

Einfache Synthesen von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Herbert W. Roesky*, Wolfgang Schaper, Olaf Petersen und Thomas Müller

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

Eingegangen am 28. Oktober 1976

Das Sulfonsäureamid $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (**2a**) reagiert mit $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ **1**, das aus Harnstoff und S_2Cl_2 hergestellt werden kann, unter Chlorwasserstoffabspaltung zu $\text{S}_3\text{N}_3\text{SO}_2\text{CF}_3$ **3**, während $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (**2b**) unter Ringspaltung $(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NSN})_2\text{S}$ **4** bildet. **1** und $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ ergeben unter ähnlichen Bedingungen $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ **5**, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird. Die Hydrolyse von **1** liefert mit wasserfreier Ameisensäure oder Acetanhydrid $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}$ **6**. Fünfgliedrige S_3N_2 -Ringe **9a–c** lassen sich auch darstellen, wenn S_4N_4 mit den Anhydriden $(\text{FSO}_2)_2\text{O}$, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ und $(\text{CCl}_3\text{CO})_2\text{O}$ umgesetzt wird.

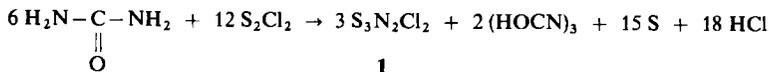
Easy Syntheses of Sulfur-Nitrogen Compounds

The sulfonamide $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (**2a**) reacts with $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ **1**, which can be prepared from urea and S_2Cl_2 , to yield $\text{S}_3\text{N}_3\text{SO}_2\text{CF}_3$ **3** with formation of hydrogen chloride while $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (**2b**) yields $(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NSN})_2\text{S}$ **4** under cleavage of the ring system of **1**. Under similar conditions **1** reacts with $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ to form $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ **5**. The structure of **5** is confirmed by X-ray analysis. The hydrolysis of **1** with anhydrous formic acid or acetic anhydride yields $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}$ **6**. Five-membered S_3N_2 -rings **9a–c** are formed by the reaction of S_4N_4 with the anhydrides $(\text{FSO}_2)_2\text{O}$, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, and $(\text{CCl}_3\text{CO})_2\text{O}$.

In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ haben wir die Synthese fünfgliedriger Schwefel-Stickstoff-Ringe beschrieben und ihre Struktur aufgeklärt. Die bisher bekannten Darstellungen erfordern komplizierte Ausgangsverbindungen und liefern die gewünschten Derivate in teilweise geringen Ausbeuten²⁾.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Das benötigte **1** wurde aus Harnstoff und Dischwefeldichlorid hergestellt.



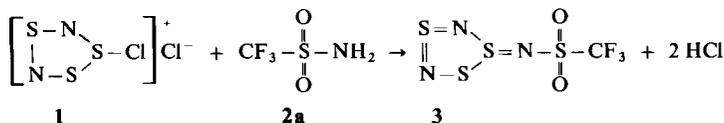
Den primären Zerfall des Harnstoffs in Cyanursäure und Ammoniak können wir weitgehend ausschließen, weil die Bildung von S_4N_4 aus NH_3 und S_2Cl_2 nicht beobachtet wird.

Wir fanden nun, daß man $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ ³⁾ **1** mit dem Amid **2a** unter Chlorwasserstoffabspaltung zu dem S_3N_2 -Derivat **3** umsetzen kann.

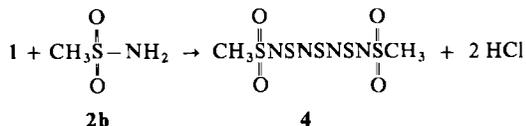
¹⁾ H. W. Roesky, G. Holtzschneider, H. Wiezer und B. Krebs, Chem. Ber. 109, 1358 (1976).

²⁾ H. W. Roesky und H. Wiezer, Angew. Chem. 87, 254 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 258 (1975).

³⁾ W. L. Jolly und K. D. Maguire, Inorg. Syn. 9, 103 (1967).



Dagegen erhält man bei der Reaktion des Amids **2b** in sehr guter Ausbeute unerwartet unter Ringspaltung die Verbindung **4**.



Es ist bisher ungeklärt, über welche Zwischen- bzw. Nebenprodukte diese Reaktion abläuft.

Da die Chlorwasserstoffabspaltung nur beim Erwärmen erfolgt, beobachtet man auch hier die bereits bekannte Umwandlung von **1** zum $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ ⁴⁾. Eine Abtrennung gelingt sehr einfach durch Extraktion mit Methylenchlorid. Nach der erfolgreichen Umsetzung von Sulfonamiden interessierte nun auch das Verhalten von Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, mit **1**. Dabei entsteht nicht die erwartete Verbindung mit zwei Schwefel-Stickstoff-Fünferringen $\text{SO}_2(\text{N}_3\text{S}_3)_2$, sondern wir isolierten $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ **5** in einer Ausbeute von 50%. Außer dem zu erwartenden HCl konnte S_4N_4 massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Die physikalischen Eigenschaften von **5** stimmen mit der Verbindung überein, die wir auf anderem Weg darstellen konnten ⁵⁾.

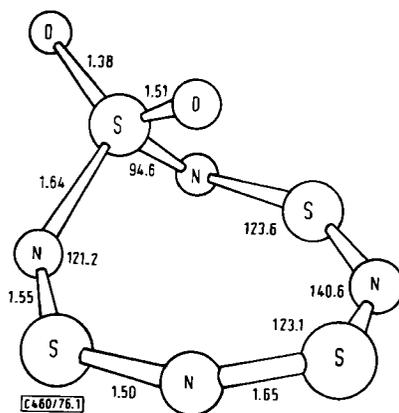


Abb. 1. Struktur von $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ **5**

Abb. 1 zeigt die Verbindung **5** auf der Spiegelebene ⁶⁾. Das Molekül besteht aus einem achtgliedrigen S_4N_4 -Ring. Die beiden Sauerstoffatome befinden sich an einem Schwefel-

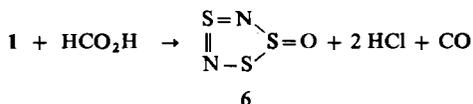
⁴⁾ W. L. Jolly, K. D. Maguire und D. Rabinovich, *Inorg. Chem.* **2**, 1304 (1963).

⁵⁾ H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment und H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 735.

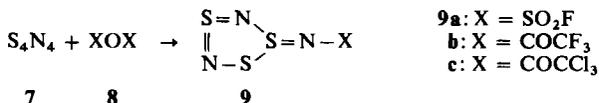
⁶⁾ I. Rayment und H. M. M. Shearer, Privatmitteilung.

atom. Der Aufbau von **5** kann auch so beschrieben werden, daß man sagt, zwei NSN-Einheiten werden durch ein Schwefelatom und durch eine SO₂-Gruppe verbrückt. Das Schwefelatom der SO₂-Gruppe liegt 152 pm und die benachbarten Stickstoffatome 41 pm oberhalb der Ebene der übrigen Ringatome. Die Abweichung des koplanaren S₃N₂-Restes von der Planarität liegt unterhalb 1.4 pm. Die geschätzte Standardabweichung ist groß und beträgt ungefähr 3 pm.

Bei den Reaktionen von **1** beobachteten wir, daß diese Verbindung mit Spuren von Feuchtigkeit eine rotviolette Farbe annimmt. Die gezielt durchgeführte Umsetzung mit Wasser, Acetanhydrid oder vorzugsweise wasserfreier Ameisensäure in Methylenchlorid führt zum S₃N₂O **6**²⁾.



Durch diese neue Darstellungsmethode ergibt sich die Möglichkeit, die Chemie der S₃N₂-Verbindungen auf eine breitere Basis zu stellen. Wir konnten kürzlich zeigen¹⁾, daß **6** für die Synthese von S₃N₂-Verbindungen eingesetzt werden kann. Die bevorzugte Bildung von fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen konnte auch durch Abbaureaktionen des S₄N₄ **7** mit Anhydriden **8** erbracht werden.



Es muß offen bleiben, über welche Zwischenstufen die Reaktion zu **9** abläuft und welche weiteren Produkte entstehen, obwohl die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes **7**, teilweise über 90% beträgt. **9b** stimmt in seinen Eigenschaften mit Literaturangaben⁷⁾ überein, obwohl hierfür ein sechsgliedriger Ring vorgeschlagen wurde. Spektroskopische Vergleichsdaten zeigen, daß es sich auch hier um den Fünfring handelt⁸⁾.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die gewährte Unterstützung sowie der *Hoechst Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen und Meßgeräte wie unter Lit.¹⁾ zitiert. NMR-Spektren wurden in CH₂Cl₂ mit CFCl₃ bzw. (CH₃)₄Si als äußerem Standard gemessen.

Thiodithiazylchlorid (1): In einem 250-ml-Kolben, der mit einem etwa 60 cm langen Steigrohr versehen ist, werden 20 g Harnstoff (0.3 mol) und 100 ml S₂Cl₂ so erhitzt, daß der Flüssigkeitsspiegel gerade die untere Kante des Steigrohres benetzt. Das gebildete **1** setzt sich im Steigrohr ab. Es wird so lange gekocht, bis der Kolbeninhalt annähernd fest ist. Schmp. 90°C (Zers.), Ausb. 9.5 g (31%).

Darstellung der Verbindungen 3, 4 und 5: Eine Suspension von 9.8 g (0.05 mol) **1** und 0.05 mol des entsprechenden Amids in 200 ml trockenem CCl₄ wird etwa 5 h unter Rückfluß gekocht. Danach

¹⁾ W. Lidy, W. Sundermeyer und W. Verbeek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 228 (1974).

²⁾ Eine Röntgenstrukturanalyse wird von Herrn Dr. A. Gieren ausgeführt.

wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen und der Rückstand mit ca. 200 ml CH_2Cl_2 in einer Soxhletapparatur extrahiert.

1-Trifluormethylsulfonylimino-1 λ^4 ,2,4 λ^4 ,3,5-trithiadiazol (3)¹⁾: Gelbe Kristalle, Schmp. 60 bis 62°C, Ausb. 5.7 g (42%). — IR (KBr): 1350 sst, 1240 sst, 1210 sst, 1140 sst, 1050 st, 1015 m, 930 m, 745 m, 700 m. 660 cm^{-1} m. — ¹⁹F-NMR: $\delta = 78.6$ ppm.

Alle Meß- und Analysendaten stimmen mit den in Lit.¹⁾ angegebenen überein.

N,N'-Thiobis[N-(methylsulfonyl)schwefeldiimid] (4): Gelbe Kristalle, Schmp. 159°C (Zers.), Ausb. 7.4 g (95%, bezogen auf Amid). — IR (Nujol): 3030 s, 2940 s, 1335 m, 1305 sst, 1290 sh, 1143 sst, 1108 st, 1075 st, 1033 st, 1002 st, 986 st, 973 st, 804 s, 790 m, 759 st, 738 s, 725 s, 679 cm^{-1} m. — ¹H-NMR: $\delta = -3.21$ ppm. — MS: $m/e = 310$ (M^+ , 4%).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_5$ (310.4) Ber. C 7.74 H 1.95 N 18.05 S 51.65 Gef. C 8.1 H 2.1 N 18.4 S 51.1

Cyclo(1,3,5,7,2,4,6,8-tetraschwefeltetranitrid)-1,1-dioxid (5): Gelboranges Pulver, Schmp. 166 bis 168°C (Zers.), Ausb. 5.4 g (50%). — IR (KBr): 1330 sst, 1310 sh, 1170 m, 1138 sst, 1117 sst, 1060 m, 982 m, 719 m, 704 cm^{-1} m. — MS: $m/e = 216$ (M^+ , 100%).

$\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4$ (216.3) Ber. N 25.90 O 14.80 S 59.30

Gef. N 25.7 O 14.8 S 59.5 Mol.-Masse 210 (osmometr. in Aceton)

1-Oxo-1 λ^4 ,2,4 λ^4 ,3,5-trithiadiazol (6)²⁾: Zu einer Suspension von 3.8 g (0.02 mol) **1** in 100 ml CH_2Cl_2 werden 1.5 ml wasserfreie Ameisensäure, verdünnt mit 20 ml CH_2Cl_2 , langsam unter Rühren zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung rot. Sobald die HCl-Entwicklung beendet ist, wird vom Unlöslichen abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird destilliert. Sdp. 50°C/0.01 Torr, Ausb. 1.7 g (61%).

Unter gleichen Bedingungen erhält man bei der Reaktion von **1** mit Acetanhydrid **6** in einer Ausbeute von etwa 45%.

IR (kapillar): 1125 sst, 980 st, 903 st, 734 sst, 663 cm^{-1} st.

1-Fluorsulfonylimino-1 λ^4 ,2,4 λ^4 ,3,5-trithiadiazol (9a)¹⁾: Zu einer Suspension von 4.6 g (0.025 mol) **7** in 200 ml CCl_4 werden unter Kühlung mit Eis 4.55 g (0.025 mol) **8a** zugetropft und ca. 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand sublimiert. Schmp. 84–86°C (Zers.), Ausb. 3.1 g (55%). — IR (Nujol): 1385 sst, 1180 sst, 1015 sst, 985 m, 935 st, 802 sst, 740 s, 730 sst, 670 cm^{-1} m. — ¹⁹F-NMR: $\delta = -40.38$ ppm. — MS: $m/e = 221$ (M^+ , 8%).

1-Trifluoracetylino-1 λ^4 ,2,4 λ^4 ,3,5-trithiadiazol (9b)⁷⁾: Zu einer Suspension von 3.3 g (0.02 mol) S_4N_4 (**7**) in 100 ml trockenem CH_2Cl_2 werden 3.8 g (0.02 mol) **8b**, verdünnt mit 20 ml CH_2Cl_2 , getropft. Anschließend wird noch etwa $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Schmp. 63°C, Ausb. 3.4 g (72%). — IR (Nujol): 1645 sst, 1205 sst, 1165 sh, 1140 sst, 993 m, 926 m, 815 m, 770 s, 740 st, 678 cm^{-1} s. — ¹⁹F-NMR: $\delta = 75.5$ ppm. — MS: $m/e = 235$ (M^+ , 25%).

1-Trichloracetylino-1 λ^4 ,2,4 λ^4 ,3,5-trithiadiazol (9c): 2.9 g (0.017 mol) S_4N_4 (**7**) werden mit 6.0 g (0.02 mol) **8c** zusammengegeben und 5 h auf etwa 50°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann i. Ölpumpenvak. getrocknet und mit Petrolether gewaschen. Schmp. 140–142°C, Ausb. 5.3 g (95%). — IR (Nujol): 1658 st, 1220 sst, 1125 s, 997 m, 933 m, 875 m, 830 m, 808 st, 778 st, 743 st, 687 st, 675 cm^{-1} st. — MS: $m/e = 283$ (M^+ , 2%).

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{N}_3\text{OS}_3$ (284.6) Ber. C 8.44 Cl 37.37 N 14.76 S 33.79

Gef. C 8.9 Cl 38.0 N 14.9 S 32.5