

Substitutionsreaktionen an Tetraschwefeltetranitridchlorid

Herbert W. Roesky*^a, Cornelia Pelz^a, Bernt Krebs^b und Gerald Henkel^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen^a,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^b,
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Eingegangen am 17. August 1981

Durch Reaktion von $S_4N_4Cl_2$ (**1**) mit trimethylsilyl-substituierten Sulfodiimiden im Molverhältnis 1:1 erhielten wir Derivate des Pentaschwefelhexanitrids **2a** und **b**. Die Struktur von **2a** wurde anhand einer Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. **1** reagiert mit trimethylsilyl-substituierten Aminen zu den 1,5-Bis(amino)tetraschwefeltetranitriden **3a–c**. Die unterschiedliche Orientierung der Substituenten konnte durch temperaturabhängige 1H -NMR-Untersuchungen belegt werden. In **2** und **3** bleibt die Käfigstruktur des freien S_4N_4 erhalten.

Substitution Reactions at Tetrasulfur Tetranitridedichloride

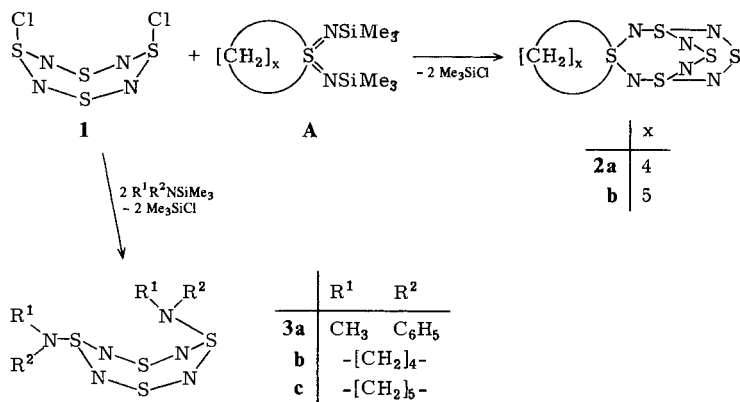
The reaction of $S_4N_4Cl_2$ (**1**) with trimethylsilyl-substituted sulfodiimides in the molar ratio 1:1 leads to derivatives of pentasulfur hexanitride **2a** and **b**. The structure of **2a** was established by single X-ray crystal analysis. **1** reacts with trimethylsilyl-substituted amines to yield 1,5-bis(amino)-tetrasulfur tetranitrides **3a–c**. The different orientation of the substituents was established by temperature-dependent 1H NMR investigations. In **2** and **3** the cage structure of the unsubstituted S_4N_4 is preserved.

Die erste bicyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindung, das $S_4N_5O^-$ -Anion¹⁾, wurde von *Stuedel* synthetisiert. Wie zahlreiche Publikationen zeigen, hat die Chemie der bicyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen jedoch erst in den letzten Jahren breites Interesse gefunden. Es wurden verschiedene Salze des $S_4N_5^-$ -Anions^{2–4)} und des $S_4N_5^+$ -Kations^{5,6)}, kovalente Derivate von $R_2S_4N_5$ ⁷⁾ sowie die neutrale Verbindung S_5N_6 ^{8,9)} hergestellt. Formal leiten sich die Strukturen dieser Verbindungen vom S_4N_4 -Molekül ab, bei dem ein zusätzliches positiv oder negativ geladenes Stickstoffatom oder eine Schwefeldiimidgruppe in eine transannuläre Schwefel-Stickstoff-Bindung eingeschoben ist. Die relativ große Stabilität dieser Verbindungsklasse wurde kürzlich von *Gleiter* mit Hilfe der MO-Theorie erklärt¹⁰⁾.

Synthese und Eigenschaften

Die einfache Darstellung von S_5N_6 ⁹⁾ und $(CH_3)_2S_5N_6$ ¹¹⁾ aus $S_4N_4Cl_2$ (**1**) veranlaßte uns, mit **1** weitere Synthesen durchzuführen.

1 reagiert bei tiefer Temperatur im Molverhältnis 1:1 mit den trimethylsilylsubstituierten Sulfodiimiden **A** unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung¹²⁾ zu den Bicyclen **2**.



2a und **b** sind die ersten spirocyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. Als Nebenprodukte wurden S_4N_4 und S_5N_6 erhalten. **2a** und **b** bilden stabile gelbe Kristalle, die sich beim Erwärmen auf 150 bzw. 156 °C rot färben und bei 151–157 °C explosionsartig zerfallen. In sämtlichen herkömmlichen Lösungsmitteln sind beide Verbindungen nahezu unlöslich, beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. Für $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen reicht die Löslichkeit nicht aus. **2a** und **b** sind unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit bei Raumtemperatur. Die Umsetzung von **1** mit $[\text{CH}_2]_3\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ führt nicht zu der entsprechenden Spiroverbindung, sondern lediglich zu den Zersetzungsprodukten S_4N_4 und S_5N_6 .

Über die Reaktion von **1** mit $(\text{CH}_3)_2\text{NSiMe}_3$ haben wir kürzlich berichtet¹³⁾. Aufgrund von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen und einer Röntgenstrukturanalyse befindet sich im Reaktionsprodukt eine Dimethylaminogruppe in *exo*- und die andere in *endo*-Position. Läßt man **1** bei tiefer Temperatur im Molverhältnis 1 : 2 mit silylierten Aminen in Acetonitril reagieren, so erhält man die 1,5-Disubstitutionsprodukte **3** von S_4N_4 .

3a, das aus sterischen Gründen am instabilsten ist, zersetzt sich bei -20 °C innerhalb einiger Stunden. In Lösung tritt schon nach wenigen Minuten Zersetzung ein. **3b** und **c** sind bei 0 °C längere Zeit haltbar, bei Raumtemperatur zersetzen sie sich nach einigen Tagen zu einem roten Öl. In aprotischen Lösungsmitteln sind sie gut löslich. Die kinetische Stabilität dieser Verbindungen ist von der Größe der Substituenten R^1 und R^2 abhängig. Während **3** mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ leicht isolierbar ist¹³⁾, bewirkt eine zunehmende Substituentengröße eine schnellere Zersetzung.

Während unserer Arbeiten wurde 1,5-Bis(triphenylphosphinimino)tetraschwefeltetranitrid aus S_4N_4 und Triphenylphosphan dargestellt¹⁴⁾. Die Röntgenstrukturanalyse und das $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum¹⁵⁾ zeigen, daß auch in dieser Verbindung die beiden Substituenten unterschiedliche Orientierungen besitzen.

Struktur von **2a**

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt für **2a** die Konstitution eines Korbes, wobei der Henkel des Korbes aus einer $\text{N}=\text{S}[\text{CH}_2]_4=\text{N}$ -Gruppe besteht. Im Kristall liegen diskrete **2a**-Moleküle vor, zwischen denen normale van der Waals-Kräfte wirken.

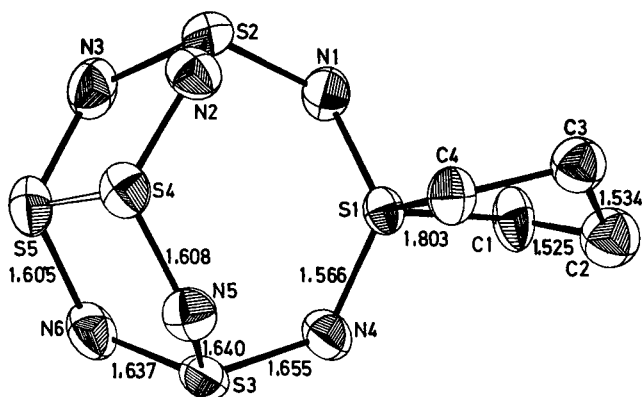


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und mittleren Bindungslängen

Tab. 1. Bindungslängen [Å] und Valenzwinkel [°] von **2a** mit Standardfehlern

S1-N1	1.563 (2)	N1-S1-N4	124.1 (1)	S1-N4-S3	125.0 (2)
S1-N4	1.569 (2)	N1-S1-C1	104.1 (1)	S3-N5-S4	121.6 (2)
S1-C1	1.793 (3)	N1-S1-C4	111.6 (1)	S3-N6-S5	122.3 (2)
S1-C4	1.813 (3)	N4-S1-C1	104.2 (1)	S1-C1-C2A	104.0 (3)
S2-N1	1.651 (2)	N4-S1-C4	111.3 (1)	S1-C1-C2B	106.5 (3)
S2-N2	1.640 (2)	C1-S1-C4	97.3 (1)	S1-C4-C3A	104.9 (3)
S2-N3	1.634 (3)	N1-S2-N2	111.1 (1)	S1-C4-C3B	102.8 (3)
S3-N4	1.658 (2)	N1-S2-N3	110.0 (1)	C1-C2A-C3A	108.8 (5)
S3-N5	1.639 (2)	N2-S2-N3	104.3 (1)	C1-C2B-C3B	106.7 (5)
S3-N6	1.639 (3)	N4-S3-N5	110.7 (1)	C4-C3A-C2A	106.1 (5)
S4...S5	2.454 (1)	N4-S3-N6	110.9 (1)	C4-C3B-C2B	107.6 (5)
S4-N2	1.610 (2)	N5-S3-N6	104.0 (1)		
S4-N5	1.607 (2)	S5...S4-N2	92.7 (1)		
S5-N3	1.602 (3)	S5...S4-N5	92.6 (1)		
S5-N6	1.607 (3)	N2-S4-N5	118.4 (1)		
C1-C2A	1.516 (8)	S4...S5-N3	92.0 (1)		
C1-C2B	1.511 (7)	S4...S5-N6	92.0 (1)		
C4-C3A	1.510 (6)	N3-S5-N6	119.2 (1)		
C4-C3B	1.564 (7)	S1-N1-S2	125.3 (1)		
C2A-C3A	1.538 (9)	S2-N2-S4	121.1 (2)		
C2B-C3B	1.529 (9)	S2-N3-S5	121.9 (2)		

Wird der Tetrahydrothiophenring, der statistisch eine von zwei äquivalenten Positionen einnehmen kann, außer acht gelassen, so besitzt das Molekül idealisierte C_2 -Symmetrie. In Abb. 1 ist die Molekülstruktur mit Schwingungsellipsoiden wiedergegeben. Die angegebenen Bindungslängen sind über beide Molekülhälften gemittelt. In Tab. 1 sind die Bindungslängen und -winkel, in Tab. 2 die Lageparameter der Atome und die Koeffizienten der Temperaturfaktoren zusammengestellt.

Folgende Aspekte der Molekülstruktur verdienen besonderes Interesse: Das Schwefelatom S1 liegt im Spirozentrum eines Tetrahydrothiophens und eines bicyclischen SN-Ringes. Der Achtring S2-N2-S4-N5-S3-N6-S5-N3 besitzt eine dem S_4N_4 analoge Sattelkonformation¹⁶⁾, während die beiden anderen Achtringe S1-N1-S2-

Tab. 2. Lageparameter der Atome und B_{ij} -Werte [\AA^2] der anisotropen Temperaturfaktoren von **2a** mit Standardfehlern. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$

	x	y	z	B_{11} (B)	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S1	0.64482(9)	0.39089(5)	0.39968(5)	2.44(2)	2.27(2)	1.69(2)	0.23(2)	0.34(2)	0.04(2)
S2	0.28873(10)	0.31183(5)	0.27114(6)	2.39(3)	2.94(3)	3.14(3)	-0.56(2)	0.55(2)	0.19(2)
S3	0.61765(11)	0.53675(5)	0.21635(5)	3.62(3)	2.27(3)	2.42(3)	-0.55(2)	0.42(2)	0.43(2)
S4	0.45594(10)	0.36950(5)	0.07989(5)	3.67(3)	2.96(3)	1.98(2)	0.14(2)	0.52(2)	-0.36(2)
S5	0.22152(11)	0.48843(6)	0.13308(6)	3.08(3)	3.30(3)	2.85(3)	0.80(2)	-0.18(2)	0.25(2)
N1	0.44065(32)	0.34286(17)	0.39292(18)	2.52(9)	3.76(10)	2.40(8)	0.06(8)	0.75(7)	0.43(8)
N2	0.40485(36)	0.28401(16)	0.16679(20)	3.99(11)	2.33(9)	3.04(9)	-0.07(8)	0.68(8)	-0.23(7)
N3	0.15509(33)	0.40878(19)	0.22050(22)	2.19(9)	4.42(12)	3.87(11)	0.41(9)	0.43(8)	0.40(9)
N4	0.67926(36)	0.49938(16)	0.35446(18)	4.12(11)	2.26(8)	2.33(8)	-0.25(8)	0.01(8)	0.12(7)
N5	0.63510(34)	0.44337(17)	0.12699(19)	3.29(10)	3.36(10)	2.60(9)	-0.06(8)	0.99(8)	-0.03(8)
N6	0.38855(37)	0.56826(16)	0.18372(19)	4.40(12)	2.27(9)	2.92(9)	0.67(8)	0.21(9)	0.13(7)
C1	0.74589(45)	0.39580(22)	0.55342(22)	4.23(13)	3.69(13)	1.73(9)	0.24(11)	-0.06(9)	-0.05(8)
C2A	0.93849(98)	0.34222(53)	0.56505(58)	3.58(12)					
C2B	0.89148(99)	0.31107(49)	0.57823(56)	3.39(11)					
C3A	0.91685(90)	0.25630(47)	0.47487(50)	3.34(10)					
C3B	0.98256(96)	0.30131(50)	0.47034(54)	3.63(11)					
C4	0.81451(39)	0.30119(20)	0.36013(24)	2.55(10)	3.02(11)	3.05(11)	0.46(9)	0.87(9)	-0.13(9)

N2–S4–N5–S3–N4 und S1–N1–S2–N3–S5–N6–S3–N4 eine kronenförmige Anordnung aufweisen, die einem S_8 -Ring ähnlich ist. Vergleicht man **2a** mit dem S_4N_4 -Molekül, so ist eine transannuläre S–S-Bindung geöffnet, die andere dagegen ist um ca. 0.13 \AA auf 2.454 \AA verkürzt. Diese ist jedoch um 0.021 \AA länger als in $(CH_3)_2S_5N_6$ ¹¹⁾ und um 0.029 \AA länger als in S_5N_6 ^{8,9)} (Tab. 3). Der mittlere S–N-Bindungsabstand von **2a** ist mit 1.617 \AA praktisch gleich lang wie derjenige in S_5N_6 , $(CH_3)_2S_5N_6$ und in S_4N_4 . In S_5N_6 sowie in den beiden substituierten S_5N_6 -Derivaten treten deutliche Veränderungen der Bindungswinkel und -abstände im N=S(IV)=N- bzw. N=S(VI)=N-Henkel auf.

Der mittlere S1–N-Bindungsabstand beträgt in **2a** 1.566 \AA und ist somit etwas länger als in S_5N_6 mit 1.526 \AA und 1.533 \AA in $(CH_3)_2S_5N_6$. Der Mittelwert der äquivalenten Abstände N1–S2 und N4–S3 in **2a** dagegen ist mit 1.655 \AA gegenüber dem mittleren S–N-Bindungsabstand verlängert. In den *S,S*-disubstituierten S_5N_6 -Derivaten (Tab. 3) ist dieser Abstand kürzer als in S_5N_6 (1.706 \AA) selbst. Es ist anzunehmen, daß die damit verbundene Verstärkung dieser N–S-Bindung auf die Erhöhung der Koordinationszahl an S1 von 2 auf 4 zurückzuführen ist. Die Differenz zwischen dem längsten und dem kürzesten S–N-Bindungsabstand beträgt bei **2a** 0.095 \AA , bei $(CH_3)_2S_5N_6$ 0.120 \AA und bei S_5N_6 0.180 \AA . Daraus kann man schließen, daß in **2a** und in $(CH_3)_2S_5N_6$ das π -Elektronensystem besser delokalisiert ist als in S_5N_6 , und wir führen die geringere kinetische Stabilität von S_5N_6 gegenüber den beiden anderen Verbindungen hierauf zurück.

Der N–S–N-Bindungswinkel des Henkels beträgt bei **2a** 124.1°, bei $(CH_3)_2S_5N_6$ 126.4° und bei S_5N_6 126.9°. Bei den Sulfodiimiden¹⁷⁾ werden vergleichbare N–S–N-Bindungswinkel gefunden, sie liegen dort zwischen 119 und 125°. Der Mittelwert der äquivalenten Bindungswinkel S1–N1–S2 und S1–N4–S3 in **2a** beträgt 125.2°, in $(CH_3)_2S_5N_6$ dagegen ist dieser Winkel um 4.0° und in S_5N_6 um 11.6° vergrößert. In S_5N_6 ist dieser Winkel mit 136.8° außergewöhnlich groß. Dies steht vermutlich im Zusammenhang mit der Koordinationszahl 2 an S1 und mit dem langen N4–S3- bzw.

N1 – S2-Abstand. Die übrigen Bindungswinkel und -abstände von **2a** stimmen gut mit denjenigen von S₃N₆ und (CH₃)₂S₅N₆ überein.

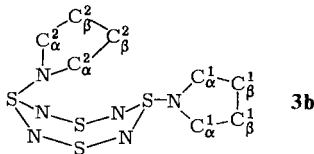
Tab. 3. Vergleich von Bindungsabständen [Å] und Valenzwinkeln [°] von **2a**, S₃N₆⁹⁾ und (CH₃)₂S₅N₆¹¹⁾; m. B. = mittlerer Bindungsabstand

	2a	S ₃ N ₆	(CH ₃) ₂ S ₅ N ₆
S1 – N (m. B.)	1.566	1.526	1.533
S4 – N (m. B.)	1.608		
S5 – N (m. B.)	1.605	1.605	1.602
N1 – S (m. B.)	1.607		
N4 – S (m. B.)	1.614	1.616	1.593
S1 – C (m. B.)	1.803		1.763
S2 – N1	1.651(2)	1.706(3)	1.643(3)
S3 – N4	1.658(2)		
S4 ··· S5	2.454(1)	2.425(2)	2.433(3)
N1 – S1 – N4	124.1(1)	126.9(2)	126.4(2)
N1 – S2 – N3	110.0(1)		
N4 – S3 – N6	110.9(1)	108.7(2)	110.4(2)
N1 – S2 – N2	111.1(1)		
N4 – S3 – N5	110.7(1)	109.3(2)	110.4(2)
N2 – S4 – N5	118.4(1)		
N3 – S5 – N6	119.2(1)	118.0(2)	118.6(2)
S1 – N1 – S2	125.3(1)		
S1 – N4 – S3	125.0(1)	136.8(1)	129.2(2)

NMR-Spektroskopische Untersuchungen

¹H-NMR-Untersuchungen¹³⁾ an [(CH₃)₂N]₂S₄N₄ in Abhängigkeit von der Temperatur zeigten, daß die beiden Dimethylaminogruppen unterschiedlich orientiert sind. Wie im festen Zustand, so haben wir auch in Lösung eine Dimethylaminogruppe in *exo*-Position mit nahezu trigonal-planarer Ligandenanordnung angenommen, während bei der Dimethylaminogruppe in *endo*-Position das Stickstoffatom annähernd tetraedrisch koordiniert ist. Daher führten wir mit **3b** und **c** NMR-spektroskopische Untersuchungen durch, um zu prüfen, ob diese Verbindungen gleiches oder ähnliches spektroskopisches Verhalten bei tiefen Temperaturen aufweisen und somit die gleiche Ligandenanordnung besitzen. **2a** und **b** sind nicht löslich genug, und **3a** ist für NMR-Untersuchungen zu instabil.

Abb. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von **3b** zwischen 0 und –98°C. Bei Temperaturerhöhung über 0°C tritt eine langsame Zersetzung von **3b** ein. Für die beiden Pyrrolidinringe beobachtet man bei 0°C vier unterschiedliche Signale (δ = 1.71, 1.79, 2.73 und 3.05).



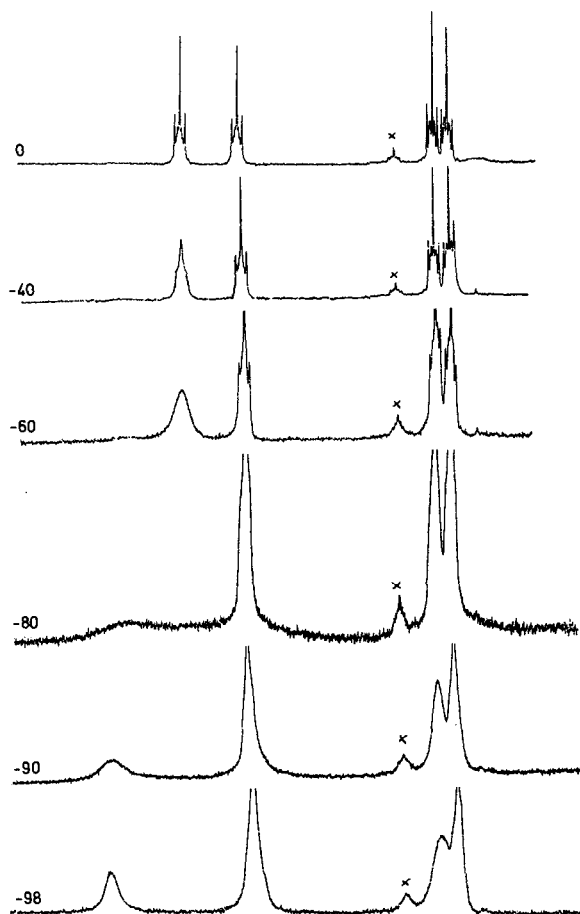


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3b** in Abhängigkeit von der Temperatur [$^{\circ}\text{C}$],
 × = Verunreinigung

Dem Pyrrolidinring C^1 können die komplexen Multipletts bei 1.79 ppm für die vier β -Protonen und bei 3.05 ppm für die vier α -Protonen zugeordnet werden. Der Pyrrolidinring C^2 zeigt die gleiche Aufspaltung (komplexes Multiplett bei 1.71 ppm für 4 β -H und bei 2.73 ppm für 4 α -H). Wird die Temperatur abgesenkt, so tritt beim Pyrrolidinring C^1 mit abnehmender Austauschgeschwindigkeit eine Verbreiterung des Signals für die α -Protonen auf. Am Koaleszenzpunkt verschwindet dieses gänzlich. Durch graphische Interpolation wurde die Koaleszenztemperatur für die α -Protonen bei $T_c = -78^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Beim weiteren Absenken der Temperatur erscheinen für die α -Protonen des Pyrrolidinringes C^1 im Bereich des langsamen Austausches $T < T_c$ zwei neue Signale im Verhältnis 1 : 1 (2 α -H bei $\delta = 3.38$, die beiden anderen α -H bei 2.71). Somit überlagern die zwei α -Protonen des Pyrrolidinringes C^1 bei $\delta = 2.71$ mit den vier α -Protonen des Pyrrolidinringes C^2 bei 2.73 ppm. Die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$, zwischen den beiden Signalen für die α -Protonen des Pyrrolidinringes C^1 beträgt 177 Hz. Mit der Formel

$$k_c = 2^{-1/2} \pi \cdot \Delta\delta_v = 2.22 \cdot \Delta\delta_v$$

erhält man für den Austausch am Koaleszenzpunkt ($T = T_c$) für **3b** eine Geschwindigkeitskonstante von $k_c = 394 \text{ s}^{-1}$. Setzt man k_c und $T_c = 195 \text{ K}$ in die Eyring-Gleichung ein, so läßt sich die freie Aktivierungsenergie $\Delta G_c^\ddagger = 8.93 \text{ kcal/mol}$ für den Austauschprozeß bei der Koaleszenztemperatur berechnen. Gegenüber $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}_4\text{N}_4$ wird bei **3b** am Koaleszenzpunkt für den Austauschprozeß eine kleinere freie Aktivierungsenergie benötigt (Tab. 4).

Tab. 4. Reaktionskinetische Daten von **3b** und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}_4\text{N}_4$ ¹³⁾

	3b	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}_4\text{N}_4$
$k_c \text{ (s}^{-1}\text{)}$	394	474
$\Delta G_c^\ddagger \text{ (kcal/mol)}$	8.93	9.81
$\Delta\delta_v \text{ (Hz)}$	177	214
$T_c \text{ (K)}$	195	215

Dies war zu erwarten, denn je tiefer die Koaleszenztemperatur ist, desto kleiner ist in der Regel die Verschiebungsdifferenz. Folglich erhält man eine kleinere Geschwindigkeitskonstante und eine kleinere freie Aktivierungsenergie. Die vier α -Protonen des Pyrrolidinringes C¹ von **3b** zeigen gleiches NMR-spektroskopisches Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur wie bei $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}_4\text{N}_4$ die beiden Methylgruppen am Stickstoffatom in *exo*-Position. Daher nehmen wir an, daß in **3b** die beiden Pyrrolidinringe ebenfalls eine *exo-endo*-Anordnung besitzen. Dem Pyrrolidinring C¹, der eine stärkere paramagnetische Verschiebung aufweist und dessen α -Protonen bei tiefen Temperaturen aufspalten, kann man die *exo*-Position zuordnen. Der Pyrrolidinring C² besetzt somit die *endo*-Position.

Beim Pyrrolidinring C¹ wird bei -98°C schon eine starke Verbreiterung des Signals für die β -Protonen bei $\delta = 2.79$ beobachtet. Es wird vermutet, daß für diese β -Protonen bei weiterer Temperatursenkung unmittelbar mit einer Koaleszenz zu rechnen ist.

Beim *endo*-Pyrrolidinring C² wird im gemessenen Temperaturbereich weder der Austausch der α - noch der β -Protonen eingefroren. Die Protonenresonanzen zeigen jedoch mit abnehmender Temperatur starke Entkopplungserscheinungen, was auf eine Aufspaltung bei noch tieferer Temperatur hindeutet.

Trägt man die berechneten Werte von $\ln k_A$ gegen $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade (Korrelationskoeffizient 0.99914). Im Idealfall bekommt man eine Gerade, die der Gleichung $\ln k_{A(\text{id})} = -4.85 \cdot 10^3 (1/T) + 30.82$ (Tab. 5) genügt.

Tab. 5. Reaktionskinetische Daten von **3b** in Abhängigkeit von der Temperatur

$T \text{ (K)}$	233	213	195	183	175
$\ln k_{A(\text{ber})} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	9.99	8.14	5.98	4.01	3.20
$\ln k_{A(\text{id})} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	10.00	8.05	5.94	4.31	3.11
$\Delta G_{(\text{ber})}^\ddagger \text{ (kcal/mol)}$	8.90	8.88	8.93	9.07	8.91
	schneller Austausch			langsamer Austausch	

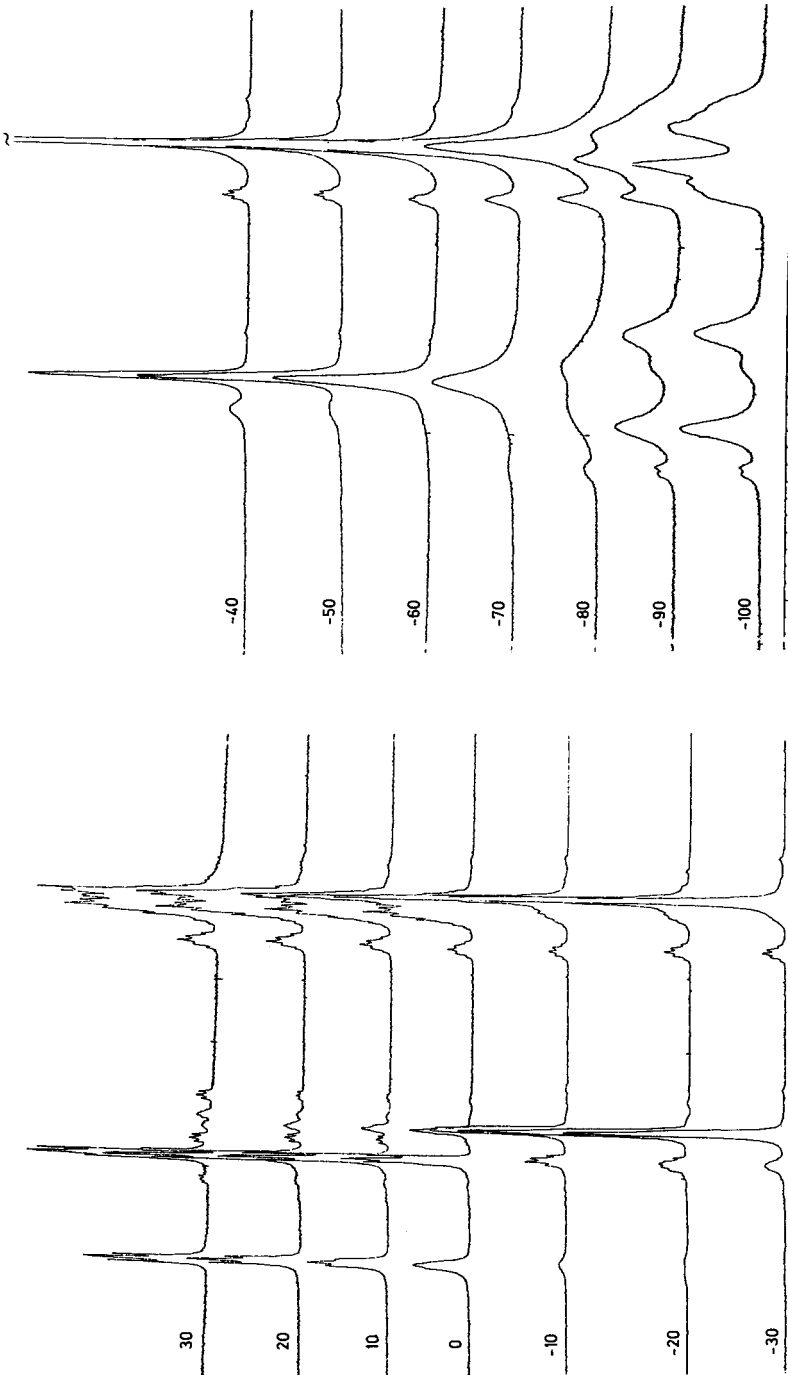
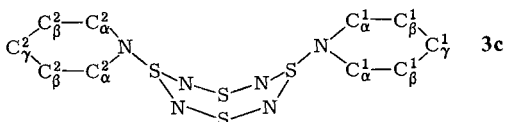


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektren von 3c in Abhängigkeit von der Temperatur [°C]

Durch Einsetzen von $k_{A(\text{ber})}$ in die Eyring-Gleichung erhält man die freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger in Abhängigkeit von der Temperatur (Tab. 5). Da sich die ΔG^\ddagger -Werte nur geringfügig unterscheiden, ist im Rahmen der Meßgenauigkeit eine sinnvolle Aufspaltung von ΔG^\ddagger in einen enthalpischen und einen entropischen Teil nicht möglich.

Die Verbindung **3c** zeigt, wahrscheinlich wegen der beiden größeren Piperidinringe, im Vergleich zu **3b** ein verändertes NMR-spektroskopisches Verhalten (Abb. 3).



Für den Piperidinring C^1 beobachtet man bei -100°C drei Signale bei $\delta = 1.58, 3.15$ und 3.37 im Flächenverhältnis $6:3:1$. Das Signal bei 1.58 ppm kann den vier β - und den zwei γ -Protonen zugeordnet werden, während das Signal bei 3.15 ppm von drei α -Protonen und dasjenige bei 3.37 ppm von einem einzigen α -Proton stammen.

Der Piperidinring C^2 , dessen Resonanzfrequenzen bei $\delta = 1.36, 2.60$ und 2.77 liegen, zeigt die gleiche Aufspaltung wie der Piperidinring C^1 . Somit sind bei dieser Temperatur die beiden Piperidinringe nicht äquivalent. In beiden Piperidinringen erfährt ein einzelnes α -Proton eine paramagnetische Verschiebung. Dieses einzelne α -Proton unterscheidet sich in seiner stereochemischen Anordnung von den drei anderen α -Protonen. Es ist anzunehmen, daß hier die Anisotropie des freien Elektronenpaares am Stickstoff und die Anisotropie der partiellen S-N-Doppelbindung zu Tieffeldverschiebungen von einzelnen speziellen Protonen in bevorzugten Positionen führt.

Bei Erhöhung der Temperatur verschmelzen zunächst die Resonanzen der β - und γ -Protonen von beiden Piperidinringen zu einem einzigen Signal. Die Koaleszenztemperatur wurde zu etwa $T_c = -83^\circ\text{C}$ (190 K) abgeschätzt. Auch die Signale für die α -Protonen von beiden Piperidinringen werden mit steigender Temperatur zu einem einzigen Signal. Für diesen Vorgang wurde $T_c = -78^\circ\text{C}$ (195 K) ermittelt.

Zwischen -70 und -10°C zeigt das NMR-Spektrum von **3c** nur zwei Signale bei $\delta = 1.56$ und 2.92 im Flächenverhältnis $3:2$. Das Singulett bei 1.56 ppm wird von zwölf Protonen, den β - und γ -Protonen von beiden Piperidinringen, hervorgerufen. Das Singulett bei 2.92 ppm dagegen läßt sich dann insgesamt acht α -Protonen zuordnen. Somit sind in diesem Temperaturbereich beide Piperidinringe äquivalent. Über ihre stereochemische Anordnung kann jedoch keine Aussage gemacht werden.

Wird die Temperatur über 0°C erhöht, so tritt bei beiden Piperidinringen eine Umorientierung ein. Dieser Vorgang verläuft sehr rasch, denn es wird weder ein Koaleszenzpunkt noch eine Linienverbreiterung beobachtet. Es werden nur vier Signale registriert. Die beiden Piperidinringe unterscheiden sich jetzt in ihren chemischen Verschiebungen ($\delta = 1.56, 1.66, 3.12$ und 3.74). Das Signal bei 1.66 ppm kann den β - und γ -Protonen und das bei 3.74 ppm den α -Protonen des Piperidinringes C^1 zugeordnet werden. Der Piperidinring C^2 zeigt Resonanzen bei 1.56 ppm für die β - und γ -Protonen und bei 3.12 ppm für die α -Protonen. Vergleicht man diese Aufspaltung mit derjenigen von **3b**, so dürfte bei einer Temperatur über 0°C bei **3c** vorübergehend eine *exo-endo*-Anordnung vorliegen. Der Piperidinring C^1 mit der größeren Tieffeldverschiebung be-

setzt offenbar die *exo*-Position, der Piperidinring C² dagegen die *endo*-Position. **3c** konnte nur kurzzeitig auf +30°C erwärmt werden. Bleibt **3c** längere Zeit in Lösung, so zersetzt es sich. Somit wird bei **3c** die *endo-exo*-Anordnung nur als instabile Zwischenstufe eingenommen, der unmittelbar eine Zersetzung folgt. Bei $T > 10^\circ\text{C}$ ist die Fläche unter den Signalen von Piperidinring C¹ kleiner als unter den Signalen von Piperidinring C². Es kann daher angenommen werden, daß bei der Zersetzung von **3c** zunächst der Piperidinring C¹ gespalten wird.

Unser Dank gilt Herrn Professor *H. Kessler*, Frankfurt am Main, für die Interpretation der NMR-Spektren und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten und heiß zusammengesetzten Geräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurden nur sorgfältig getrocknete Lösungsmittel verwendet. – IR-Spektren: Spektrophotometer 157 von Perkin-Elmer. – Massenspektren: Gerät CH 7 und CH 5 der Firma Varian. – ¹H-NMR-Spektren: WH-270 der Firma Bruker, in CD₂Cl₂. Zur Bestimmung der Peaklagen setzten wir Methylenchlorid als internen Standard ein.

2',3',4',5'-Tetrahydrospiro[1λ⁴,3λ⁶,5λ⁴,7λ⁴,10-pentathia-2,4,6,8,9,11-hexaazabicyclo[3.3.3]undeca-1(9),2,3,5(11),6,7-hexaen-3,1'-thiophen] oder S,S-Tetramethylenpentaschwefelhexanitrid (2a): 1.28 g (5.0 mmol) **1** werden in 50 ml Acetonitril suspendiert. Man kühlt auf –10°C ab und läßt unter Rühren 1.31 g (5.0 mmol) [CH₂]₄S(NSiMe₃)₂ (**A**, x = 4), gelöst in 25 ml Acetonitril, langsam zutropfen. Es wird sehr langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei **2a** als graubraunes Pulver ausfällt. Dieses wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Kleine Proben von ca. 50 mg können aus CH₂Cl₂/Acetonitril umkristallisiert werden. Beim Stehenlassen im Kühlschrank scheiden sich hellgelbe Kristalle von **2a** ab. Zers.-P. 151°C, Ausb. 0.60 g (40%). – IR (Nujol): 3010 s, 2950 m, 1442 m, 1405 m, 1310 s, 1280 s, 1200 s, 1135 s, 1115 s, 1045 st, 1015 sst, 955 sst, 940 sst, 915 Sch, 900 m, 870 s, 860 st, 830 s, 800 s, 730 m, 703 st, 665 cm⁻¹ m. – MS: m/e = 300 (M, 49%), 240 (M – NS₂, 4), 184 S₄N₄, 100), chem. Ionisation mit NH₃, protonierte Ionen werden nicht angegeben.

C₄H₈N₆S₅ (300.5) Ber. C 16.00 H 2.69 N 27.96 Gef. C 16.1 H 2.8 N 28.0

3',4',5',6'-Tetrahydrospiro[1λ⁴,3λ⁶,5λ⁴,7λ⁴,10-pentathia-2,4,6,8,9,11-hexaazabicyclo[3.3.3]undeca-1(9),2,3,5(11),6,7-hexaen-3,1'-[2H]thiopyran] oder S,S-Pentamethylenpentaschwefelhexanitrid (2b): Die Darstellung erfolgt entsprechend **2a** aus 1.28 g (5.0 mmol) **1** und 1.38 g (5.0 mmol) [CH₂]₅S(NSiMe₃)₂ (**A**, x = 5). Zers.-P. 157°C, Ausb. 0.68 g (43%). – IR (Nujol): 2960 m, 2880 s, 1445 st, 1420 s, 1398 m, 1385 s, 1350 s, 1340 s, 1300 s, 1255 s, 1235 s, 1198 m, 1145 s, 1095 s, 1075 st, 1030 sst, 1010 st, 965 st, 950 sst, 935 Sch, 885 s, 860 m, 840 m, 823 m, 725 s, 690 st, 660 cm⁻¹ st. – MS: m/e = 314 (M, 53%), 254 (M – N₂S, 15), 184 (S₄N₄, 100), chem. Ionisation mit NH₃.

C₅H₁₀N₆S₅ (314.5) Ber. C 19.10 H 3.21 N 26.72 S 50.97
Gef. C 19.3 H 3.7 N 27.0 S 50.1

1,5-Bis(methylphenylamino)tetraschwefeltetranitrid (3a): Zu einer Suspension von 1.28 g (5.0 mmol) **1** in 60 ml Acetonitril gibt man bei –40°C innerhalb von 1.5 h tropfenweise unter Rühren 1.97 g (11 mmol) CH₃(C₆H₅)NSiMe₃, gelöst in 40 ml Acetonitril. Nach Zugabe wird auf –20°C erwärmt und bei dieser Temp. 1 h gerührt. Man läßt den hellbeigen Feststoff absitzen, kühlt wieder auf –40°C, dekantiert das Lösungsmittel und wäscht das Reaktionsprodukt zweimal mit je 50 ml gut gekühltem Acetonitril. Anschließend wird in der Kälte **3a** so schnell wie möglich abfiltriert und i. Vak. in der Kälte getrocknet, um eine Zersetzung des Produktes zu vermei-

den. Zers.-P. 56–58°C, Ausb. 1.6 g (81%). – IR (Nujol): 3030 s, 2920 m, 2890 Sch, 1595 st, 1490 st, 1470 m, 1450 s, 1270 m, 1215 s, 1170 s (breit), 1115 s, 1080 m, 1060 m, 1040 m, 1025 m, 990 sst, 965 s, 935 sst, 905 s, 890 Sch, 860 sst, 825 s, 795 m, 765 st, 750 s, 700 Sch, 695 sst, 675 cm^{-1} st. – MS: $m/e = 305$ ($\text{S}_4\text{N}_4(\text{NCH}_3)\text{NC}_6\text{H}_5$, 1%), 106 ($\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$, 100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}_4$ (396.6) Ber. C 42.20 H 4.07 N 21.19 S 32.34
Gef. C 41.9 H 3.9 N 20.8 S 33.5

1,5-Dipyrrolidinotetraschwefeltetranitrid (3b): Die Suspension von 2.55 g (10 mmol) **1** in 80 ml Acetonitril wird unter Rühren auf -40°C abgekühlt. Innerhalb von 2 h gibt man tropfenweise 3.15 g (22 mmol) 1-(Trimethylsilyl)pyrrolidin, gelöst in 90 ml Acetonitril, hinzu, erwärmt innerhalb von 2 h auf Raumtemp. und erhält eine tiefrote klare Lösung. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, wobei ein dunkelrotes Öl zurückbleibt. Dieses wird portionsweise mit 100 ml *n*-Hexan extrahiert. Die Hexanlösung wird auf 60 ml eingengt, und man erhält **3b** beim Stehenlassen im Kühlschrank. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weiteres **3b** neben S_4N_4 und S_5N_6 (die getrennt ausfallen und anhand ihrer IR-Spektren charakterisiert werden). Zers.-P von **3b** 71.5–72.5°C, Ausb. 0.62 g (62%). – IR (Nujol): 2970 m, 2880 m, 1470 s, 1460 m, 1340 m, 1330 m, 1310 s, 1295 s, 1250 s, 1190 m, 1130 m, 1085 m, 1035 s, 980 sst, 940 st, 930 Sch, 920 sst, 905 st, 865 Sch, 855 m, 785 m, 735 m, 695 st, 685 cm^{-1} Sch. – MS: $m/e = 208$ ($\text{M} - \text{SN}_2[\text{CH}_2]_4$, 4%), 70 ($[\text{CH}_2]_4$, 100).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}_4$ (324.5) Ber. C 29.61 H 4.97 N 25.90 S 39.52
Gef. C 28.1 H 4.4 N 26.3 S 40.6

1,5-Dipiperidinotetraschwefeltetranitrid (3c): Zur Suspension von 2.55 g (10 mmol) **1** in 100 ml Acetonitril fügt man unter Rühren bei -40°C innerhalb von 2 h tropfenweise 3.45 g (22 mmol) 1-(Trimethylsilyl)piperidin, gelöst in 70 ml Acetonitril, und erwärmt auf 0°C . Vom ausgefallenen hellorangenen Feststoff wird dekantiert und zweimal mit je 30 ml gut gekühltem Acetonitril gewaschen. Anschließend wird in der Kälte abfiltriert und **3c** i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.2 g (62%). In der Kälte wird von der tiefroten Mutterlauge das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es bleibt ein dunkelrotes Öl zurück. Dieses wird portionsweise mit 60 ml *n*-Hexan extrahiert. Man engt die Hexanlösung auf 40 ml ein und erhält beim Stehenlassen im Kühlschrank weitere 0.40 g **3c**. Ausb. 2.6 g (74%), Zers.-P. 71–72.5°C. – IR (Nujol): 2970 m, 2880 m, 1465 st, 1370 m, 1355 m, 1320 s, 1278 m, 1260 s, 1220 st, 1140 m, 1110 m, 1070 s, 1050 s, 1030 m, 970 sst, 920 sst, 910 sst, 860 st, 840 st, 700 st, 670 cm^{-1} s. – MS: $m/e = 220$ ($\text{S}_3\text{N}_4[\text{CH}_2]_5$, 13%), 55 (C_4H_7 , 100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_4$ (352.6) Ber. C 34.07 H 5.71 N 23.83 S 36.38
Gef. C 35.3 H 5.6 N 24.0 S 34.9

*Röntgenstrukturanalyse**: **2a** kristallisiert aus Methylenchlorid/Acetonitril in hellgelben Kristallen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten ergaben sich durch Kleinstquadrat-Verfeinerung der Diffraktometerkoordinaten von 15 Reflexen höherer Ordnung zu $a = 7.056(2)$, $b = 13.272(4)$, $c = 11.660(3)$ Å, $\beta = 101.57(3)^\circ$. Mit 4 Molekülen in der Elementarzelle berechnet sich die Dichte zu $D_x = 1.87$ gcm^{-3} . Die Kristall- und Molekülstruktur wurde aus Einkristalldiffraktometerdaten (Syntex $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer, Scintillationszähler, Mo-K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Θ - 2Θ -Messung, intensitätsabhängige Meßgeschwindigkeit zwischen 3 und $29^\circ/\text{min}$, Meßbereich $2^\circ + K_\alpha$ -Aufspaltung, Temperatur 20°C) bestimmt. Dazu wurde ein vollständiger Datensatz mit 2053 symmetrieunabhängigen Reflexen ($|F_o| > 3.92 \sigma(F)$, $(\sin \Theta)/\lambda < 0.65$ Å $^{-1}$) nach Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen verwendet. Eine Absorptionskorrektur erwies sich als nicht notwendig.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50100, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die kristallographischen Rechnungen wurden mit Programmen des Syntax XTL- und SHELXTL-Systems durchgeführt. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells mit anisotropen Temperaturfaktoren (die C-Atome des fehlgeordneten Tetrahydrothiophenringes wurden isotrop behandelt) konvergierte unter Berücksichtigung des Beitrags der H-Atome an der Gesamtstreuung (berechnete idealisierte H-Atompositionen) zu $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.034$. Minimalisiert wurde der Ausdruck $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$. Das Gewichtsschema basierte im wesentlichen auf den statistischen Fehlern der Zählraten I : $1/w = [\sigma(F)]^2 + (0.01 \cdot |F_o|)^2$ mit $\sigma(F) = \sigma(I)/(2 \cdot |F_o| \cdot Lp)$ (Lp : Lorentz- und Polarisationsfaktor).

- 1) R. Steudel, Z. Naturforsch., Teil B **24**, 934 (1969).
- 2) J. Bojes und T. Chivers, Inorg. Chem. **17**, 318 (1978).
- 3) O. J. Scherer und G. Wolmershäuser, Angew. Chem. **87**, 485 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 485 (1975); W. Flues, O. J. Scherer, J. Weiss und G. Wolmershäuser, Angew. Chem. **88**, 411 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 379 (1976); O. J. Scherer und G. Wolmershäuser, Chem. Ber. **110**, 3241 (1977).
- 4) J. Bojes, P. M. Boorman und T. Chivers, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **12**, 551 (1976).
- 5) T. Chivers und L. Fielding, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 212.
- 6) T. Chivers, L. Fielding, W. G. Laidlaw und M. Trsic, Inorg. Chem. **18**, 3379 (1979).
- 7) H. W. Roesky, C. Graf und M. N. S. Rao, Chem. Ber. **113**, 3815 (1980).
- 8) T. Chivers und J. Proctor, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 642.
- 9) H. W. Roesky, M. N. S. Rao, T. Nakajima und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **112**, 3531 (1979).
- 10) R. Gleiter, Angew. Chem. **93**, 442 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 444 (1981); R. Bartetzko und R. Gleiter, Chem. Ber. **113**, 1138 (1980).
- 11) W. S. Sheldrick, M. N. S. Rao und H. W. Roesky, Inorg. Chem. **19**, 538 (1980).
- 12) H. W. Roesky, C. Graf, M. N. S. Rao, B. Krebs und G. Henkel, Angew. Chem. **91**, 846 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 780 (1979).
- 13) H. W. Roesky, C. Graf, A. Gieren und E. Hädicke, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1437 (1981).
- 14) J. Bojes, T. Chivers, G. MacLean, R. T. Oakley und A. W. Cordes, Can. J. Chem. **57**, 3171 (1979); J. Bojes, T. Chivers, A. W. Cordes, G. MacLean und R. T. Oakley, Inorg. Chem. **20**, 16 (1981).
- 15) T. Chivers, R. T. Oakley, O. J. Scherer und G. Wolmershäuser, Inorg. Chem. **20**, 914 (1981).
- 16) D. B. Sharma und J. Donohue, Acta Crystallogr. **16**, 891 (1963); M. L. Delucia und P. Coppens, Inorg. Chem. **17**, 2336 (1978).
- 17) A. J. Banister und J. A. Durrant, J. Chem. Res. (M) **1978**, 1931; (S) **1978**, 152; (M) **1978**, 1912; (S) **1978**, 150.

[308/81]