

## Kovalente Verbindungen des Tetraschwefelpentanitrids

Herbert W. Roesky\*, Cornelia Graf und M. N. Sudheendra Rao

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

Eingegangen am 17. März 1980

Die Umsetzung von  $S_4N_5Cl$  (**1**) mit silylierten Sulfodiimiden oder einem substituierten Harnstoff im Molverhältnis 1:1 führt zu den Substitutionsprodukten **2a**–**e**. Die Reaktion zu **2a** wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen studiert. Im Molverhältnis 2:1 erhält man die äußerst explosiven Verbindungen **3a** und **b** mit zwei  $S_4N_5$ -Käfigen, die über eine Sulfodiimidgruppe verbrückt sind.

### Covalent Compounds of Tetrasulfur Pentanitride

The reaction of  $S_4N_5Cl$  (**1**) with silylated sulfodiimides or a substituted urea in a molar ratio of 1:1 leads to covalent derivatives **2a**–**e**. The reaction of **2a** has been studied under different conditions. In a molar ratio of 2:1, **3a** and **b** were obtained, extremely explosive compounds with two  $S_4N_5$  cages bridged by a sulfodiimide group.

Salze des  $S_4N_5^+$ -Kations oder  $S_4N_5^-$ -Anions sind von *Chivers* et al.<sup>1,2)</sup> und *Scherer* et al.<sup>3,4)</sup> beschrieben worden. Wir beobachteten, daß die Reaktion von *S,S*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimid mit Trithiazyltrichlorid,  $S_3N_3Cl_3$ , als Nebenprodukt ein kovalent substituiertes Tetraschwefeltetranitrid-imid liefert<sup>5)</sup>. Dies veranlaßte uns, nichtionische Verbindungen mit dem  $S_4N_5$ -Bicyclus gezielt darzustellen und durch Silylgruppenwanderung zu neuartigen Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen zu gelangen.

### Synthese

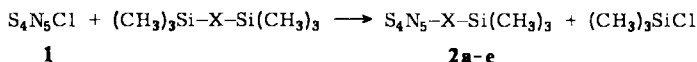
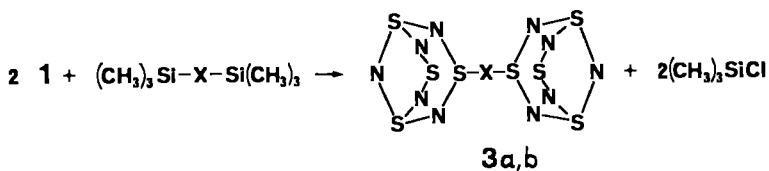
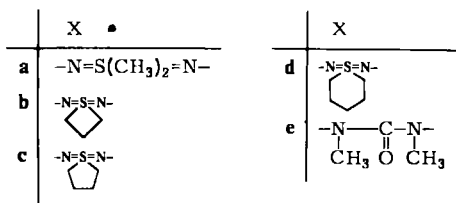
Als Ausgangsverbindung diente  $S_4N_5Cl$  (**1**), hergestellt aus  $S_3N_3Cl_3$  und Bis(trimethylsilyl)sulfodiimid<sup>2)</sup>. Die Ausbeute an **1** kann bis auf 85% gesteigert werden, wenn das Bis(trimethylsilyl)sulfodiimid bei 0°C zugetropft und die resultierende Lösung 20 h bei Raumtemperatur gerührt wird.

**1** reagiert mit silylierten Sulfodiimiden oder einem silylierten Harnstoff im Molverhältnis 1:1 zu den  $S_4N_5$ -Derivaten **2**.

Während **2a** durch Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$  gereinigt werden kann, zersetzen sich **2b**–**e** in herkömmlichen Lösungsmitteln weitgehend. Eine merkliche Abhängigkeit der Stabilität von der Größe des Cycloalkanringes konnte beobachtet werden. Am instabilsten erwies sich innerhalb dieser Serie das Thiacyclobutan-Derivat (**2b**). Es zersetzt sich im geschlossenen Kolben bereits nach wenigen Tagen.

Der Reaktionsablauf ist außerordentlich abhängig von den Bedingungen. Dies wurde experimentell am Beispiel **2a** nachgewiesen. So kann man **2a** mit über 80% Ausbeute

isolieren, wenn die Reaktion in Acetonitril und bei 0°C durchgeführt wird. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel und vor allen Dingen bei längeren Reaktionszeiten entstehen außerdem S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>N<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und in geringer Ausbeute eine Verbindung (**3a**) mit zwei S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>-Bicyclen. In höheren Ausbeuten erhält man **3a, b**, wenn die Edukte im Molverhältnis 2:1 eingesetzt werden.

**1****2a-e**

**3a** und **b** sind äußerst explosiv und in gängigen protonenfreien Lösungsmitteln weitgehend unlöslich. Eine Verbrennungsanalyse gelang nur einmal, in allen anderen Fällen wurde die Apparatur zertrümmert.

## Reaktionen

Aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse<sup>6)</sup> an Einkristallen von **2a**, gewonnen aus der Umsetzung mit Trithiazyltrichlorid, war uns bekannt, daß von den zwei wahrscheinlichen Isomeren **2a** und **2a'** lediglich **2a** entsteht. Das ursprünglich angegebene Isomere **2a'**, mit Schwefelatomen der Koordinationszahl 2, 3 und 4, wurde auch hier nicht gefunden<sup>5)</sup>.

Aus der Struktur von **2a** geht hervor, daß innerhalb des S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>-Gerüsts nur ein Schwefelatom zweifach koordiniert ist. Versuche, dieses Atom bei tiefen Temperaturen zu chlorieren und dann unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung zu einem tricyclischen Derivat zu gelangen, waren nicht erfolgreich. Es entsteht dabei die bereits bekannte bicyclische Verbindung **4**<sup>5)</sup>.

Als Folgeprodukt von (N<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> konnte lediglich S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> nachgewiesen werden. Die leichte Eliminierung von N<sub>2</sub>S aus **2b-e**, die bei Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen nicht der Regelfall ist, kommt auch in den Massenspektren zum Ausdruck. Man findet als Fragment höchster Masse hier stets M - N<sub>2</sub>S.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2b-e** in Methylenechlorid treten nach einigen Stunden im Bereich der Silylgruppen mehrere Signale auf. Aufgrund der obigen Beobachtungen



a) Zur Lösung von 0.75 g (3.1 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}]_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$  in 40 ml Acetonitril gibt man bei 0°C tropfenweise innerhalb von 2 h unter Rühren 0.72 g (3.1 mmol) **1**, gelöst in 60 ml Acetonitril. Nach der Zugabe wird die Lösung auf Raumtemp. gebracht und unmittelbar danach filtriert. Der Niederschlag enthält **2a** und **3a**. Durch portionsweise Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  geht **2a** in Lösung. Zurück bleiben 70 mg **3a**. Beim Einengen i. Vak. und Kühlen der Extraktionslösung erhält man 0.75 g (70%) **2a**. Aus dem Filtrat lassen sich weitere 0.15 g (14%) **2a** und 50 mg **3a** gewinnen, wenn man die Lösung für längere Zeit mehrmals auf -20°C abkühlt und die Niederschläge durch Filtrieren entfernt.

b) Zur Lösung von 1.43 g (6.1 mmol) **1** in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei 0°C unter Rühren in 2 h eine Lösung von 1.45 g (6.1 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}]_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Anschließend erwärmt man auf Raumtemp. und rührt weitere 16 h. Aufgearbeitet wird wie unter a) beschrieben durch Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 0.65 g (30%) **2a** und 0.55 g **3a**.

c) Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1.14 g (4.8 mmol) **1** in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man 1.2 g (5.0 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}]_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$ , gelöst in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nachdem die Lösung auf Raumtemp. gebracht worden ist, rührt man 40 h. Aus der orangefarbenen Lösung ist kein Feststoff ausgefallen. Erst wenn man die Lösung stark einengt und auf -20°C kühlt, erhält man 0.15 g  $\text{S}_5\text{N}_6(\text{CH}_3)_2$ . Die Verbindung ist identisch mit einer Probe, die nach Lit.<sup>5)</sup> hergestellt wurde.  $\text{S}_4\text{N}_4$  und geringe Mengen **2a** sind weitere Reaktionsprodukte.

In den physikalischen Eigenschaften ist **2a** identisch mit dem Präparat nach Lit<sup>6)</sup>.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2b–e:* Man kühlt die Lösung von 5.0 mmol silyliertem Sulfodimid in 150 ml Acetonitril auf -45°C und gibt unter Rühren innerhalb von 2 h 5.0 mmol **1** in Substanz hinzu. Nach der Zugabe wird während 1 h auf 10°C erwärmt. Die Feststoffe werden abfiltriert und die Lösung wird i. Vak. eingengt, bis die Reaktionsprodukte auszufallen beginnen. Man kühlt die Lösung auf -40°C. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und nacheinander mit 5 ml Methylchlorid, 5 ml Acetonitril und portionsweise mit 40 ml Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Durch sofortiges Aufarbeitung der Mutterlauge können ca. weitere 20% an Produkt erhalten werden.

3- $\{[1-(\text{Trimethylsilylimino})-1\lambda^6\text{-thiacyclobutyliden}]\text{amino}\}-1\lambda^4,3\lambda^4,5\lambda^4,7\lambda^4\text{-tetrathia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5(9),6,7-pentaen (2b):$  Ausb. 1.5 g (81%). Zers.-P. 48–62°C. – MS:  $m/e$  (70 eV) = 313 (M –  $\text{N}_2\text{S}$ , 2%), 300 (M –  $\text{SiMe}_3$ , 3), 46 (NS, 100). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.51 ( $\text{SiMe}_3$ ), 2.57, 4.41, 4.63.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_7\text{S}_5\text{Si}$  (373.6) Ber. C 19.29 H 4.05 N 26.24 S 42.90

Gef. C 19.6 H 4.3 N 26.0 S 42.2

3- $\{[1-(\text{Trimethylsilylimino})-1\lambda^6\text{-thiacyclopentyliden}]\text{amino}\}-1\lambda^4,3\lambda^4,5\lambda^4,7\lambda^4\text{-tetrathia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5(9),6,7-pentaen (2c):$  Ausb. 1.7 g (88%), Zers.-P. 92–102°C. – MS:  $m/e$  = 327 (M –  $\text{H}_2\text{S}$ , 1%), 249 (M –  $\text{S}_3\text{N}_3$ , 9), 46 (NS, 100). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.50 ( $\text{SiMe}_3$ ), 2.52, 3.33, 3.78.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_7\text{S}_5\text{Si}$  (387.7) Ber. C 21.69 H 4.42 N 25.29 S 41.31

Gef. C 21.2 H 4.4 N 25.3 S 40.4

3- $\{[1-(\text{Trimethylsilylimino})-1\lambda^6\text{-thiacyclohexyliden}]\text{amino}\}-1\lambda^4,3\lambda^4,5\lambda^4,7\lambda^4\text{-tetrathia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5(9),6,7-pentaen (2d):$  Ausb. 1.9 g (94%), Zers.-P. 92–102°C. – MS:  $m/e$  = 341 (M –  $\text{N}_2\text{S}$ , 2%), 277 (M –  $\text{S}_3\text{N}_2$ , 2), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 100). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.50 ( $\text{SiMe}_3$ ), 1.97, 2.37, 3.42.

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_7\text{S}_5\text{Si}$  (401.7) Ber. C 23.92 H 4.70 N 24.40 S 39.90

Gef. C 24.0 H 4.3 N 24.53 S 39.3

*N,N'*-Dimethyl-*N*-(1 $\lambda^4,3\lambda^4,5\lambda^4,7\lambda^4$ -tetrathia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5(9),6,7-pentaen-3-yl)-*N'*-(trimethylsilyl)harnstoff (**2e**) fällt nach der Reaktion weitgehend aus. Ausb.

1.7 g (95%), Zers.-P. 75–86 °C. – MS:  $m/e = 297$  (M – N<sub>2</sub>S, 2%), 224 (M – NSNSiMe<sub>3</sub>, 22), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100). – <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 0.61$  (SiMe<sub>3</sub>), 2.81, 3.41.

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>OS<sub>4</sub>Si (357.6) Ber. C 20.15 H 4.23 N 27.4 S 35.87  
Gef. C 19.7 H 4.4 N 27.2 S 36.4

Tab. 1. IR-Daten von S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>-Verbindungen (Nujol)\*)

| 1       | 2a       | 2b      | 2c      | 2d       | 2e       | 3a      | 3b       |
|---------|----------|---------|---------|----------|----------|---------|----------|
|         |          | 665 st  | 670 m   | 670 m    | 660 m    |         | 675 sh   |
|         | 692 s    | 685 s   |         |          |          | 680 st  | 695 st   |
| 710 st  | 708 s    | 700 m   | 700 m   | 700 m    | 700 m    | 708 st  | 705 sh   |
| 730 s   | 727 s    | 720 s   | 725 ss  | 710 s    | 720 s    | 727 s   | 720 m    |
| –       | 742 s    | 740 m   | 740 sh  | 725 m    | 735 ss   | 742 sh  | 735 m    |
| –       | 760 sh   | 760 st  | 760 st  | 745 st   | 770 m    | 764 s   | –        |
| –       | 772 m    | –       | –       | 765 st   | –        | –       | –        |
| 810 s   | –        | 800 s   | –       | –        | 800 s    | –       | 800 ss   |
| –       | 858 sst  | 850 sst | 850 sst | 840 sst  | 850 sst  | 855 sh  | 860 st   |
| –       | 880 s    | 870 s   | 870 s   | 850 sh   | 875 s    | 880 st  | –        |
| –       | –        | 905 sst | 900 sst | 905 sst  | 910 s    | –       | 915 sst  |
| –       | 922 st   | 930 st  | 935 s   | 940 s    | 940 sst  | 948 sst | 965 sst  |
| –       | 942 sh   | 945 sh  | –       | –        | –        | –       | –        |
| –       | 950 m    | 965 st  | 970 st  | 970 st   | –        | 980 st  | –        |
| 985 sst | 980 st   | –       | –       | 980 st   | 995 st   | –       | –        |
| –       | 1022 m   | 1010 st | 1015 s  | 1005 s   | 1010 ss  | –       | 1000 m   |
| 1030 m  | 1030 sh  | –       | –       | 1015 s   | 1030 sh  | 1032 st | 1030 sh  |
| 1065 st | 1075 m   | 1060 st | 1065 sh | 1050 sh  | 1045 sst | 1052 st | 1045 sst |
| –       | –        | –       | –       | 1055 st  | –        | 1062 st | –        |
| –       | –        | –       | –       | 1080 m   | 1080 m   | –       | –        |
| –       | –        | 1100 sh | 1130 s  | 1100 s   | 1110 s   | –       | 1100 m   |
| 1150 s  | –        | –       | –       | 1150 s   | 1165 st  | –       | 1125 s   |
| –       | –        | 1180 ss | 1170 s  | –        | –        | –       | –        |
| –       | –        | 1205 m  | –       | 1210 s   | 1205 s   | –       | –        |
| –       | –        | –       | –       | 1230 sst | –        | –       | –        |
| –       | 1258 sst | 1250 st | 1250 st | 1250 sst | 1250 st  | –       | –        |
| –       | –        | –       | 1265 sh | 1260 sst | 1260 sh  | –       | 1265 s   |
| –       | 1277 sst | 1295 sh | 1295 m  | 1290 sh  | –        | –       | –        |
| –       | 1320 s   | 1310 st | 1315 s  | 1320 s   | –        | 1319 s  | 1305 ss  |
| –       | 1340 s   | –       | –       | 1350 ss  | 1345 sst | –       | –        |
| –       | –        | 1395 s  | –       | –        | –        | –       | –        |
| –       | 1400 s   | 1405 sh | 1405 s  | 1410 s   | 1415 s   | 1410 s  | 1400 s   |
| –       | 1415 ss  | –       | –       | 1435 s   | 1440 m   | –       | 1410 sh  |
| –       | 1430 ss  | 1450 s  | 1445 s  | 1450 s   | 1465 s   | –       | –        |
| –       | –        | –       | –       | –        | 1475 s   | –       | –        |
| –       | –        | –       | –       | –        | 1575 s   | –       | –        |
| –       | –        | –       | –       | –        | 1620 sst | –       | –        |

\*) Im Bereich um 1400 cm<sup>-1</sup> werden die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> aufgenommen.

*S,S*-Dimethyl-*N,N'*-bis(1λ<sup>4</sup>,3λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>,7λ<sup>4</sup>-tetrathia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5(9),6,7-pentaen-3-yl)sulfodiimid (3a): Zu einer Lösung von 1.0 g (4.3 mmol) 1 in 150 ml Acetonitril tropft man bei Raumtemp. unter Rühren in 1.5 h eine Lösung von 0.50 g (2.1 mmol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN]<sub>2</sub>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 25 ml Acetonitril. 3a wird durch Filtrieren gewonnen. Ausb. 400 mg. Im

Filtrat findet man  $S_5N_6(CH_3)_2$  und  $S_4N_4$ . **Vorsicht!** **3a** ist äußerst explosiv. – MS:  $m/e = 198$  ( $S_4N_5$ , 2%), 46 (NS, 100).

$C_2H_6N_{12}S_9$  (492.6) Ber. S 58.58 Gef. S 57.8

*1,1-Bis(1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ ,7 $\lambda^4$ -tetrathia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5(9),6,7-pentaen-3-ylimino)-1 $\lambda^6$ -thiacyclobutan (3b):* Zu einer Suspension von 1.4 g (6.0 mmol) **1** in 50 ml Acetonitril wird bei  $-10^\circ C$  die Lösung von 0.78 g (3.0 mmol)  $[(CH_3)_3SiN]_2S(CH_2)_4$  in 30 ml Acetonitril getropft. Es wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und 15 h gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit 10 ml Acetonitril und 20 ml Methylenchlorid gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. **Vorsicht!** **3b** kann beim Trocknen oder Entfernen aus der Fritte explosiv zerfallen. Ausb. 0.97 g (64%). – MS:  $m/e = 198$  ( $S_4N_5$ , 6%), 46 (NS, 100).

*Reaktion von 2a mit Chlor:* In die Lösung von 0.50 mmol **2a** in 50 ml Methylenchlorid leitet man bei  $-60^\circ C$  unter Rühren die äquivalente Menge Chlorgas ein. Anschließend erwärmt man langsam auf Raumtemp. Der Niederschlag ist *3,3-Dimethyl-1 $\lambda^3$ -thionia-3 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^4$ ,7 $\lambda^4$ -trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-2,3,5(9)6,7-pentaen-chlorid*, wie ein Vergleich der IR-Spektren eines Präparates nach Lit.<sup>5)</sup> zeigt.

## Literatur

- 1) T. Chivers und L. Fielding, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 212.
- 2) T. Chivers, L. Fielding, W. G. Laidlaw und M. Trsic, Inorg. Chem. **18**, 3379 (1979).
- 3) O. J. Scherer und G. Wolmershäuser, Chem. Ber. **110**, 3241 (1977).
- 4) W. Flues, O. J. Scherer, J. Weiss und G. Wolmershäuser, Angew. Chem. **88**, 411 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 379 (1976).
- 5) H. W. Roesky, M. N. S. Rao, T. Nakajima und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **112**, 3531 (1979).
- 6) W. S. Sheldrick, M. N. S. Rao und H. W. Roesky, Inorg. Chem., i. Druck.

[85/80]