

## Kondensationsreaktionen von Schwefeltetrafluorid mit Iminophosphoranen<sup>1)</sup>

Rolf Appel\*, Jörg-R. Lundehn und Eberhard Laßmann

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

Eingegangen am 18. November 1975

Die Umsetzung von Iminophosphoranen mit SF<sub>4</sub> eignet sich zur Darstellung von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Schwefeldiimiden **1a, b** und Bis(schwefeldiimiden) **4a–d**, Bis(iminoschwefeldifluoriden) **3a–e**, cyclischen Schwefeldiimiden **6a–d, f** und 1,2,5-Thiadiazolen **10a–e**. Einige Reaktionen der neuen Substanzklassen werden hier beschrieben.

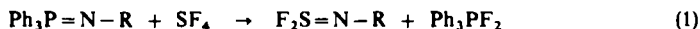
### Condensation Reactions of Sulfur Tetrafluoride with Iminophosphoranes<sup>1)</sup>

The reaction of iminophosphoranes with SF<sub>4</sub> is qualified for the synthesis of symmetric and unsymmetric substituted sulfur diimides **1a, b** and bis(sulfur diimides) **4a–d**, bis(iminosulfur diimides) **3a–e**, cyclic sulfur diimides **6a–d, f**, and 1,2,5-thiadiazoles **10a–e**. Some reactions of the new substances are described.

Eine neue Synthese von Iminoschwefeldifluoriden<sup>2)</sup> und Thiazylfluorid<sup>3)</sup> beruht auf einer Spaltung der (PN)-Doppelbindung in Iminophosphoranen durch Schwefeltetrafluorid. Wir haben diese Untersuchungen jetzt systematisch ausgeweitet und dieses Syntheseprinzip nunmehr zur Darstellung von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Schwefeldiimiden und *N,N'*-Alkylenbis(schwefeldiimiden), *N,N'*-Alkylen- und *N,N'*-Arylenbis(iminoschwefeldifluoriden), cyclischen Schwefeldiimiden und 1,2,5-Thiadiazolen herangezogen.

### Symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Schwefeldiimide

Die Reaktion *N*-substituierter Iminotriphenylphosphorane mit Schwefeltetrafluorid verläuft bei einem Molverhältnis von 1 : 1 nach Gl. (1)<sup>2)</sup>.

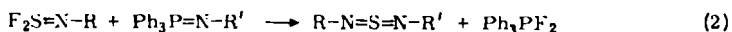


Bei Zusatz eines weiteren mols Iminophosphoran zum Iminoschwefeldifluorid wiederholt sich die (PN)-Spaltung mit der (SF<sub>2</sub>)-Gruppe, und es entsteht neben Difluortriphenylphosphoran noch Schwefeldiimid **1**. Die Umsetzung verläuft glatt und mit guter Ausbeute; sie ist zur Darstellung symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Schwefeldiimide, wie z. B. **1b**, gleich gut geeignet.

<sup>1)</sup> 71. Mittel.: Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 70. Mittel.: R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber. 109, 2437 (1976), vorstehend.

<sup>2)</sup> R. Appel und E. Laßmann, Z. Naturforsch. 26B, 73 (1971).

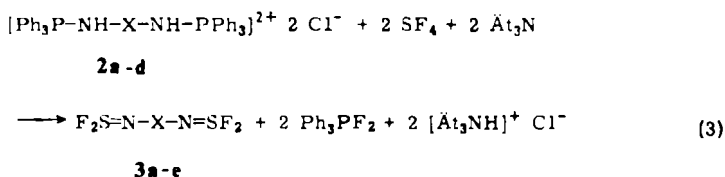
<sup>3)</sup> R. Appel und E. Laßmann, Chem. Ber. 104, 2246 (1971).



	R	R'
<b>1a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

### Bis(iminoschwefeldifluoride)

Nach dem gleichen Reaktionsprinzip können aus Bis(iminotriphenylphosphoranen) mit 2 mol SF<sub>4</sub> die bisher noch nicht beschriebenen Bis(iminoschwefeldifluoride) **3** erhalten werden. Dabei braucht man nicht von den neutralen Bis(iminophosphoranen) auszugehen. Es genügt, die nach der CCl<sub>4</sub>-Methode<sup>4,5)</sup> leicht zugänglichen Bis(triphenylphosphonioamino)alkan-dichloride in Gegenwart von Triäthylamin mit SF<sub>4</sub> umzusetzen.



2,3	-X-
<b>a</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -
	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -
<b>c</b>	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-
<b>d</b>	-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -
<b>e<sup>3)</sup></b>	-m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -

a) Zur Synthese von **3e** wird das zu den Bisphosphonium-Salzen **2** korrespondierende freie Bis(iminophosphoran) **2e** eingesetzt.

Die neuen Bis(iminoschwefeldifluoride) entstehen auch aus den entsprechenden Diaminen in vergleichbarer Ausbeute. Sie werden ebenso wie die länger bekannten einfachen Iminoschwefeldifluoride<sup>6,7,8)</sup> von Wasser nicht nur an der (SF)-, sondern auch an der (SN)-Bindung hydrolysiert.



Erwartungsgemäß lassen sich die Bis(iminoschwefeldifluoride) mit *N*-substituierten Iminotriphenylphosphoranen nach Gl. (5) zu der ebenfalls neuen Substanzklasse der *N,N'*-Alkylenbis(alkylschwefeldiimide) **4** umsetzen. Auch hier können die Phosphoniumsalze eingesetzt und während der Reaktion mit Triäthylamin deprotoniert werden.

Die symmetrisch substituierten Bis(schwefeldiimide) sind, wie entsprechende Experimente zeigten, auch nach dem Verfahren von *MacDiarmid*<sup>7)</sup> aus Iminoschwefeldifluoriden und primären Aminen zugänglich.

<sup>4)</sup> R. Appel, B. Blaser, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1847 (1971).

<sup>5)</sup> R. Appel und P. Volz, Chem. Ber. **108**, 623 (1975).

<sup>6)</sup> B. Cohen und A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. **75**, 207 (1963).

<sup>7)</sup> B. Cohen und A. G. MacDiarmid, J. Chem. Soc. **1966**, 1780.

<sup>8)</sup> U. Biermann und O. Glemser, Chem. Ber. **100**, 3795 (1967).

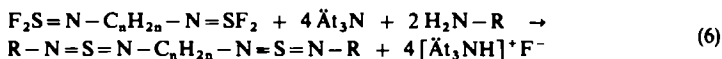


3 a, b



4

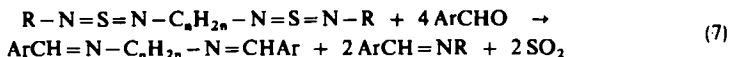
4	a	b	c	d
n	2	2	3	3
R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



Zur Darstellung von 4a–d wurden wahlweise beide Methoden herangezogen. 4a–c sind blaßgelbe destillierbare Flüssigkeiten von schwach stechendem Geruch. Bei Temperaturen oberhalb 100°C zersetzen sie sich, gelegentlich schlagartig. Daher gelang die Destillation von 4d nicht mehr, es konnte nur als Rohprodukt erhalten werden. Mit Wasser erfolgt schon bei Raumtemperatur Hydrolyse.

Ähnlich wie andere aliphatische Schwefeldiimide polymerisieren die Substanzen 4a–d bei wochenlangem Stehenlassen zu schwarzbraunen Massen. Gekühlt sind sie jedoch über Monate lagerfähig.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind deutlich von der Aufnahmetemperatur abhängig, was auf Rotationen innerhalb des Moleküls zurückgeführt worden ist<sup>9,10</sup>. Mit aromatischen Aldehyden können die Bis(schwefeldiimide) an den vier (SN)-Doppelbindungen in einer Wittig-analogen Austauschreaktion gemäß Gl. (7) umgesetzt werden<sup>11,12</sup>, wie besonders durchgeführte Experimente zeigten<sup>13</sup>.



### Cyclische Schwefeldiimide

Werden die Bis(aminophosphonium)chloride 2 aber nur mit 1 mol SF<sub>4</sub> umgesetzt, so werden nach Gl. (8) die cyclischen Schwefeldiimide 6 erhalten. Vermutlich entstehen zunächst nicht isolierbare Salze vom Typ 5, die in einer intramolekularen Reaktion zum cyclischen Schwefeldiimid weiterreagieren.

Die Verbindungen 6 stimmen in Siedepunkten, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren mit den von Kresze<sup>14</sup>) beschriebenen Substanzen überein. Lediglich die dort angegebene relative Beständigkeit gegen kaltes Wasser konnte von uns nicht bestätigt werden. Nach unseren Beobachtungen reagieren die cyclischen Schwefeldiimide 6 mit Wasser äußerst heftig;

<sup>9</sup>) E. Laßmann, Dissertation, Univ. Bonn 1972.

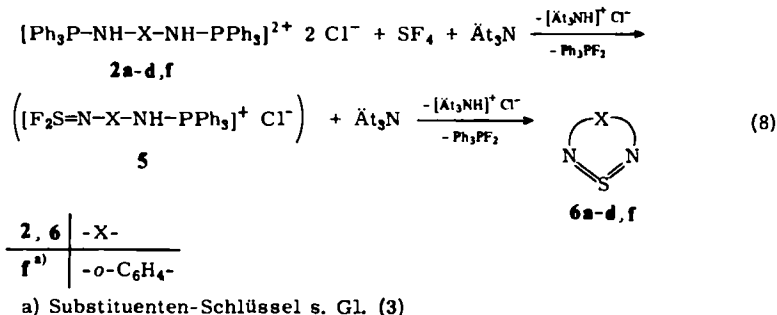
<sup>10</sup>) J. Kuyper, K. Vrieze und A. Oskam, J. Organomet. Chem. 46, C25 (1972).

<sup>11</sup>) D. H. Clemens, A. J. Bell und J. L. O'Brien, Tetrahedron Lett. 20, 1491 (1965).

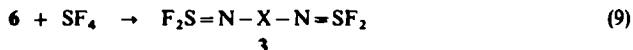
<sup>12</sup>) G. Kresze und R. Albrecht, Angew. Chem. 74, 781 (1962).

<sup>13</sup>) J.-R. Lundehn, Dissertation, Univ. Bonn 1975.

<sup>14</sup>) G. Kresze und H. Grill, Tetrahedron Lett. 47, 4117 (1969).

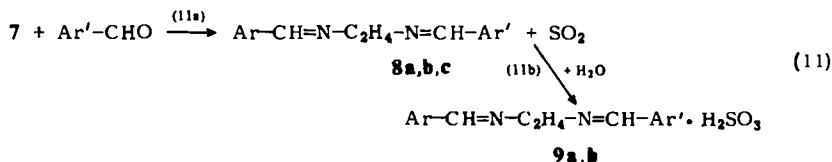
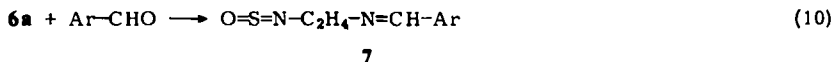


die vorsichtig durchgeführte Hydrolyse führt zu Hydrogensulfiten der entsprechenden Diamine<sup>15,16</sup>. Die nach Gl. (8) erzielbaren Ausbeuten an **6** liegen bei etwa 30%, da die Heterocyclen u. a. mit SF<sub>4</sub> sehr leicht unter Ringöffnung zu Bis(iminoschwefeldifluoriden) reagieren.



Mit aromatischen Aldehyden reagieren die cyclischen Schwefeldiimide stufenweise, zunächst unter Spaltung einer (SN)-Bindung und Ringöffnung zu *N*-Benzyliden-*N'*-sulfonyldiaminen **7** [Gl. (10)], die jedoch nur in Lösung kurze Zeit beständig sind. Beim Versuch, sie zu destillieren, tritt ebenso wie beim längeren Stehenlassen Polymerisation zu harzartigen Produkten ein.

Mit einem weiteren mol Aldehyd setzt sich **7** dann unter Schwefeldioxid-Abspaltung zu den entsprechenden *N,N'*-Dibenzylidenäthylendiaminen **8** nach Gl. (11 a) um.



<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;"><b>7, 8a</b></td><td style="padding: 2px 5px;">Ar, Ar'</td></tr> <tr><td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;"><b>b</b></td><td style="padding: 2px 5px;">C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></td></tr> <tr><td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;"><b>c</b></td><td style="padding: 2px 5px;">2-HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></td></tr> <tr><td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;"></td><td style="padding: 2px 5px;">4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></td></tr> </table>	<b>7, 8a</b>	Ar, Ar'	<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>c</b>	2-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;"><b>9a</b></td><td style="padding: 2px 5px;">Ar</td><td style="padding: 2px 5px;">Ar'</td></tr> <tr><td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;"><b>b</b></td><td style="padding: 2px 5px;">4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></td><td style="padding: 2px 5px;">4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></td></tr> <tr><td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;"></td><td style="padding: 2px 5px;">C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></td><td style="padding: 2px 5px;">2-HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></td></tr> </table>	<b>9a</b>	Ar	Ar'	<b>b</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>7, 8a</b>	Ar, Ar'																	
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>																	
<b>c</b>	2-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>																	
	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>																	
<b>9a</b>	Ar	Ar'																
<b>b</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>																
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>																

Wird diese Umsetzung nicht unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser durchgeführt [Gl. (11 b)], so entstehen *N,N'*-Dibenzylidendiamine, die noch 1 mol schweflige Säure enthalten. Der stufenweise Ablauf der Reaktion mit Aldehyden ermöglicht auch die Darstellung gemischt substituierter Verbindungen wie **9b**.

<sup>15)</sup> M. S. Kharasch, R. T. E. Schenk und F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3096 (1939).

<sup>16)</sup> E. Lilly u. Co., US-Pat. 2069165 (1934) [C. 1937 I, 4667].

### ESR-Untersuchungen

Der schon bei Raumtemperatur zu beobachtende rasche Zerfall der cyclischen (**6a–d**) und offenkettigen Alkylenschwefeldiimide (**4a,b**) veranlaßte uns, zu untersuchen, inwieweit dieser Zerfall über Radikale erfolgt. Die ESR-Messungen wurden durch den unkontrollierbaren Zerfallsverlauf erschwert. Nur in einem schmalen Temperaturintervall knapp unterhalb des Zersetzungspunktes konnten innerhalb einer kurzen Zeitspanne hinreichend aufgelöste Spektren registriert werden. Überschreitet man diesen Bereich nur geringfügig, tritt plötzliche und unter Umständen sehr heftige Zersetzung ein. Danach ist die Radikalaktivität fast völlig erloschen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tab. zusammengefaßt. Während sich beim Zerfall von **6a**  $\text{SN}_2^-$ -Radikale und  $\text{SN}^{\cdot}$ -Radikale die Waage halten, werden beim Tempern von **6b,c** und **4a** fast ausschließlich Triplettsignale registriert. Die Zuordnung der Spektren erfolgte aufgrund von Vergleichen mit Literaturangaben<sup>17,18)</sup>.

Tab.: ESR-Spektroskopische Daten von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Nr.	Temp. (°C)	Art der Radikal- erzeugung, Radikaltyp	Signal- multiplizität	Kopplungskonst. $a_x$ (Gauß)	$g$ -Faktor
<b>4a</b>	110	thermische Zers., $\text{SN}^{\cdot}$	Triplet	11.50	2.0053
<b>4b</b>	25	thermische Zers., $\text{SN}_2^-$	Quintett	5.15	2.0106
<b>6a</b>	60	thermische Zers., $\text{SN}_2^- + \text{SN}^{\cdot}$	Quintett Triplet	5.15 11.58	2.0107 2.0059
<b>6b</b>	100	thermische Zers., $\text{SN}_2^- + \text{SN}^{\cdot}$	Quintett Triplet	$5.1 \pm 0.1$ $9.1 \pm 0.1$	2.0107 2.0059
<b>6c</b>	110	thermische Zers., $\text{SN}^{\cdot}$	Triplet	11.61	2.0050
<b>6d</b>	100	thermische Zers., $(\text{CH}_3)_2\text{CNSX}^{\cdot}$	Triplet mit Septett-Fein- struktur	$a_N = 11.40$ $a_H = 1.29$	2.0053

Für das bei der Zersetzung von **6d** registrierte ungewöhnliche 21-Linien-Spektrum schlagen wir ein Radikal der Zusammensetzung  $[(\text{CH}_3)_2\text{CNSX}]^{\cdot}$  vor; es dürfte das aufgezeichnete Spektrum noch am besten erklären. X steht für ein evtl. im Radikal gebundenes, nicht kopplungsfähiges Atom.

Die Kopplung über die Kohlenstoffatome hinweg ist ungewöhnlich, kann aber durch Konjugationseffekte erklärt werden<sup>19)</sup>. Unseres Wissens handelt es sich um das erste Stickstoff-Schwefel-Radikal, bei dem eine Kopplung mit einem Heteroatom beobachtet wurde.

Bei der gaschromatographischen Untersuchung der Zerfallsprodukte von **6a** konnten in geringen Mengen Pyrazin und Cyclooctatetraen als flüchtige Bestandteile nachgewiesen werden.

<sup>17)</sup> D. Chapman und A. G. Massey, Trans. Faraday Soc. **58**, 1291 (1962).

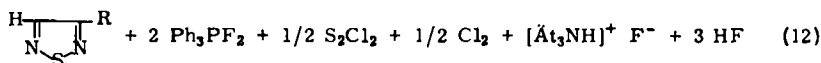
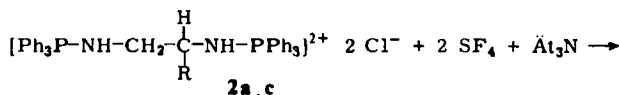
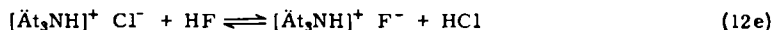
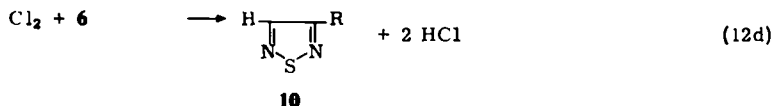
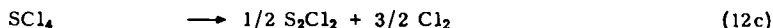
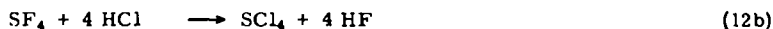
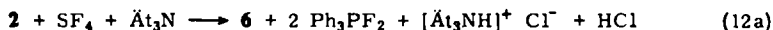
<sup>18)</sup> R. Appel, I. Ruppert, R. Milker und V. Bastian, Chem. Ber. **107**, 380 (1974).

<sup>19)</sup> G. Schoffa, Elektronen-Spin-Resonanz in der Biologie, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1964.

### 1,2,5-Thiadiazole

Überraschend fanden wir, daß bei der Umsetzung der Bis(triphenylphosphonioamino)-alkan-dichloride **2** mit 2 mol SF<sub>4</sub> und lediglich 1 mol Triäthylamin anstelle der Bis(iminoschwefeldifluoride) **3** hauptsächlich die 1,2,5-Thiadiazole **10a, b** erhalten werden. Nebenher entstehen dabei noch die chlorhaltigen Thiadiazole **10c, d, e**, die sich gaschromatographisch abtrennen lassen.

Die Erklärung für die Bildung der Thiadiazole ist darin zu sehen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen intermediär Chlorwasserstoff freigesetzt wird, der durch das im Unterschub vorhandene Triäthylamin nicht abgefangen wird und der sich – wie Blindversuche zeigten<sup>13)</sup> – mit SF<sub>4</sub> in einer Halogenaustauschreaktion zu SCl<sub>4</sub> umsetzt. Dieses ist bekanntlich instabil und zerfällt über SCl<sub>2</sub> zu S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub>. Chlor oxidiert schließlich das nach Gl. (12a) entstandene cyclische Schwefeldiimid **6** zum 1,2,5-Thiadiazol, so daß **10** über die Zwischenreaktionen Gl. (12a–e) nach Bruttogleichung (12) entsteht.



**10a, b**

2a	R	10a	$\begin{array}{c} \text{R}' \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{N} \quad \quad \text{S} \quad \quad \text{N} \end{array}$	10	c	d	e
2c	CH <sub>3</sub>	10b	10c, d, e	R'	H	Cl	CH <sub>3</sub>

Daß die Reaktion zwischen den Verbindungen **6** und Cl<sub>2</sub> im Sinne von Gl. (12d) abläuft, zeigten Blindversuche mit **6a**<sup>13)</sup>. Neben **10a** entstehen dabei in geringer Menge noch nicht aufgeklärte S-, N- und chlorhaltige Substanzen sowie polymere Produkte. Ferner konnten gaschromatographisch bei Umsetzungen nach Gl. (12) und Teilgleichung (12d) auch geringe Mengen an ringchlorierten Thiadiazolen **10c, d** und **e** erhalten werden.

Besonders darauf hingewiesen sei, daß beim Einleiten von HCl in eine Lösung von **6a** in Dichlormethan eine farblose Substanz ausfiel, die sich nach kurzer Zeit verfärbte und beim Abziehen des Lösungsmittels ohne äußere Einwirkung heftig explodierte.

Die hier beschriebene (SN)-Verknüpfungsmethode findet praktisch ihre Grenzen da, wo die Produkte nicht mehr destillierbar sind. Dann gelingt es häufig nur noch schwer, diese von den gleichzeitig anfallenden kristallinen Nebenprodukten ( $\text{Ph}_3\text{PF}_2$  und  $[\text{Ät}_3\text{NH}]^+\text{X}^-$ ) abzutrennen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

*Analytische und spektroskopische Untersuchungen:* Die Mikroanalysen führte das Laboratorium F. Pascher, Bonn, durch. – IR: Perkin-Elmer Typ 325. Flüssigkeiten wurden als Film auf KBr-Trägern, Festsubstanzen als Preßlinge in vorgetrocknetem KBr vermessen. –  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR: Varian A 56/60. Als Referenzsubstanzen dienten intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan, im Fluorbereich Trichlormono-fluormethan. Bezogen auf die jeweilige Standardsubstanz gelten für Verschiebungen zu höheren Feldstärken allgemein positive Vorzeichen und umgekehrt. – MS: Kombinierte GC-MS-Einheit Typ 9000 S (Fa. LKB Produkter). – ESR: V-4502 EPR-Spektrometer (Fa. Varian) mit variabler Temperiereinrichtung. – PGC: APG-402 (Fa. Hupe und Busch). Zur Trennung und Reindarstellung der Thiadiazole **10a–e** wurde eine 2 m lange Säule (Durchmesser 20 mm) benutzt, die mit 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb P/DCMS 60–80 mesh belegt war. Ofentemp. entspricht hier 120°C. Als Trägergas wurde nachgereinigter  $\text{N}_2$  mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 ml/min verwendet. Besondere Aufnahme- und Auswertebedingungen s. ebenfalls Lit.<sup>20, 21</sup>.

*Allgemeine Arbeitsbedingungen:* Sämtliche Arbeitsoperationen wurden, wie wiederholt beschrieben<sup>20, 21</sup>, unter Schutzgas in Glasapparaturen durchgeführt.

*Ausgangsmaterialien:*  $\text{SF}_4$  wurde nach Literaturangaben<sup>22</sup> dargestellt bzw. von der Fa. Merck-Schuchardt bezogen, Triphenylphosphin freundlicherweise von der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

### *N,N'*-Diphenylschwefeldiimid (**1a**)

a) In die Lösung von 1.60 g (10.0 mmol) *N*-Phenyliminoschwefeldifluorid<sup>23</sup> in 20 ml Dichlormethan tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren die Lösung von 3.30 g (9.30 mmol) Triphenyl-(phenylimino)phosphoran<sup>23</sup> in 20 ml Dichlormethan. Man erwärmt innerhalb 1 h auf Raumtemp. und kühlt dann langsam wieder auf  $-78^\circ\text{C}$ . Die kalte Lösung wird abgefrittet. Das Filtrat engt man zur Trockene ein und eluiert dreimal mit je 20 ml Petroläther ( $70-90^\circ\text{C}$ ). Das Eluat wird eingengt und der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Bei  $140^\circ\text{C}$  gehen 1.30 g (65%) **1a** als dunkelrotes Öl über. Die abgefritteten Kristalle von Difluortriphenylphosphoran kristallisiert man aus Chloroform um. Ausb. 1.90 g, Schmp.  $159-160^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>24</sup>):  $159-160^\circ\text{C}$ ).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +41.2$  ppm (d,  $J(\text{PF}) = 675$  Hz) [Lit.<sup>25</sup>]:  $\delta = +40.8$  ppm (d,  $J(\text{PF}) = 660$  Hz)].

<sup>20</sup>) I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, Chem. Ber. 107, 3426 (1974)

<sup>21</sup>) R. Appel und I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 589 (1975).

<sup>22</sup>) C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith and D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. 82, 539 (1960).

<sup>23</sup>) R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. 103, 3631 (1970).

<sup>24</sup>) W. C. Firth, S. Frank, M. Garber und W. P. Wystrach, Inorg. Chem. 4, 765 (1965).

<sup>25</sup>) E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613, (1963).

b) In eine Lösung von 70.5 g (200 mmol) Triphenyl(phenylimino)phosphoran in 400 ml Dichlormethan leitet man bei 20°C innerhalb von 2 h unter Rühren 6.0 ml (100 mmol) Schwefeltetrafluorid ein. Nach 12 h Kühlen auf -78°C arbeitet man wie oben auf. Man erhält 18.0 g (84%) **1a** und 27.3 g (91%) Difluortriphenylphosphoran. **1a** wurde durch Vergleich des IR-Spektrums und der Dichte mit Angaben der Lit.<sup>26,27)</sup> und kryoskopische Mol.-Massebestimmung in Benzol identifiziert.  $d_4^{20}$  1.18 (Lit.: 1.19), Mol.-Masse Ber. 214; Gef. 207.

*N*-Äthyl-*N'*-phenylschwefeldiimid (**1b**): In die Lösung von 1.13 g (10.0 mmol) *N*-Äthyliminoschwefeldifluorid in 20 ml Dichlormethan tropft man bei -78°C unter Rühren in 10 min eine Lösung von 3.55 g (10.0 mmol) Triphenyl(phenylimino)phosphoran in 20 ml Dichlormethan. Innerhalb von 2 h läßt man Raumtemp. erreichen und zieht i. Vak. das Lösungsmittel vollständig ab. Die zurückbleibende gelbliche Masse digeriert man bei 20°C dreimal mit je 15 ml Petroläther (70–90°C). Die Eluate werden vereinigt, eingeeengt und anschließend destilliert. Bei 40°C/0.02 Torr gehen 0.98 g (59%) **1b** als orangefarbene Flüssigkeit über. Aus dem festen Rückstand erhält man nach Umkristallisieren aus Chloroform 2.40 g (80%) Difluortriphenylphosphoran.

**1b** wurde durch Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums und des Siedepunktes nach Angaben der Lit.<sup>28)</sup> identifiziert. Sdp. 40°C/0.02 Torr (Lit.<sup>28)</sup>: 65–67°C/0.1 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -1.30 ppm (t, CH<sub>3</sub>), -3.92 (q, CH<sub>2</sub>), -7.12 (m, Ph).

*Bis*(triphenylphosphonioamino)dichloride **2a–f**: **2a–f** wurden nach Lit.<sup>29)</sup> hergestellt. Ansatz jeweils 0.5 M, bezogen auf das eingesetzte Diamin.

*1,2-Bis*(triphenylphosphonioamino)äthan-dichlorid (**2a**): Der ausgefallene Kristallbrei wird abgefrittet und zur Entfernung des Acetonitrils 2 h bei 0.1 Torr auf 150°C erhitzt. Die Substanz fällt in nahezu analysenreiner Form an und braucht für die weitere Umsetzung nicht umkristallisiert zu werden. Ausb. 245 g (75%). Schmp. (CHCl<sub>3</sub>/Äther) 288–292°C [Lit.<sup>4)</sup> Schmp. 257–261°C (Zers.)].



*1,3-Bis*(triphenylphosphonioamino)propan-dichlorid (**2b**): Aufarbeitung wie **2a**, Ausb. 226 g (68%). Schmp. (CHCl<sub>3</sub>/Äther) 258–261°C [Lit.<sup>4)</sup> Schmp. 258–261°C (Zers.)].



*1,2-Bis*(triphenylphosphonioamino)propan-dichlorid (**2c**): Aufarbeitung wie **2a**, Ausb. 283 g (85%). Schmp. (CHCl<sub>3</sub>/Äther) 275–279°C (Zers.).



*2-Methyl-1,2-bis*(triphenylphosphonioamino)propan-dichlorid (**2d**): Zur Vervollständigung der Fällung wird die nach Lit.<sup>29)</sup> anfallende Reaktionslösung mit etwa 200 ml Diäthyläther versetzt. Der Kristallbrei wird nach 12 h abgefrittet und anschließend in Chloroform aufgenommen. Der unlösliche Anteil wird abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Nach 12 h ist die Fällung beendet. Die Substanz wird bei 0.1 Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, Ausb. 249 g (73%). Schmp. (CHCl<sub>3</sub>/Äther) 273–275°C (Zers.).



Der in Chloroform unlösliche Anteil besteht aus 2-Ammonio-2-methyl-1-(triphenylphosphonioamino)propan-dichlorid,  $[\text{Ph}_3\text{PNH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_3]^{2+} 2 \text{ Cl}^-$ . Er wird durch

<sup>26)</sup> R. Cramer, J. Org. Chem. **26**, 3476 (1961).

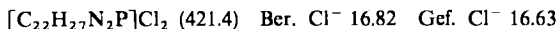
<sup>27)</sup> C. Leandri und P. Rebora, Gazz. Chim. Ital. **87**, 503 (1957).

<sup>28)</sup> O. J. Scherer und P. Hornig, Angew. Chem. **78**, 776 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 729 (1966).

<sup>29)</sup> R. Appel und P. Volz, Chem. Ber. **108**, 623 (1975).



zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol/Äther gereinigt, Ausb. 25.3 g (12%), Schmp. 286°C (Zers.).



*N,N'*-Bis(triphenylphosphoranyliden)-1,3-phenylendiamin (**2e**): Bei der Darstellung nach Lit.<sup>29)</sup> kristallisiert das Salz aus Acetonitril nicht aus. Erst nach Zugabe einer äquimolaren Menge Triäthylamin fällt das freie **2e** zusammen mit Triäthylammonium-chlorid aus. Der abfiltrierte Niederschlag wird zur Zerstörung des Triäthylammonium-chlorids mit 2 N KOH behandelt und kurz mit Wasser nachgewaschen. **2e** wird i. Vak. über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, Ausb. 224 g (71%), Schmp. 212°C (Lit.<sup>30)</sup> Schmp. 213°C).

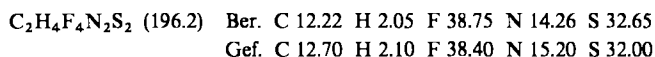
*N,N'*-Bis(triphenylphosphoranyliden)-1,2-phenylendiamin (**2f**): Darstellung analog **2e**, Ausb. 274 g (87%) (Lit.<sup>31)</sup> Ausb. 65%, Schmp. 205–215°C (Lit.<sup>30,31)</sup> Schmp. 205°C bzw. 206°C).

#### Bis(iminoschwefeldifluoride) **3a–e**

*Allgemeine Vorschrift*: In die Lösung von 100 mmol **2** in 350 ml Dichlormethan werden nach Zusatz von 220 mmol Triäthylamin bei –78°C innerhalb von 20 min unter Rühren 200 mmol SF<sub>4</sub> eingeleitet. Unter Rühren läßt man den Kolbeninhalt innerhalb von 2.5 h 20–25°C erreichen und rührt bei dieser Temperatur noch 1 h nach. Über Nacht wird auf –78°C abgekühlt und danach das ausgefallene Difluortriphenylphosphoran abgefrittet. Das Filtrat engt man i. Vak. bei 30°C bis auf 100 ml ein und kondensiert die restlichen flüchtigen Anteile in eine Kühlfalle (–78°C). Ihr Inhalt wird über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne auf die Bis(iminoschwefeldifluoride) **3a–e** hin fraktioniert destilliert. Die festen Reaktionsrückstände werden vereinigt und 12 h mit Benzol extrahiert. Das Eluat engt man zur Trockene ein und kristallisiert das anfallende Difluortriphenylphosphoran aus Dichlormethan um. Der in Benzol nicht lösliche Anteil besteht aus Triäthylammonium-chlorid. Er wird durch Umkristallisieren aus Methanol/Äther und potentiometrische Chlorid-Titration identifiziert.

1,2-Bis(difluorsulfuranylidenamino)äthan (**3a**): Ausb. 14.3 g (73%), Sdp. 56°C/34 Torr, Schmp. –35°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –3.67 ppm (m). –<sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –69 ppm (t, J(CH<sub>2</sub>-S-F) = 9.8 Hz, SF<sub>2</sub>).



**3a aus Äthylendiamin**: In eine Lösung von 125 ml (0.93 mmol) Triäthylamin und 29.3 ml (0.49 mol) Schwefeltetrafluorid in 500 ml Dichlormethan tropft man bei –78°C innerhalb 1 h unter Rühren 13.4 ml (0.20 mol) Äthylendiamin, gelöst in 200 ml Dichlormethan. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen, bis noch 100–150 ml Flüssigkeit zurückbleiben. Bei 1 Torr und bis zu +80°C ansteigender Badtemp. kondensiert man den verbleibenden Teil der flüchtigen Substanzen in eine Kühlfalle (–78°C). Ihr Inhalt wird über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Bei 56°C/34 Torr geht **3a** als farblose Flüssigkeit über. Der Rückstand ist eine schwarze Flüssigkeit, die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur Äthylgruppen zeigt. Es dürfte sich dabei um eine Mischung von verschiedenen Triäthylammonium-hydrogenfluoriden handeln.

1,3-Bis(difluorsulfuranylidenamino)propan (**3b**): Ausb. 15.0 g (71.5%), Sdp. 32–33°C/5–6 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –1.94 ppm (quint., J(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) = 6.7 Hz, CH<sub>2</sub>), –3.63 (tt,

<sup>30)</sup> P. Volz, Dissertation, Univ. Bonn 1974.

<sup>31)</sup> L. Horner und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

$J(\text{F-SNC-H}) = 10.0 \text{ Hz}$ ,  $J(\text{CH}_2\text{-CH}_2) \text{ s.o., NCH}_2$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Aufnahmetemp.  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -70.7 \text{ ppm}$  (t,  $J(\text{H-CNS-F}) = 10.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{SF}_2$ ).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (210.2) Ber. C 17.14 H 2.87 F 36.15 N 13.33 S 30.50  
Gef. C 17.68 H 2.76 F 35.44 N 14.73 S 29.87  
Mol.-Masse 196 (kryoskop. in Benzol)

**3b** aus 1,3-Propandiamin: In eine Lösung von 8.9 g (120 mmol) 1,3-Propandiamin in 600 ml Dichlormethan leitet man innerhalb von 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  6.0 ml (100 mmol) Schwefeltetrafluorid ein. Man läßt noch 12 h rühren. Bei der Reaktion fallen 6.7 g (74%) 1,3-Diammoniopropan-difluorid aus. Das Filtrat engt man ein und destilliert, Ausb. 6.1 g (72%).

1,2-Bis(difluorsulfuranylidenamino)propan (**3c**): Ausb. 14.9 g (71%), Sdp.  $45^\circ\text{C}/20 \text{ Torr}$ .  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.36 \text{ ppm}$  (d,  $J(\text{H-CC-H}) = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ),  $-3.32$  bis  $-3.75$  (sext.,  $J(\text{F-SNC-H}) = 10.0 \text{ Hz}$ ,  $J(\text{H-CC-H}) = 6.0$ ,  $\text{CH}_2$ ),  $-3.83$  bis  $-4.50$  (m, CH).

Die Substanz enthält nach Auswertung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums noch 7% 3-Methyl-1,2,5-thiadiazol (**10b**), die durch Destillation nicht abtrennbar sind.

1,2-Bis(difluorsulfuranylidenamino)-2-methylpropan (**3d**): Ausb. 15.5 g (69%), Sdp.  $45-50^\circ\text{C}/15-20 \text{ Torr}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.48 \text{ ppm}$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $-3.52$  (t,  $J(\text{F-SNC-H}) = 10.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (224.2) Ber. C 21.43 H 3.60 F 33.89 N 12.49 S 28.60  
Gef. C 22.06 H 3.47 F 31.83 N 12.59 S 28.64  
Mol.-Masse 217 (kryoskop. in Benzol)

1,3-Bis(difluorsulfuranylidenamino)benzol (**3e**): In die Lösung von 63.0 g (0.1 mol) **2e** in 400 ml Dichlormethan leitet man bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb von 20 min 12.5 ml (200 mmol)  $\text{SF}_4$ . Schon nach wenigen min wird der Kolbeninhalt dunkel. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 3 h auf Raumtemp. gebracht, abermals auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und das ausgefallene Difluortriphenylphosphoran abgetrennt. Das Filtrat wird i. Vak. auf etwa 50 ml eingengt und anschließend destilliert, Ausb. 16.5 g (67%), Sdp.  $34-40^\circ\text{C}/0.05-0.01 \text{ Torr}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (ohne Lösungsmittel, Standard extern):  $\delta = -6.67$  bis  $-7.00 \text{ ppm}$  (m, Ph). –  
 $^{19}\text{F-NMR}$  (ohne Lösungsmittel, Standard extern):  $\delta = -65.6 \text{ ppm}$  (s,  $\text{SF}_2$ ).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (244.2) Ber. C 29.51 H 1.65 F 31.12 N 11.47 S 26.26  
Gef. C 30.02 H 1.57 F 30.39 N 11.61 S 27.20  
Mol.-Masse 235 (kryoskop. in Benzol)

**3e** läßt sich ebenfalls direkt aus 1,3-Phenylendiamin mit  $\text{SF}_4$  und Triäthylamin als Hilfsbase herstellen.

Die Substanzen **3a-e** sind farblose bis blaßgelbe Flüssigkeiten, die bei Raumtemp. langsam mit Glas reagieren. Mit Wasser tritt Hydrolyse zu den Salzen der entsprechenden Diamine ein [s. Gl. (4)]. Bei  $-40^\circ\text{C}$  sind sie über mehrere Wochen haltbar.

#### Darstellung der N,N'-Alkylendis(alkylschwefeldiimide) **4a-d**

N,N'-Äthylendis(methylschwefeldiimid) (**4a**): Zu einer Lösung von 4.90 g (157 mmol) Methylamin und 20 ml (150 mmol) Triäthylamin 150 ml Dichlormethan tropft man bei  $-30^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 min unter Rühren 6.90 g (35 mmol) **3a** in 25 ml Dichlormethan. Unter Rühren wird die Reaktionsmischung innerhalb von 2 h auf Raumtemp. gebracht und dann bis zur Trockne eingengt. Die gelbliche Masse extrahiert man dreimal mit je 40 ml Petroläther ( $70-90^\circ\text{C}$ ). Nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert man die Eluate in einer Kurzweg-Destillationsapparatur. Ausb. 4.45 g (71%), Sdp.  $62^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -3.53$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ),  $-4.02$  (s,  $\text{CH}_2$ ). Beide Signale zeigen eine durch Schultern angedeutete Aufspaltung in der Größenordnung von 1 Hz.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$  (178.3) Ber. C 26.95 H 5.65 N 31.42 S 35.97  
Gef. C 27.01 H 5.70 N 32.70 S 35.33  
Mol.-Masse 169 (kryoskop. in Benzol)

*N,N'*-Äthylbis(äthylschwefeldiimid) (**4b**): In eine Suspension von 42.5 g (145 mmol) (Äthylamino)triphenylphosphonium-chlorid<sup>23</sup>) in 50 ml Dichlormethan und 23.5 ml (175 mmol) Triäthylamin läßt man unter Rühren bei 0°C innerhalb  $\frac{1}{2}$  h die Lösung von 14.2 g (72.5 mmol) **3a** in 20 ml Dichlormethan tropfen. Nach 4 h Rühren bei 0°C kühlt man langsam auf  $-78^\circ\text{C}$  und frittet den Niederschlag ab. Vom Filtrat wird bei Raumtemp. das Lösungsmittel und überschüssiges Triäthylamin i. Vak. abgezogen. Man digeriert den gelblichen Rückstand dreimal mit je 30 ml Petroläther (70–90°C), zieht den Petroläther weitgehend ab und destilliert anschließend. Ausb. 7.7 g (53%), Sdp.  $76-77^\circ\text{C}/0.01$  Torr (Achtung!, bei Badtemperaturen über 100°C kann es zu explosionsartigen Zersetzungen kommen).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -1.25$  ppm (t,  $\text{CH}_3$ ),  $-3.88$  (q,  $\text{CH}_2$ ),  $-4.00$  (s,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$  (206.3) Ber. C 34.90 H 6.84 N 27.15 S 31.05  
Gef. C 34.85 H 6.18 N 26.68 S 30.31  
Mol.-Masse 194 (kryoskop. in Benzol)

Die festen Rückstände extrahiert man 12 h mit Benzol. Nach Einengen des Eluats und Umkristallisieren aus Dichlormethan konnten 34.8 g (78%) Difluortriphenylphosphoran isoliert werden. Aus dem Extraktionsrückstand wurden durch Umkristallisieren aus Methanol/Äther 11.9 g (60%) Triäthylammonium-chlorid erhalten.

*N,N'*-Trimethylenbis(methylschwefeldiimid) (**4c**): Wie bei **4a** bringt man 7.00 g **3b** (33.0 mmol) mit 7.9 g (254 mmol) Methylamin zur Reaktion. Man arbeitet wie unter **4a** auf. Ausb. 4.68 g (79.5%), Sdp.  $79^\circ\text{C}/0.01$  Torr (Vorsicht!, bei Badtemperaturen über 100°C kann schlagartige Zersetzung eintreten).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -1.90$  ppm (quint.,  $J(\text{CH}_2-\text{CH}_2) = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $-3.51$  (t,  $J(\text{H-CNSNC-H}) = 1.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $-3.92$  (qt,  $J(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$  s. o.,  $J(\text{H-CNSNC-H})$  s. o.,  $\text{NCH}_2$ ).

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$  (192.3) Ber. C 31.23 H 6.29 N 29.13 S 33.34  
Gef. C 31.65 H 6.26 N 28.65 S 32.71  
Mol.-Masse 191 (kryoskop. in Benzol)

*N,N'*-Trimethylenbis(äthylschwefeldiimid) (**4d**): Wie bei **4b** bringt man 4.20 g (20.0 mmol) **3b** mit 7.00 g (24.0 mmol) (Äthylamino)triphenylphosphonium-chlorid<sup>23</sup>) und 3.0 ml (22.0 mmol) Triäthylamin zur Reaktion. Man arbeitet analog zu **4b** auf, destilliert aber nicht, sondern trocknet das hellbraune Öl bei  $40^\circ\text{C}/1$  Torr, Ausb. 4.20 g Rohprodukt mit geringer, NMR-spektroskopisch nachweisbarer Verunreinigung. Beim Versuch, das Öl bei 0.01 Torr zu destillieren, erfolgte bei  $130^\circ\text{C}$  Badtemp. schlagartige Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -1.25$  ppm (t,  $J(\text{CH}_2-\text{CH}_3) = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $-1.95$  (quint.,  $J(\text{CH}_2-\text{CH}_2) = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $-3.88$  (m, beide  $\text{NCH}_2$ -Gruppen).

#### Cyclische Schwefeldiimide **6a–d**

*Allgemeine Vorschrift*: In eine Suspension von 250 mmol feingemahlenem **2a–d** in 1.2 Liter Dichlormethan und 500 mmol Triäthylamin leitet man bei  $-10$  bis  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren innerhalb von 3 h 14.5 ml (240 mmol) Schwefeltetrafluorid ein. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemp. zieht man die Hauptmenge des Lösungsmittels ab. Es wird vom ausgefallenen Kristallbrei abgefrittet und das dunkelbraun gefärbte Filtrat weiter eingengt. Die letzten 50–100 ml kondensiert man bei 1 Torr und bis zu  $80^\circ\text{C}$  ansteigender Badtemp. in eine Kühlfalle ( $-78^\circ\text{C}$ ). Der Kühl-

falleninhalt wird über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. **6a–d** werden durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten und der Siedepunkte mit Angaben in der Lit.<sup>14)</sup> identifiziert.

Aus dem Rückstand der Umkondensation und dem abgefritteten Kristallbrei kann durch Extraktion mit Benzol, Einengen des Eluats zur Trockene und Umkristallisieren aus Chloroform nahezu quantitativ Difluortriphenylphosphoran erhalten werden. Der Extraktionsrückstand besteht hauptsächlich aus Triäthylammonium-chlorid.

	Ausb. (g)	(%)	Sdp. (°C/Torr)	Lit. <sup>14)</sup> Sdp. (°C/Torr)
<b>6a</b>	6.80	31.0	40/24	18/6–8
<b>b</b>	3.88	15.2	28/6	28/6–8
<b>c</b>	3.67	14.5	–	20/6–8
<b>d</b>	7.42	25.5	26/12	22/6–8

$1\lambda^4,2,5$ -Thiadiazol (**6a**): MS (70 eV):  $m/e = 88$  (29%,  $\text{M}^+$ ), 61 (30), 60 (100), 59 (18), 46 (14), 33 (12), 32 (17), 28 (42), 27 (20).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  (88.1) Ber. C 27.26 H 4.58 N 31.79 S 36.38

Gef. C 27.37 H 4.36 N 32.13 S 36.73 Mol.-Masse 88 (kryoskop. in Benzol)

Nebenprodukt: 1,2,5-Thiadiazol (**10a**) (Ausb. ca. 5%).

$1\lambda^4,2,6$ -Thiadiazin (**6b**): MS (20 eV):  $m/e = 102$  (86%,  $\text{M}^+$ ), 86 (22), 76 (18), 75 (28), 74 (82), 73 (58), 69 (17), 61 (22), 60 (78), 59 (19), 56 (13), 48 (22), 47 (78), 46 (83), 45 (18), 44 (14), 43 (84), 42 (100), 41 (83), 40 (20), 39 (13), 30 (82), 29 (26), 28 (88), 27 (36), 15 (26).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$  (102.2) Mol.-Masse 98 (kryoskop. in Benzol)

3-Methyl- $1\lambda^4,2,5$ -thiadiazol (**6c**): Die bei 22–26°C/10–15 Torr übergehende Fraktion besteht aus einem Gemisch von **6c** und 3-Methyl-1,2,5-thiadiazol (**10b**). Eine weitere destillative Trennung ist wegen der dabei auftretenden großen Substanzverluste nicht sinnvoll. Die Ausbeute an **6c** wurde durch Integration des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ermittelt.

MS (20 eV):  $m/e = 102$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 100 (48), 87 (42), 76 (24), 75 (52), 74 (99), 73 (84), 62 (22), 61 (84), 60 (99), 59 (82), 56 (32), 48 (18), 47 (76), 46 (78), 45 (17), 44 (26), 43 (22), 42 (94), 41 (37), 33 (22), 32 (24), 30 (32), 29 (26), 28 (90), 27 (34), 15 (80).

Nebenprodukt: 3-Methyl-1,2,5-thiadiazol (Ausb. ca. 12%).

3,3-Dimethyl- $1\lambda^4,2,5$ -thiadiazol (**6d**): MS (20 eV):  $m/e = 116$  (32%,  $\text{M}^+$ ), 101 (19), 88 (100), 74 (20), 70 (14), 60 (28), 58 (19), 44 (13), 42 (43).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$  (116.2) Mol.-Masse 114 (kryoskop. in Benzol)

$2\lambda^4,1,3$ -Benzothiadiazol (**6f**): In die Lösung von 44.0 g **2f** (70.0 mmol) in 500 ml Dichlormethan leitet man langsam bei 20–25°C unter Rühren 4.4 ml (70.0 mmol)  $\text{SF}_4$ . Die anfangs leicht gelbe Lösung färbt sich dabei schnell dunkelbraun. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 3 h bei Raumtemp. nachgerührt. Dann wird über Nacht auf –78°C abgekühlt, das ausgefallene Difluortriphenylphosphoran abgetrennt und das Filtrat zur Trockene eingengt. Aus dem dunkel gefärbten Rückstand wird **6f** mit Diäthyläther extrahiert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 6.0 g (61%), Schmp. 43–44°C (Lit.<sup>32)</sup> 42.5–43.5°C).

*N*-Benzyliden-*N'*-sulfinyläthylendiamin (**7a**): In einem 50-ml-Seithalskolben werden **6a** und Benzaldehyd. gelöst in Dichlormethan, im Molverhältnis 1 : 1 zusammengegeben. Es wird 24 h

<sup>32)</sup> L. M. Weinstock, P. Davis, B. Handelsmann und R. Tull, J. Org. Chem. 32, 2823 (1967).

bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Zurück bleibt eine rotbraune, klare Flüssigkeit, die bei Raumtemp. schnell polymerisiert. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ist sie mehrere Tage haltbar. Die Reinheit der Substanz ist für die weiteren Untersuchungen ausreichend. Ausb. ca. 100%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -4.05$  ppm (mc,  $\text{CH}_2$ ),  $-7.20$  bis  $-7.90$  (m, Ph),  $-8.25$  (s, NCH).

*N,N'*-Dibenzylidenäthylendiamin (**8a**): In einem 50-ml-Seithalskolben werden 1.70 g (19.1 mmol) **6a** und 4.05 g (38.2 mmol) frisch dest. Benzaldehyd im Stickstoffgegenstrom unter Rühren zusammengegeben. Nach 12 h ist die Reaktion bei Raumtemp. beendet (beim Öffnen des Kolbens starker  $\text{SO}_2$ -Geruch). Es wird in Chloroform aufgenommen, mit Äther versetzt, von evtl. unlöslichen Produkten abfiltriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und umkristallisiert. Ausb. 3.50 g (78%), Schmp.  $53-54^{\circ}\text{C}$  [Lit.<sup>33)</sup>  $53-54^{\circ}\text{C}$  (Äther)].

*N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyliden)äthylendiamin (**8b**): Darstellung entsprechend **8a**. Ansatz: 1.60 g **6a** (18.2 mmol), 4.45 g Salicylaldehyd (36.4 mmol), Ausb. 4.55 g (93%), Schmp.  $123-124^{\circ}\text{C}$  (Äthanol) (Lit.<sup>33)</sup>  $125-126^{\circ}\text{C}$ .

*N,N'*-Bis(4-methoxybenzyliden)äthylendiamin (**8c**): Darstellung wie bei **8a**. Ansatz: 1.19 g **6a** (13.5 mmol), 3.68 g *p*-Anisaldehyd (27.0 mmol), Ausb. 2.50 g (63%), Schmp.  $110^{\circ}\text{C}$  (Benzol/Petroläther) (Lit.<sup>33)</sup>  $110-111^{\circ}\text{C}$ .

Die Identifizierung der Substanzen **8a-c** erfolgte außer durch Vergleich der Schmp. durch Herstellung von Vergleichsproben nach Mason<sup>33)</sup> und Vergleich der IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

*N,N'*-Bis(4-chlorbenzyliden)äthylendiamin- $\text{H}_2\text{SO}_3$ -Addukt (**9a**): In einem 50-ml-Seithalskolben werden 1.39 g (15.8 mmol) **6a** in 10 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit 4.43 g (31.6 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd versetzt. Die Lösung wird 12 h bei  $30-40^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Produkt wird aus Methanol umkristallisiert, mit Chloroform ausgewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 2.50 g (41%), Schmp.  $145-149^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$  (387.3) Ber. N 7.23 S 8.28 Gef. N 7.35 S 8.57

*N*-Benzyliden-*N'*-(2-hydroxybenzyliden)äthylendiamin- $\text{H}_2\text{SO}_3$ -Addukt (**9b**): 2.00 g **7a** (etwa 10 mmol) werden in einem 50-ml-Seithalskolben unter Rühren mit 1.22 g (10.0 mmol) Salicylaldehyd versetzt. Über einen Zeitraum von 2 h wird die Reaktionsmischung allmählich auf  $70-80^{\circ}\text{C}$  bis zur beginnenden  $\text{SO}_2$ -Entwicklung erhitzt. Der Kolbeninhalt verfestigt sich dabei. Es wird abgekühlt und das entstandene Produkt in möglichst wenig (5–10 ml) Methanol gelöst. Beim Abkühlen der Lösung auf  $-10$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  unter gleichzeitigem Rühren bildet sich ein kristalliner Niederschlag, der nach weiteren 12 h abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert wird. Das umkristallisierte Produkt wird mit Chloroform und Äther ausgewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 2.10 g (63%), Schmp.  $150^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (334.4) Ber. C 57.47 H 5.42 N 8.38 S 9.58  
Gef. C 56.72 H 5.35 N 8.79 S 9.26

#### Darstellung der 1,2,5-Thiadiazole **10a-e**

*Allgemeine Vorschrift*: In einen 2-Liter-Dreihalskolben werden im Argon-Gegenstrom nacheinander 700 ml Dichlormethan, 200 mmol Bis(triphenylphosphonioamino)alkan-dichlorid **2** und 200 mmol (26.0 ml = 20.2 g) Triäthylamin gegeben. Anschließend werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  400 mmol  $\text{SF}_4$  (25.0 ml bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ) innerhalb von 30 min eingeleitet. Man läßt die mit einem Überdruckventil verbundene Reaktionslösung innerhalb von 2.5 h Raumtemp. erreichen und rührt dann noch 2 h nach. Zwischenzeitlich ist eine deutliche exotherme Reaktion zu beobachten. Die Lösung

<sup>33)</sup> A. T. Mason, Ber. Deut. Chem. Ges. **20**, 267 (1887).

färbt sich gelbbraun, wird kurzzeitig völlig klar, anschließend fällt abermals ein kristalliner Niederschlag aus. Danach wird über Nacht auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und das ausgefallene Difluor-triphenylphosphoran abgefrittet. Das deutlich nach  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  riechende Filtrat wird im Rotationsverdampfer langsam auf etwa 100 ml eingeengt (übergendes Dichlormethan ist durch mitgerissenes  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  deutlich gelb gefärbt). Die flüchtigen Bestandteile werden i. Ölpumpenvak. bei bis  $80^{\circ}\text{C}$  ansteigender Badtemp. in eine Kühlfalle ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) überkondensiert. Der Kühlfalleninhalt wird über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Zur Reindarstellung der Thiadiazole ist eine präparativ-gaschromatographische Trennung (siehe allgemeine Arbeitsbedingungen) nötig.

**1,2,5-Thiadiazol (10a)**<sup>32)</sup>: Ausb. 8.50 g (50%), Sdp.  $35^{\circ}\text{C}/55$  Torr (Lit.<sup>32)</sup>  $94^{\circ}\text{C}/760$  Torr.  $n_{\text{D}}^{28} = 1.5149$ .

MS (70 eV, Ionenquellentemperatur  $190^{\circ}\text{C}$ ). Sämtliche Fragment-Ionen  $\geq 10\%$  relative Intensität, bezogen auf den Basispeak = 100%, sind erfaßt:  $m/e = 86$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 59 (74,  $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ), 46 (10, NS), 32 (23, S), 27 (11, HCN). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -8.67$  ppm (s, CH).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}$  (86.1) Mol.-Masse 89 (kryoskop. in Benzol)

**3-Methyl-1,2,5-thiadiazol (10b)**<sup>32)</sup>: Ausb. 13.0 g (65%),  $n_{\text{D}}^{28} = 1.5039$ .

MS (Aufnahmebedingungen siehe 10a):  $m/e = 100$  (86%,  $\text{M}^+$ ), 75 (22), 74 (16), 73 (100,  $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ), 72 (20), 61 (10), 59 (84,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN}$ ), 47 (30), 46 (43, NS), 45 (18), 42 (20), 41 (16), 40 (10), 32 (33, S), 28 (10), 27 (28, HCN), 15 (10,  $\text{CH}_3$ ). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -2.56$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ),  $-8.34$  (s, CH).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$  (100.1) Mol.-Masse 102 (kryoskop. in Benzol)

**3-Chlor-1,2,5-thiadiazol (10c)**<sup>32)</sup>: Ausb. 3.60 g (15%),  $n_{\text{D}}^{28} = 1.5379$ .

MS (Aufnahmebedingungen s. 10a). Isotopensignale werden nicht angegeben:  $m/e = 120$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 93 (90,  $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ), 59 (40,  $\text{M}^+ - \text{ClCN}$ ), 58 (22), 46 (18, NS), 32 (34, S), 27 (16, HCN). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -8.39$  (s, CH).

$\text{C}_2\text{HCIN}_2\text{S}$  (120.6) Mol.-Masse 119 (kryoskop. in Benzol)

**3,4-Dichlor-1,2,5-thiadiazol (10d)**<sup>32)</sup>: Ausb. 3–5%, geschätzt aufgrund Intensitätsvergleich der GC-Peaks. Die Identifizierung der Substanz erfolgte anhand der typischen Fragmentierung im MS-Spektrum. MS (Aufnahmebedingungen s. 10a). Isotopensignale werden nicht angegeben:  $m/e = 154$  (64%,  $\text{M}^+$ ), 93 (100,  $\text{M}^+ - \text{ClCN}$ ), 58 (20, CNS), 46 (17, NS), 32 (36, S).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$  (155.0) Mol.-Masse 154 (MS)

**3-Chlor-4-methyl-1,2,5-thiadiazol (10e)**<sup>34)</sup>: Ausb. 3.35 g (12%),  $n_{\text{D}}^{28} = 1.5268$ .

MS (70 eV, Ionenquellentemperatur  $230^{\circ}\text{C}$ , sonstige Aufnahmebedingungen wie unter 10a). Isotopensignale werden nicht angegeben:  $m/e = 134$  (50%,  $\text{M}^+$ ), 93 (80,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN}$ ), 73 (100,  $\text{M}^+ - \text{ClCN}$ ), 72 (10), 58 (16, CNS), 47 (12), 46 (30, NS), 45 (11), 40 (11), 32 (21, S). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -2.55$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{ClN}_2\text{S}$  (134.6) Mol.-Masse 134 (kryoskop. in Benzol)

<sup>34)</sup> Merck & Co., Inc., Neth. Appl. 6512711 (31. 3. 1966) [C. A. 65, 8925h (1966)].