

## $[\text{CS}_3\text{N}_2\text{Br}]^+ \text{Br}_3^-$ – ein Produkt der Bromierung von $\text{S}_4\text{N}_4$ in Schwefelkohlenstoff

Gotthelf Wolmershäuser<sup>\*a</sup>, Carl Krüger<sup>b</sup> und Yi-Hung Tsay<sup>b</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>a</sup>,  
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern, und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 17. Juli 1981

$\text{S}_4\text{N}_4$  und Brom bilden in  $\text{CCl}_4$  bei Raumtemperatur ausschließlich ein Gemisch aus  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}$  (**1a**) und  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}_3$  (**1b**). In  $\text{CS}_2$  entstehen zusätzlich noch die Verbindungen  $\text{CS}_3\text{N}_2\text{Br}_2$  (**2a**) und  $\text{CS}_3\text{N}_2\text{Br}_4$  (**2b**). Die Röntgenstrukturanalyse weist letzteres als Kation mit einem fast ebenen  $\text{CS}_2\text{N}_2$ -Fünfring und einer exocyclisch an das C-Atom gebundenen S – Br-Gruppierung aus.  $\text{Br}_3^-$  bildet das Anion.

### $[\text{CS}_3\text{N}_2\text{Br}]^+ \text{Br}_3^-$ – A Bromination Product of $\text{S}_4\text{N}_4$ in Carbon Disulfide

$\text{S}_4\text{N}_4$  reacts with bromine in  $\text{CCl}_4$  at ambient temperature to give exclusively a mixture of  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}$  (**1a**) and  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}_3$  (**1b**). Additional formation of  $\text{CS}_3\text{N}_2\text{Br}_2$  (**2a**) and  $\text{CS}_3\text{N}_2\text{Br}_4$  (**2b**) is observed in  $\text{CS}_2$ . The structure of the latter compound is confirmed by X-ray analysis as a cation which shows an almost flat  $\text{CS}_2\text{N}_2$  five-membered ring with an S – Br group bonded exocyclically to the carbon atom. The anion is  $\text{Br}_3^-$ .

Im Gegensatz zur Chlorierung<sup>1)</sup> und Fluorierung<sup>2)</sup> sind die Ergebnisse der Bromierung von Tetraschwefeltetranitrid widersprüchlich. Die lösungsmittelfreie Umsetzung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit flüssigem Brom führt zu  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}_3$ <sup>3,4)</sup>, mit Bromdampf dagegen zu Polymeren der Zusammensetzung  $(\text{SNBr}_y)_x$ <sup>5)</sup>. Dem bereits 1896 beschriebenen Bromierungsprodukt von  $\text{S}_4\text{N}_4$  in Schwefelkohlenstoff wurde ursprünglich die Summenformel  $\text{S}_4\text{N}_4\text{Br}_4$ <sup>6)</sup> zugeschrieben, die später als Polymeres  $(\text{SNBr}_x)$ <sup>7)</sup> interpretiert wurde. Neuere Untersuchungen schlagen einerseits eine zum  $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ <sup>8)</sup> analoge Struktur und Zusammensetzung  $\text{S}_3\text{N}_2\text{Br}_2$  vor<sup>9)</sup>, andererseits wird auch das Vorliegen eines Gemisches aus  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}$  und  $\text{S}_3\text{N}_2\text{Br}_2$  diskutiert<sup>10)</sup>. Wir konnten kürzlich zeigen, daß das Gemisch aus  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}$ ,  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}_3$  und einer kohlenstoffhaltigen Substanz der Zusammensetzung  $\text{CS}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ <sup>11)</sup>, für die wir eine ionische cyclische Struktur mit einer  $\text{CS}_2$ -Einheit vorschlugen, besteht. In einer vor kurzem erschienenen Veröffentlichung kommen Vincent et al.<sup>12)</sup> zu dem Ergebnis, daß die Bromierung von  $\text{S}_4\text{N}_4$ , sowohl in  $\text{CCl}_4$  als auch in  $\text{CS}_2$ , die Verbindungen  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}$ ,  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}_3$ ,  $\text{S}_3\text{N}_2\text{Br}_2$  und  $(\text{SNBr}_{0,33})_x$  ergibt.

### Bromierung von $\text{S}_4\text{N}_4$ in $\text{CCl}_4$

Brom reagiert bei Raumtemperatur mit einer gesättigten Lösung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  in  $\text{CCl}_4$  so träge, daß selbst nach Wochen noch eine Reaktion zu beobachten ist. In dem dabei ausfallenden Niederschlag können IR-spektroskopisch lediglich  $\text{S}_4\text{N}_3^+$  und als Verunreini-



## Diskussion

Im Gegensatz zur Reaktion von  $S_4N_4$  mit Fluor und Chlor, die vorwiegend zu kovalenten Schwefelstickstoff-Halogen- bzw. Schwefel-Halogen-Verbindungen führt, geben frühere und die hier aufgeführten Untersuchungen keinen Hinweis auf die Bildung kovalenter Brom-Analoga. Bei der Bromierung von  $S_4N_4$  in inerten Lösungsmitteln ( $CCl_4$ ) entstehen, wie auch bei der lösungsmittelfreien Reaktion<sup>3)</sup>, ausschließlich Thio-trithiazylsalze. An der Umsetzung in  $CS_2$  ist das Lösungsmittel direkt beteiligt. In dem Reaktionsgemisch ist kein  $S_3N_2Br_2$ , das von mehreren Autoren<sup>9,10,12)</sup> postuliert wurde, nachweisbar. Elementaranalyse, IR- und MS-Daten belegen widerspruchsfrei das Vorliegen der kohlenstoffhaltigen Verbindung  $CS_3N_2Br_2$  (**2a**). Es erscheint daher fraglich, ob  $S_3N_2Br_2$ , das auch bei der Umsetzung von  $S_4N_4$  mit  $Br_2$  in  $CCl_4$ <sup>12)</sup> sowie bei der Reaktion von  $S_3N_2Cl_2$  oder  $S_3N_3Cl_3$  mit  $HBr$  entstehen soll<sup>14)</sup>, bislang überhaupt isoliert worden ist.

## Kristall- und Molekülstruktur von $CS_3N_2Br_4$ (**2b**)<sup>\*)</sup>

Die Resultate der Röntgenbeugungsanalyse sind in Abb. 1, 2 und in Tab. 1, 2 zusammengefaßt. **2b** ist ionisch aufgebaut und besteht – wie für **2a** vorgeschlagen<sup>11)</sup> – aus einem fünfgliedrigen cyclischen Kation  $CS_3N_2Br^+$  und einem Tribromid-Anion. Der  $CS_2N_2$ -Fünfring des Kations ist planar ( $\pm 0.02$  Å). Das Br-Atom Br4 ist kovalent an das exocyclische S-Atom S3 gebunden, welches seinerseits mit dem C-Atom verknüpft ist. Die Abweichungen dieser beiden Atome von der Ringebene sind geringfügig (S3:  $+0.02$  Å, Br4:  $+0.12$  Å).

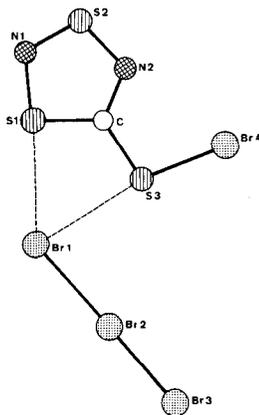


Abb. 1. Molekülmodell der Verbindung **2b**

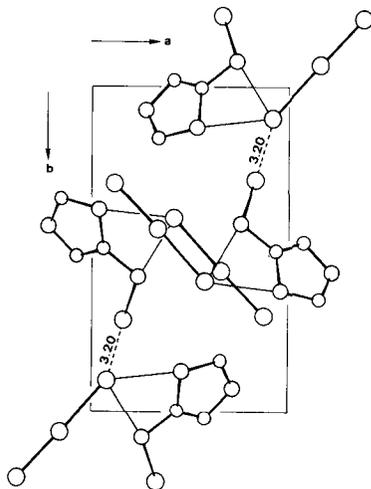


Abb. 2. Projektion der Elementarzelle von **2b** entlang der *c*-Achse

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50099, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten und thermische Parameter der Verbindung 2b

Atomkoordinaten mit Standardabweichungen (× 10000)						
Atom	x		y		z	
Br1	805	(1)	9033	(1)	2500	
Br2	-1609	(1)	10641	(1)	2726	(2)
Br3	-3802	(1)	12044	(1)	2915	(2)
Br4	3346	(1)	12166	(1)	-450	(2)
S1	4630	(5)	8751	(3)	1429	(3)
S2	7234	(5)	9284	(3)	-207	(4)
S3	2605	(4)	10809	(3)	816	(3)
N1	6587	(16)	8432	(12)	792	(13)
N2	5774	(19)	10210	(12)	-204	(14)
C	4385	(17)	9973	(11)	597	(12)

Thermische Parameter (× 1000)*						
Atom	U <sub>1,1</sub>	U <sub>2,2</sub>	U <sub>3,3</sub>	U <sub>1,2</sub>	U <sub>1,3</sub>	U <sub>2,3</sub>
Br1	28.	39.	46.	5.	6.	11.
Br2	26.	40.	29.	-5.	-1.	5.
Br3	30.	42.	40.	3.	3.	1.
Br4	27.	34.	37.	2.	3.	5.
S1	34.	39.	34.	8.	4.	7.
S2	28.	43.	49.	7.	10.	5.
S3	28.	30.	32.	5.	5.	1.
N1	41.	40.	42.	5.	-13.	7.
N2	49.	40.	49.	11.	10.	11.
C	24.	25.	30.	-3.	2.	10.

\*) Die anisotropen Temperaturfaktoren entsprechen dem Ausdruck:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + \dots)]$ .

Tab. 2. Bindungsabstände, Bindungswinkel und Abweichungen von der Ringebene

Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)	
Br1 – Br2	2.721 (1)	Br2 – Br3	2.417 (2)	Br1 – Br2 – Br3	178.8 (1)
Br4 – S3	2.208 (4)	S1 – N1	1.67 (1)	S1 – N1 – S2	112.0 (9)
S1 – C	1.76 (1)	S3 – C	1.72 (1)	S2 – N2 – C	112 (1)
S2 – N1	1.56 (2)	N2 – C	1.37 (2)	S3 – C – N2	123 (1)
S2 – N2	1.60 (2)	Br1...Br4	3.203 (2)	Br4 – S3 – C	100.9 (5)
Br1...S1	3.111 (4)	Br1...S3	3.121 (4)	N1 – S1 – C	96.3 (7)
				N1 – S2 – N2	106.0 (8)
				S1 – C – N2	114 (1)
				S1 – C – S3	123.1 (8)

Abweichungen (Å) von der Ringebene S1, N1, S2, N2, C									
S1	(-.005)	S2	(-.016)	N1	(.014)	N2	(.014)	C	(-.006)
Br1	(-.379)	Br2	(-.112)	Br3	(.083)	Br4	(.121)	S3	(.024)

Die Winkel (Tab. 2) sowie die Summe der Bindungsabstände im Ring (7.96 Å) sind nahezu identisch mit denen des CS<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (7.979 Å)<sup>15)</sup>, einer analogen neutralen Verbindung mit exocyclischem Sauerstoff-Atom. Der Abstand C – S3 (1.72 Å) entspricht dem einer CS-Doppelbindung (z. B. in 2-Imidazolidinthion: 1.71 (2) Å)<sup>16)</sup>. Es ist anzunehmen, daß die positive Ladung weniger über das ganze Kation verteilt, sondern an S3 und möglicherweise an S1 konzentriert ist. Diese Vermutung wird durch die relativ kurzen Abstände S1 – Br1 und S3 – Br1 (3.111 Å und 3.121 Å) gestützt.

Die Projektion des Zellinhalts auf die *ab*-Ebene (Abb. 2) läßt den auffallend kurzen Abstand zwischen Br 1 und Br 4 eines benachbarten Kations erkennen. Mit 3.2 Å ist diese Distanz wesentlich kleiner als der Van der Waals-Durchmesser von Brom (3.9 Å).

Bemerkenswert ist die Analogie zum  $S_4N_3Br_3$ <sup>4)</sup>, bei dem ähnlich kurze Abstände zwischen einem terminalen Br-Atom des Anions und zwei S-Atomen des Kations vorliegen. Diese Analogie setzt sich in der Geometrie des asymmetrischen, linearen  $Br_3^-$ -Anions fort. In beiden Fällen weist das terminale Br-Atom, das die kurzen Br-S-Kontakte ausbildet, den längeren Abstand zum zentralen Br-Atom auf. Unterschiedlich ist allerdings die relative Lage des Anions zum Kation. Während im  $S_4N_3^+ Br_3^-$  ein terminales Br-Atom etwa in der Ringebene liegt und das  $Br_3^-$ -Ion selbst ungefähr senkrecht zu dieser Ebene orientiert ist, liegt in **2b** das endständige Br-Atom Br 1 etwas unterhalb der Ringebene. Das lineare Anion schließt mit dieser Ebene einen Winkel von lediglich 5° ein.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer für die Unterstützung der Arbeit und für hilfreiche Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft durchgeführt.

*Umsetzung von  $S_4N_4$  mit  $Br_2$  in  $CCl_4$* : 1.87 g (10.14 mmol)  $S_4N_4$  werden in 500 ml wasserfreiem  $CCl_4$  gelöst. Zu der gesättigten, klaren Lösung werden bei Raumtemp. 2 ml HBr-freies Brom gegeben. Läßt man die Lösung mehrere Wochen bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren verschlossen stehen ( $N_2$ -Überdruck), so bildet sich zunächst rasch, dann zunehmend langsamer ein gelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung – wie entnommene Stichproben für die IR-Spektroskopie zeigen – gleich bleibt. Nach 3 Wochen wird der Niederschlag abfiltriert (D4-Fritte), dreimal mit  $CCl_4$  gewaschen und 1 h bei Raumtemp. i. Vak. ( $10^{-2}$  Torr) getrocknet (1.46 g gelbes Pulver). – IR (Nujol): 1165 (vs), 1125 (m), 1010 (vs), 940 (vw), 722 (w), 675 (s), 632 (w), 605 (w), 575 (w), 565 (s), 535 (m), 475 (vs), 435  $cm^{-1}$  (m).

45%  $S_4N_3Br$  (**1a**) u. 55%  $S_4N_3Br_3$  (**1b**) Ber. N 12.43 Br 49.64 Gef. N 12.70 Br 51.00  
(C- und H-Werte liegen unterhalb der Nachweisgrenze)

Die Lösung wird i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der zurückbleibende gelbe Niederschlag, der von Spuren einer schwarzen Substanz durchsetzt ist, wird 1 h i. Vak. ( $10^{-2}$  Torr) bei Raumtemp. getrocknet (1.48 g). IR-Spektrum und Elementaranalyse weisen ihn als Gemisch aus nicht umgesetztem  $S_4N_4$  (ca. 90%),  $S_4N_3Br_x$  und einer geringen Menge Hydrolyseprodukte aus.

*Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von 5-Bromsulfonyl-1,3,2,4-dithiadiazoliumtribromid (2b)*: **2b** wird durch Umkristallisation von  $CS_3N_2Br_2$ <sup>11)</sup> (**2a**) aus Brom dargestellt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse entstehen bei langsamer Diffusion (ca. 1 Woche) von  $CS_2$  in eine Lösung von **2a**. Kristallgröße: 0.170 × 0.70 × 0.86 mm. Das IR-Spektrum der so erhaltenen Kristalle ist im gemessenen Bereich von 4000 – 400  $cm^{-1}$  mit dem des Ausgangsprodukts identisch. Beim Umkristallisieren aus Brom wird – völlig analog zur Reaktion von  $S_4N_3Br$  mit  $Br_2$  – aus dem  $Br^-$  das  $Br_3^-$ -Anion, welches im IR-Spektrum oberhalb 400  $cm^{-1}$  keine Absorption zeigt.

*Kristalldaten*:  $CS_3N_2Br_4$ ,  $M = 455.83$ , orthorhombisch  $Pna2_1$ ,  $a = 7.550$  (2),  $b = 12.466$  (4),  $c = 10.275$  (3) Å.  $Z = 4$ . Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å), Graphitmonochromator,  $\Theta - 2\Theta$ -scan,  $1.0^\circ \leq \Theta \leq 27.44^\circ$ , max. Meßzeit 2 min/reflex,  $T = 20^\circ C$ , Nonius CAD-4-Diffrakto-

meter, 1057 unabhängige Reflexe mit  $I \geq 2\sigma$ . Strukturlösung: konventionell (SHELX), Verfeinerung mit voller Matrix, alle Atome anisotrop.  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.051$ . Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 Bindungsabstände und -winkel sowie Abweichungen der Atomlagen von der Ringebene.

- 1) 1a) *A. Meuwesen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 2311 (1931). – 1b) *L. Zborilova* und *P. Gebauer*, Z. Anorg. Allg. Chem. **448**, 5 (1979).
- 2) *O. Glemser*, Angew. Chem. **75**, 697 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 530 (1963).
- 3) *G. Wolmershäuser* und *G. B. Street*, Inorg. Chem. **17**, 2685 (1978).
- 4) *J. J. Mayerle*, *G. Wolmershäuser* und *G. B. Street*, Inorg. Chem. **18**, 1161 (1979).
- 5) *G. B. Street*, *R. L. Bingham*, *J. I. Crowley* und *J. Kuyper*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 464.
- 6) *A. Clever* und *W. Muthmann*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 340 (1896).
- 7) *M. Goehring*, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, S. 69, Akademie Verlag, Berlin 1957.
- 8) *A. Zalkin*, *T. E. Hopkins* und *D. H. Templeton*, Inorg. Chem. **5**, 1767 (1966).
- 9) *H. G. Heal*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **15**, 385 (1972).
- 10) *L. Zborilova*, *J. Touzin*, *D. Navratilova* und *J. Mrkosova*, Z. Chem. **12**, 27 (1972).
- 11) *G. Wolmershäuser*, *G. B. Street* und *R. D. Smith*, Inorg. Chem. **18**, 383 (1979).
- 12) *H. Vincent*, *Y. Monteil* und *M. P. Berthet*, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **10**, 99 (1980).
- 13) Die in Lit.<sup>12)</sup> angegebene Konzentration von 0.05 mol/l oder gar 0.1 mol/l konnten wir nicht verifizieren.
- 14) *Y. Monteil* und *H. Vincent*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 673 (1976).
- 15) *H. W. Roesky*, *E. Wehner*, *E.-J. Zehnder*, *H.-J. Deiseroth* und *A. Simon*, Chem. Ber. **111**, 1670 (1978).
- 16) International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 276, The Kynoch Press, Birmingham 1968.

[266/81]