

Darstellung und Eigenschaften des Hexaschwefeltetrastickstoff-tetraoxids, $S_6N_4O_4$

Herbert W. Roesky*, Ralf Emmert und Thomas Gries

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

Eingegangen am 8. April 1983

$S_6N_4O_4$ **1a** läßt sich in hohen Ausbeuten aus $[(CH_3)_3Si]_2N-SO_2-N[Si(CH_3)_3]_2$ und SCl_2 im Molverhältnis von 1:2 darstellen. Es ist die erste Verbindung mit einem ungeladenen viergliedrigen Schwefelring. **1a** bildet mit $TiCl_4$ einen 1:2- **3a** und mit $AgAsF_6$ einen 1:1-Komplex **4**. Mit elementarem Chlor reagiert es zu $S_3N_2O_2Cl_2$ **5a**.

Preparation and Properties of Hexasulfurtetranitrogen Tetraoxide, $S_6N_4O_4$

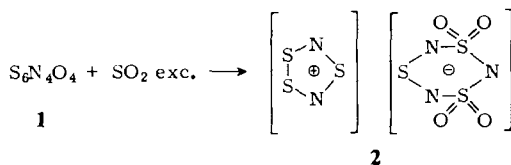
$S_6N_4O_4$ **1a** can be prepared in high yield from $[(CH_3)_3Si]_2N-SO_2-N[Si(CH_3)_3]_2$ and SCl_2 when they are reacted in a molar ratio of 1:2. It is the first compound containing an uncharged four-membered sulfur ring. **1a** forms with $TiCl_4$ a 1:2- **3a** and with $AgAsF_6$ a 1:1 complex **4**. The reaction of **1a** with elemental chlorine results in the formation of $S_3N_2O_2Cl_2$ **5a**.

In vorangehenden Arbeiten^{1,2)} konnten wir zeigen, daß sich Thionitrosamine bei der Reaktion von 1,1-disubstituierten Hydrazinen sowohl mit elementarem Schwefel als auch mit Dischwefeldichlorid bilden. Im Fall des 1,1-Diphenylthionitrosamins handelt es sich um eine viskose rotbraune Masse, aus der sich durch Komplexbildung das Penta-carbonyl(1,1-diphenylthionitrosamin)chrom in kristalliner Form isolieren läßt. Bei den Umsetzungen mit elementarem Schwefel muß das Hydrazin wahrscheinlich basisch genug sein, damit es zur Bildung des Thionitrosamins kommt, während bei den Reaktionen mit Schwefelchloriden eine Base als HCl-Fänger zugesetzt wird. Der Nachteil der letzteren Reaktion besteht darin, daß das gebildete Hydrochlorid und zahlreiche Nebenprodukte abgetrennt werden müssen.

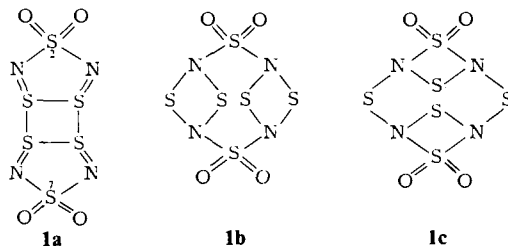
Zur Einführung von zwei S=N-Gruppen in ein Molekül sind wir nun vom *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)sulfamid³⁾ ausgegangen und haben dieses im Molverhältnis 1:2 mit Schwefeldichlorid umgesetzt. Die Reaktion zwischen Bis(trimethylsilyl)aminverbindungen und Schwefelchloriden führt im allgemeinen glatt zu den entsprechenden *N,N'*-disubstituierten Schwefeldiimiden⁴⁾. Im Gegensatz dazu fanden wir beim Tetrakis(trimethylsilyl)sulfamid die Bildung eines neuen Schwefelstickstoffoxids der Zusammensetzung $S_6N_4O_4$ **1**.

Die orangefarbene, feuchtigkeitsempfindliche Verbindung **1** fällt in nahezu reiner Form aus der Reaktionslösung aus. $S_6N_4O_4$ ist fast unlöslich in Alkanen und schwer löslich in fast allen gängigen Lösungsmitteln. In polaren Lösungsmitteln, wie z. B. in CH_3CN , C_2H_5OH , Aceton, H_2O , tritt Zersetzung unter Bildung von S_8 ein. In flüssigem SO_2 zersetzt es sich nach einigen Tagen unter Bildung von $[S_3N_2]^+ [S_3N_3O_4]^-$ (**2**),

das kürzlich als eines der Reaktionsprodukte der Umsetzung von $S_4N_4O_2$ mit SO_2 charakterisiert werden konnte⁵⁾.

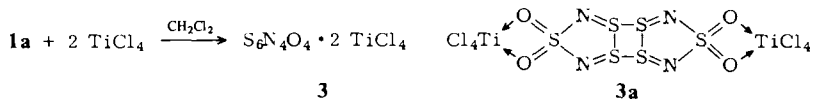


Es konnten bisher weder von $S_6N_4O_4$ noch von seinen unten erwähnten Derivaten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Dem Feldionisierungsmassenspektrum und der Molmassenbestimmung zufolge kann jedoch die Summenformel als sicher gelten. Nach den spektroskopischen Befunden, dem Reaktionsweg, der Darstellung und den Eigenschaften lassen sich mehrere wahrscheinliche Strukturen formulieren, z. B. **1a** – **c**.



Die Farbigkeit von **1** und das IR-Spektrum weisen auf delokalisierte Elektronen mit S–N-Doppelbindungscharakter hin (ν_{N-S} 1171 cm^{-1}). Das Massenspektrum zeigt, daß $S_6N_4O_4$ leicht unter Bildung von $S_3N_2O_2$ -Bruchstücken spaltbar ist. Die halbe Molekülmasse wird mit 100% rel. Intensität beobachtet, während von den größeren Ionen nur noch das Molekülion bei $m/e = 312$ auftritt. **1** reagiert leicht mit Cl_2 unter Bildung von $S_3N_2O_2Cl_2$. Wir ordnen deshalb der Verbindung die Struktur **1a** zu. Eine ähnliche Struktur mit einem S_6N_4 -Tricyclus liegt in Thiodithiazyl-Kationen vor⁶⁾. Ein Ramanspektrum, welches die S–S-Bindung besser charakterisieren könnte, ließ sich bisher nicht erhalten, da die Substanz zu stark fluoresziert.

1a zersetzt sich bei der Behandlung mit $SbCl_5$. Mit $SnCl_4$, $(C_6H_5)_2SnCl_2$, SO_3 und $(C_3H_5)_2TiCl_2$ findet keine Reaktion statt. Mit $TiCl_4$ entsteht ein 1:2-Addukt **3**.

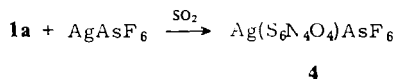


3 ist ein gelbes Pulver, das in allen gängigen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Das IR-Spektrum zeigt eine deutliche Verschiebung der SO_2 -Valenzschwingung um ca. 45 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen, während alle anderen Schwingungsbanden fast unverändert bleiben. Wir nehmen deshalb eine Ligand- $TiCl_4$ -Bindung über die Sauerstoffatome an (**3a**).

Metall-hexafluoroarsenate sind gut geeignet zur Komplexierung von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen^{7,8)}. Sowohl $Zn(SO_2)_2(AsF_6)_2$ als auch $Cd(SO_2)_2(AsF_6)_2$ reagie-

ren mit **1a** unter Bildung von Komplexen unterschiedlicher Zusammensetzung, die nicht voneinander getrennt werden konnten.

Mit AgAsF_6 entsteht ein 1 : 1-Komplex **4**.

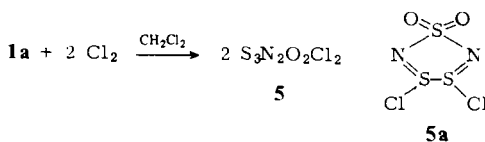


4 ist ein orangefarbenes, mikrokristallines Pulver, löslich in den meisten gängigen Lösungsmitteln. Das IR-Spektrum erlaubt eine Vermutung über die Art der Bindung des Liganden am Metallatom. Die antisymmetrische SO_2 -Streckschwingung ist aufgespalten, ferner sind beide $\text{S}=\text{O}$ -Valenzschwingungen zu höheren Wellenzahlen verschoben. Beides läßt sich durch die Ausbildung von $\text{Ag}-\text{N}$ -Bindungen erklären. Bei AgAsF_6 -Komplexen mit anderen Liganden, beispielsweise $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}^{\text{8}}$, können gleichartige Änderungen im IR-Spektrum beobachtet werden.

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit zweifach koordiniertem Stickstoff werden im Gegensatz zu denen mit dreifach koordiniertem Stickstoff bevorzugt über N am AgAsF_6 komplexiert⁹. Dies ist ein weiterer Beleg für die Struktur **1a**.

Bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1 : 1 ist anzunehmen, daß in **4** mehrere $\text{Ag}-\text{N}$ -Bindungen vorhanden sind. Ob jedoch einzelne $\text{Ag}(\text{S}_6\text{N}_4\text{O}_4)\text{AsF}_6$ -Moleküle oder größere Formationen vorliegen, läßt sich ohne Röntgenstrukturanalyse nicht entscheiden.

1 sollte – bei Vorliegen der Struktur **1a** – leicht mit elementarem Chlor reagieren, wobei die $\text{S}-\text{S}$ -Bindungen unter Bildung von $\text{S}-\text{Cl}$ -Bindungen gespalten werden sollten.



Die Reaktion mit elementarem Chlor setzt bereits bei tiefen Temperaturen ein. **5** ist gelb, recht gut löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, weniger gut in Ether und Toluol, schwer löslich in Alkanen. Nach dem IR-Spektrum liegen $\text{S}-\text{Cl}$ -Schwingungen bei $\nu_{\text{S}-\text{Cl}} = 440 \text{ cm}^{-1}$ vor, so daß die Struktur **5a** wahrscheinlich ist.

Denkbar ist jedoch auch eine dem $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ analoge Struktur mit nur einem kovalent gebundenen Chloratom¹⁰.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 bzw. 180 (Nujolverreibungen). – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Elementaranalysen und Molmassenbestimmung (osmometrisch in Benzol): Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

$1\lambda^4, 2\lambda^4, 3\lambda^4, 4\lambda^4$ -Tetrathietobis($1\lambda^4, 2\lambda^4, 4, 3, 5$ -trithiadiazol)-2,2,7,7-tetraoxid (**1a**): Eine Lösung von 3.84 g (10.0 mmol) N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)sulfamid in 40 ml Ether wird auf -30°C gekühlt. Unter Rühren läßt man eine Lösung von 2.06 g (20.0 mmol) SCL_2 in ca. 20 ml

Ether zutropfen. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. läßt man noch ca. 20 h rühren und filtriert das schwer lösliche Reaktionsprodukt ab. Nach Waschen mit wenig Petrolether (40–80°C) trocknet man den Niederschlag, der aus analysenreinem $S_6N_4O_4$ besteht. Ausb. 1.25 g (80%). Die Ausb. läßt sich durch Einengen des Filtrats steigern. Zers.-P. 145°C. – IR: 1306 sst, 1171 st, 1145 sst, 1092 m, 1038 sst, 968 sst, 667 st, 601 st, 500 s, 484 sh, 379 cm^{-1} m. – MS (FI): $m/e = 156$ (100%), 312 (44).

$N_4O_4S_6$ (312.4) Ber. N 17.95 S 61.54 Gef. N 18.1 S 61.1 Molmasse 349

Addukt von 1a an $TiCl_4$ (3a): Eine Suspension von 0.93 g (3.0 mmol) **1a** in ca. 30 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren mit einer Lösung von 1.13 g (6.0 mmol) $TiCl_4$ in ca. 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 2 d hat sich der suspendierte Feststoff gelb gefärbt. Er wird abfiltriert und getrocknet. Ausb. 1.85 g (89%). Zers.-P. 124–126°C. – IR: 1262 sst, 1170 s, 1132 sst, 1100 s, 1059 st, 973 m, 692 s, 670 s, 600 s, 502 s, 405 sst, 385 sst, 352 cm^{-1} s.

$Cl_8N_4O_4S_6Ti_2$ (692.2) Ber. Cl 41.0 N 8.1 Gef. Cl 38.2 N 8.7

Addukt von 1a an Silber-hexafluoroarsenat (4): 0.8 g (2.7 mmol) $AgAsF_6$ und 1.7 g (5.4 mmol) **1a** werden in einen Druckkolben gefüllt und dazu bei -190°C 15 ml SO_2 einkondensiert. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und 18 h lang gerührt. Die rot-orangefarbene Lösung wird filtriert und eingeeengt, wobei **4** ausfällt. Es wird aus SO_2 und anschließend aus einem Gemisch von SO_2 und CS_2 (2:1) umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (85%). Zers.-P. 126–127°C. – IR: 1325 st, 1310 st, 1171 sh, 1150 sst, 1048 st, 958 sst, 725 st, 700 st, 675 st, 605 m, 495 m, 410 m, 390 cm^{-1} sst.

$AgAsF_6N_4O_4S_6$ (609.6) Ber. F 18.71 N 9.19 S 31.58 Gef. F 18.3 N 9.2 S 31.3

1,2-Dichlor-1 λ^4 ,2 λ^4 ,4,3,5-trithiadiazol-4,4-dioxid (5a): 1.56 g (5.0 mmol) **1a** in 40 ml CH_2Cl_2 werden auf -190°C gekühlt. Man kondensiert 0.71 g (10 mmol) Cl_2 ein und läßt 2 h bei -60°C rühren. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird noch 4 h gerührt. Die Lösung wird stark eingeeengt und abfiltriert. Zur Reinigung wird der gelbe Niederschlag weitgehend in CH_2Cl_2 gelöst und abfiltriert. Durch Einengen des Filtrats erhält man analysenreines **5a**. Ausb. 1.4 g (62%). Zers.-P. 79°C. – IR: 1360 sst, 1345 sh, 1185 sst, 1165 st, 1110 sst, 1080 sst, 1020 st, 660 st, 580 m, 520 m, 450 sh, 440 sst, 420 cm^{-1} sh.

$Cl_2N_2O_2S_3$ (227.1) Ber. N 12.33 S 42.29 Gef. N 12.5 S 42.1

¹⁾ H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenberg und G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **93**, 623 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 591 (1981).

²⁾ H. W. Roesky, R. Emmert, W. Isenberg, M. Schmidt und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 183.

³⁾ R. Appel und M. Montenarh, *Chem. Ber.* **108**, 1442 (1975).

⁴⁾ R. Mayer, E. Oestreich und S. Bleisch, *Z. Chem.* **16**, 437 (1976).

⁵⁾ H. W. Roesky, M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **94**, 541 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 536 (1982).

⁶⁾ A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment und H. M. M. Shearer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 647 (1974); B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl und H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **113**, 226 (1980).

⁷⁾ H. W. Roesky, M. Thomas, H. G. Schmidt, W. Clegg, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 405.

⁸⁾ H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 790.

⁹⁾ H. W. Roesky und M. Thomas, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁰⁾ A. Zalkin, T. E. Hopkins und D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **5**, 1767 (1966).