, 949 st, 920 st, 715 m, 705 st, 642 m, 631 cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 282 (M⁺, 6%), 260 (SnCl₄, 3), 247 (ClSnS₂N₂, 3), 236 (Cl₂SnNS, 15), 225 (Cl₃Sn, 24), 212 (SnS₂N₂, 4), 201 (ClSnNS, 12), 190 (Cl₂Sn, 8), 166 (SnNS, 12), 155 (SnCl, 62), 120 (Sn, 58), 92 (S₂N₂, 33), 64 (SO₂, 36), 46 (NS, 100), 35 (Cl, 50).

Cl₂N₂S₂Sn (281.6) Ber. Cl 25.1 N 9.9 S 22.8 Sn 42.2

Gef. Cl 25.5 N 9.9 S 22.5 Sn 42.6

[376/75]