

Eine einfache Darstellung für S₂N₂

Herbert W. Roesky* und Jens Anhaus

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 29. April 1982

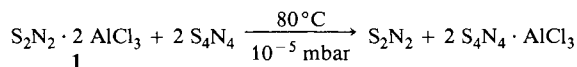
A Facile Synthesis of S₂N₂

The reaction of S₄N₄ with S₂N₂ · 2 AlCl₃ (**1**) at 80 °C in high vacuum results in the formation of S₂N₂. The advantage of this method in comparison to the direct pyrolysis of S₄N₄ at 300 °C is the reduction of temperature to 80 °C. On safety arguments, S₂N₂ has now become available on a preparative scale. The spectra of S₂N₂ · 2 AlCl₃ are discussed.

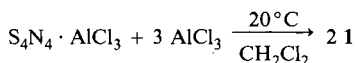
Die anisotropen metallischen Eigenschaften des polymeren (SN)_x haben seit Anfang der 70er Jahre das Interesse der Chemiker und Physiker hervorgerufen und sind vielfach untersucht worden¹⁾. (SN)_x wird aus S₂N₂ gewonnen, welches gewöhnlich durch Pyrolyse von S₄N₄ in der Gasphase über Silberwolle dargestellt wird. Über eine alternative Darstellungsmethode von (SN)_x aus Trimethylsilylazid und Trithiazyltrichlorid haben *Passmore* und *Rao*²⁾ kürzlich berichtet.

Die direkte Pyrolyse von S₄N₄ zur Synthese von S₂N₂ eignet sich nicht für größere Ansätze, weil das S₄N₄ hierbei explosionsartig zerfallen kann. Nach *Banister* et al.³⁾ entsteht S₂N₂ auch bei der Pyrolyse von S₄N₃Cl über Silberwolle. Die Reaktionsbedingungen stimmen jedoch mit denen der S₄N₄-Pyrolyse nahezu überein, und es wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, bei dem intermediär unter anderem S₄N₄ entsteht, das dann im nächsten Schritt unter Einwirkung des Silbers zu S₂N₂ zerfällt. Über die Darstellung des S₂N₂ aus (C₆H₅)₃As=NS₃N₃ berichten *Chivers* et al.⁴⁾ Die Ausbeute an S₂N₂ beträgt hierbei maximal 50%, da die Pyrolyse in fester Phase erfolgte.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über instabile Moleküle waren wir an einer einfachen, sicheren und mit hohen Ausbeuten ablaufenden Synthese für S₂N₂ interessiert. Als Ausgangsverbindung diente dabei das S₂N₂ · 2 AlCl₃ (**1**), welches aus S₄N₄ und AlCl₃ in Dichlormethan hergestellt werden kann⁵⁾. In dieser Komplexverbindung liegt der S₂N₂-Ring bereits vor und kann bei niedrigen Temperaturen durch eine hochsiedende Base freigesetzt werden. Als Base wählten wir S₄N₄, da es im Vergleich zu S₂N₂ eine deutlich geringere Flüchtigkeit aufweist.



Das entstehende S₄N₄ · AlCl₃⁶⁾ läßt sich durch Reaktion mit Aluminiumtrichlorid leicht wieder in **1** zurückführen.



Ein Mechanismus für diese Ringkontraktion kann vorerst nicht angegeben werden.

Diskussion der Spektren

Das Massenspektrum von **1** zeigt, daß bei erhöhter Temperatur und im Vakuum S_2N_2 und $AlCl_3$ entstehen. Das Molekülion konnte nicht registriert werden. Das Ion $S_2N_2^+$ wird als intensivster Peak beobachtet. Ein dem S_4N_4 zuzuordnendes Fragmentierungsmuster fehlt.

Die Spektren und Analysen stützen die Annahme, daß ein $S_2N_2^-$ und kein S_4N_4 -Komplex vorliegt. Alle bisher bekannten S_4N_4 -Addukte haben eine starke Bande oberhalb von 1000 cm^{-1} ⁷⁾; diese fehlt im Spektrum von **1**. Das IR-Spektrum von **1** stimmt jedoch hinsichtlich der S_2N_2 -Gerüstschwingungen weitgehend mit dem des $S_2N_2 \cdot 2\text{ SbCl}_5$ ⁸⁾ überein.

Für das zwölffatomige **1**, das bei freier Drehbarkeit der $AlCl_3$ -Gruppen zur Punktgruppe D_{2h} gehört, müssen 30 Grundschiebungen angenommen werden. Die Situation läßt sich vereinfachen, wenn man idealiter die Molekülschwingungen in einen S_2N_2 - und einen $AlCl_3$ -Anteil separiert.

Die Zentrosymmetrie des Moleküls zeigt sich dadurch, daß das Alternativverbot befolgt wird. Die IR-aktiven antisymmetrischen Streckschwingungen des Ringgerüsts (B_{2u} , B_{3u}) bei 475 und 850 cm^{-1} werden im Raman-Spektrum nicht beobachtet. Dagegen tritt die 638-cm^{-1} -Bande, die der totalsymmetrischen A_{1g} -Streckschwingung des S_2N_2 -Ringes entspricht, nur im Raman-Spektrum auf. Diese Zuordnung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Bragin* und *Evans*⁹⁾. Diese Frequenz konnte in den IR-Spektren des festen, nicht jedoch des gasförmigen S_2N_2 beobachtet werden. Im IR-Spektrum von **1** erscheint die B_{3u} -Streckschwingung gegenüber der des freien S_2N_2 nach höheren Wellenzahlen verschoben und dreifach aufgespalten (812 , 850 , 887 cm^{-1}). Für die Zuordnung als Pseudo- B_{3u} -Streckschwingung des Ringgerüsts spricht ihre Aufspaltung, die durch Kopplung mit den $Al-Cl$ -Streckschwingungen (A_1) erklärt werden kann. Die Stickstoffatome müssen, damit Kopplung erfolgt, in Richtung der $Al-N$ -Bindungen schwingen. Damit stimmt andererseits überein, daß die Pseudo- B_{2u} -Streckschwingung bei 475 cm^{-1} scharf und unaufgespalten erscheint.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. *E. J. Zehnder*, Frankfurt am Main, für die Raman-spektroskopischen Messungen.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in N_2 -Atmosphäre und mit scharf getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 180. – Raman-Spektren: Modifizierter Coderg T 800 (Dreifachmonochromator, Photon Counting System, gekühlter RCA C 31034 Photomultiplier, Spectra Physics-Argonlaser; Laserleistung nur 0.14 Watt, um Probenzersetzung zu vermeiden). – Massenspektren: CH 5-Spektrometer der Firma Varian MAT; angegeben sind nur Peaks, deren relative Intensität $> 10\%$ ist.

Die mikroanalytischen Bestimmungen führte die Firma Beller, Göttingen, aus.

$S_2N_2 \cdot 2\text{ AlCl}_3$ (**1**): 10.0 g (54.2 mmol) S_4N_4 und 29.0 g (217 mmol) $AlCl_3$ wurden mit 200 ml frisch destilliertem CH_2Cl_2 vermischt und 6 h gerührt. Nach Zugabe des Lösungsmittels bildete sich zunächst eine blutrote Lösung, aus der nach und nach ein gelber feinkristalliner Niederschlag ausfiel; die Lösung veränderte die Farbe langsam zu Rotorange. Die Fällung wurde unter N_2 -Atmosphäre abfiltriert, mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen und 10 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 33.2 g (85%); Zers.-P. 151°C . – MS (70 eV): $m/e = 92\text{ S}_2\text{N}_2$ (100%), 64 S_2 (55), 46 SN (67). – IR (Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten): 887 sst , 850 m , 812 m , 563 sst , 527 st br , 500 sh ,

475 sst, 403 sst, 375 ss, 360 ss, 340 ss, 328 cm⁻¹ s. – Raman: 1190 s br, 1062 m, 899 m br, 638 sst, 397 sst, 264 m, 222 s, 114 m, 65 ssh, 56 s, 49 s, 42 s, 27 cm⁻¹ s.

Al₂Cl₆N₂S₂ (358.7) Ber. Al 15.0 Cl 59.3 N 7.8 S 17.8
Gef. Al 15.0 Cl 56.7 N 8.1 S 17.4

Dischwefeldinitrid, S₂N₂: 2.00 g (5.68 mmol) **1** und 2.6 g (14.1 mmol) S₄N₄ wurden in einer Trockenbox unter N₂-Atmosphäre fein gepulvert und innig vermischt, dann in ein an einem Ende abgeschmolzenes Reaktionsrohr gefüllt. Das Reaktionsrohr wurde über mehrere, auf –196°C gekühlte Fallen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen. Es wurde ein Druck von ca. 10⁻⁵ mbar eingestellt, das Reaktionsrohr anschließend mit einem elektrischen Ofen langsam auf 80°C aufgeheizt. In der ersten nachgeschalteten Kühlfalle sammelte sich im Verlauf von ca. 8 h eine größere Menge S₂N₂, das zur Reinigung durch Erwärmen der Produktfalle auf Raumtemp. in die nachfolgende Falle umkondensiert wurde. Ausb. 0.5 g. In der ersten Falle blieb stahlblaues (SN)_x zurück, das durch Polymerisation des S₂N₂ entsteht.

$\frac{1}{x}$ (SN)_x (46.1) Ber. N 30.4 S 69.6 Gef. N 30.3 S 69.4

Umsetzung von S₄N₄ · AlCl₃ mit Aluminiumtrichlorid: Der im Reaktionsrohr verbliebene rostrote Rückstand, der bei vollständiger Umsetzung ca. 11.2 mmol (3.55 g) S₄N₄ · AlCl₃ enthalten sollte, wurde unter N₂-Atmosphäre in 60 ml frisch destilliertem CH₂Cl₂ gelöst. Nach Filtration gab man 2.24 g (17.0 mmol; 50% der theoretischen Menge) AlCl₃ hinzu und rührte 12 h. Die weißgelbe Fällung wurde abfiltriert und 8 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.9 g (82%, bezogen auf AlCl₃). Durch IR-spektroskopischen Vergleich konnte die Verbindung als **1** identifiziert werden.

- ¹⁾ M. M. Labes, P. Love und L. F. Nichols, Chem. Rev. **79**, 1 (1979), und dort zit. Lit.
- ²⁾ J. Passmore und M. N. S. Rao, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 1268.
- ³⁾ A. J. Banister und Z. V. Hauptmann, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 731.
- ⁴⁾ T. Chivers, A. W. Cordes, R. T. Oakley und P. N. Swepston, Inorg. Chem. **20**, 2376 (1981).
- ⁵⁾ U. Thewalt und M. Burger, Angew. Chem. **94**, 646 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 634 (1982).
- ⁶⁾ C. H. Chan und F. P. Olson, Inorg. Chem. **11**, 2836 (1972).
- ⁷⁾ G. G. Alange und A. J. Banister, J. Inorg. Nucl. Chem. **40**, 203 (1978).
- ⁸⁾ R. L. Patton und W. L. Jolly, Inorg. Chem. **8**, 1389 (1969).
- ⁹⁾ J. Bragin und M. V. Evans, J. Chem. Phys. **51**, 268 (1969).

[135/82]