

# Über die Darstellung von Derivaten des $S_4N_3Cl$ <sup>1</sup>

## The Preparation of $S_4N_3Cl$ Derivatives

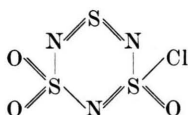
HERBERT W. ROESKY und MICHAEL DIETL

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

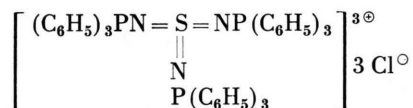
(Z. Naturforsch. 26 b, 977–978 [1971]; eingegangen am 16. Juli 1971)

$S_4N_3Cl$  reacts with sulfonic acids and imido-bissulfonyl derivatives under HCl-evolution to the following compounds:  $S_4N_3SO_3CF_3$ ,  $S_4N_3N(SO_2F)_2$ ,  $S_4N_3SO_3CH_2HSO_3CH_3$ ,  $S_4N_3N(SO_2CF_3)SO_2Cl$  and  $S_4N_3N(SO_2CF_3)SO_2F$ . They are yellow solids which decompose when heated below the melting point. The compounds are formed in nearly quantitative yield and have been characterized by elemental analysis, nmr and electronic spectra.

Bei der Umsetzung von *N*-Fluorsulfonylimino-schwefeloxid,  $FSO_2N=S=O$ , mit Bortrichlorid konnten wir die cyclische Verbindung

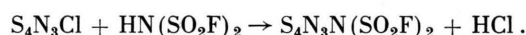


isolieren<sup>1</sup>. Bei dieser Reaktion bildet sich nach dem Fluor-Chloraustausch unter  $SO_2$ -Abspaltung eine  $-N=S=N$ -Gruppe. PRAKASH und SISLER<sup>2</sup> erhielten bei der Umsetzung von  $S_4N_3Cl$  mit Triphenylphosphin eine Schwefel-Stickstoff-Verbindung mit Schwefel der Oxidationsstufe + 6.

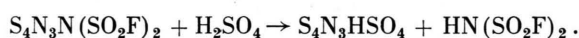


Die erste kovalente  $SN_3$ -Verbindung  $[(CH_3)_3SiN]_3S$  stellten GLEMSER und WEGENER<sup>3</sup> aus  $NSF_3$  und  $LiN[Si(CH_3)_3]_2$  her. Salzartige Schwefelstickstoff-Verbindungen mit Schwefel der Koordinationszahl 3 und 4 isolierten APPEL und Mitarb.<sup>4</sup> bei der Reaktion von  $(CH_3)_2S(NH)_2$  mit Kaliumamid. Aufgrund dieser Ergebnisse erschien es uns interessant zu untersuchen, ob neue Schwefel-Stickstoff-Verbindungen durch thermischen Abbau von  $S_4N_3$ -Derivaten zugänglich sind. Ausgehend von  $S_4N_3Cl$  haben wir zunächst das Verhalten fluorierter Substituenten erforscht. Als einzige Verbindung war bisher nur

das  $S_4N_3SO_3F$  bekannt<sup>5</sup>. Wir haben die Umsetzungen von perfluorierten Säuren und fluorhaltigen Imidobissulfonyl-Verbindungen untersucht. Das Bis(chlorsulfonyl)-imidderivat war bekannt<sup>6</sup>. Infolge des -J-Effektes der Sulfonylgruppen sind die Ausgangsverbindungen starke NH-Säuren. Sie reagieren mit  $S_4N_3Cl$  unter HCl-Abspaltung z. B.



Es sind gelbe Festkörper, die sich bereits unterhalb des Schmp. zersetzen. Mit überschüssiger Säure reagiert  $S_4N_3Cl$  quantitativ zur neuen Verbindung. In den perfluorierten Säuren oder in den Imidobissulfonyl-Verbindungen sind die Reaktionsprodukte teilweise löslich und können darin vermessen werden. In Ameisensäure oder Schwefelsäure beobachtet man anhand des <sup>19</sup>F-KMR-Spektrums eine Dissoziation entsprechend folgender Gl.



Aus der Intensität der Banden des <sup>19</sup>F-KMR-Spektrums kann man entnehmen, daß in konzentrierter Schwefelsäure  $S_4N_3N(SO_2F)_2$  zu 50% dissoziiert ist. In Wasser bildet sich das Hydroxid. Die KMR-Daten der Verbindungen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die chemischen Verschiebungen lagen in der erwarteten Größenordnung.

Die Verbindung  $S_4N_3SO_3CH_2HSO_3CH_3$  läßt sich auch durch längeres Erwärmen im Vakuum nicht säurefrei erhalten.

Sonderdruckanforderungen an Prof. H. W. ROESKY, Chem. Institut d. Univ., D-6000 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Str. 7–9.

<sup>1</sup> H. W. ROESKY, *Angew. Chem.* **83**, 253 [1971].

<sup>2</sup> H. PRAKASH u. H. H. SISLER, *Inorg. Chem.* **7**, 2200 [1968].

<sup>3</sup> O. GLEMSER u. J. WEGENER, *Angew. Chem.* **82**, 324 [1970].

<sup>4</sup> R. APPEL u. B. ROSS, *Chem. Ber.* **102**, 1020 [1969].

<sup>5</sup> R. C. PAUL, C. L. ARORA u. K. C. MALHOTRA, *Chem. Ind. London* **51**, 1810 [1968].

<sup>6</sup> M. BECKE-GOEHRING u. P. LEINENWEBER, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 1661 [1969].

1	$S_4N_3SO_3CF_3$ <sup>a</sup>	$\delta_F = +77,6$ ppm
2	$S_4N_3N(SO_2F)_2$ <sup>a</sup>	$\delta_F = -38,6$ ppm
3	$S_4N_3SO_3CH_3 \cdot HSO_3CH_3$ <sup>b</sup>	$\delta_{CH_3} = -3,6$ ppm
4	$S_4N_3N(SO_2CF_3)SO_2Cl$ <sup>a</sup>	$\delta_{OH} = -11,6$ ppm
		$\delta_{CF_3} = +78,4$ ppm
5	$S_4N_3N(SO_2CF_3)SO_2F$ <sup>a</sup>	$\delta_F = -40,1$ ppm
		$\delta_{CF_3} = +74,1$ ppm

Tab. 1. KMR-Daten der  $S_4N_3$ -Derivate.  
<sup>a</sup> aufgenommen in konz.  $H_2SO_4$ , <sup>b</sup> aufgenommen in  $CH_3CN$ .

Von  $S_4N_3^\ominus$ -Verbindungen waren bisher nur sehr wenige Elektronenspektren aufgenommen worden<sup>7</sup>. Wir untersuchten die Spektren der Verbindungen 1–5 und der schon bekannten Verbindungen  $S_4N_3Cl$ ,  $S_4N_3HSO_4$ ,  $S_4N_3SO_3F$  und  $S_4N_3N(SO_2Cl)_2$  in  $4 \cdot 10^{-5}$  M Lösungen. Als Lösungsmittel verwendeten wir 98-proz.  $H_2SO_4$ , Acetonitril und bei den Verbindungen, die sich ohne Decarboxylierung darin lösten, auch Ameisensäure. Unabhängig vom Lösungsmittel fanden wir für alle Verbindungen eine starke Absorptionslinie bei 2600 Å. Wir ordnen diese den symmetrieerlaubten und intensiven  $\pi - \pi^*$ -Übergängen des  $S_4N_3^\ominus$ -Ringes zu.

Die IR-Spektren der Verbindungen wurden in KBr als Einbettungsmittel aufgenommen. Sie zeigen im NaCl- und KBr-Bereich die Schwingungen des  $S_4N_3$ -Kations und der entsprechenden Säure oder Imidobissulfonyl-Verbindungen mit Ausnahme der jeweiligen  $\nu(OH)$ - oder  $\nu(NH)$ -Schwingung. Eine Verschiebung der Banden infolge Wechselwirkungen mit den unterschiedlichen Anionen konnte nicht beobachtet werden.

### Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Lösungsmittel, Geräte und die verwendeten Substanzen wurden sorgfältig getrocknet. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät 325 von Perkin-Elmer, die KMR-Spektren mit dem Gerät A 56/60 von Varian, die UV-Spektren mit dem Beckman DK 2 vermessen. Für die  $^1H$ -KMR-Spektren diente  $(CH_3)_4Si$  und für die  $^{19}F$ -KMR-Spektren  $CFCl_3$  als äußerer Standard.

### Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Verbindungen 1–5

In einem 100 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Trockenrohr und einem aufgesetzten schwenkbaren Kolben mit 0,01 M  $S_4N_3Cl$  wird die entsprechende Säure oder Imidobissulfonyl-Verbindung im Überschuß gegeben. Unter Rühren wird dann langsam portionsweise  $S_4N_3Cl$  gegeben. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wird noch einige Zeit der Kolben auf 40 °C erwärmt, bis die Umsetzung vollständig ist. Die entstehenden Verbindungen lösen sich im Überschuß der Säuren und werden durch Zugabe von trockenem Methylchlorid und Äther in der Kälte ausgefällt und abfiltriert. Alle Umsetzungen verliefen in nahezu quantitativer Ausbeute.

#### 1 $S_4N_3SO_3CF_3$

$CF_3N_3O_3S_5$  (319,35)

Ber. C 3,76 F 17,87 N 13,17 O 15,01 S 50,20,  
 Gef. C 3,8 F 17,7 N 13,3 O — S 50,2.  
 Ausbeute 2,8 g, Zers.-P. 198 °C.

#### 2 $S_4N_3N(SO_2F)_2$

$F_2N_4O_4S_6$  (350,41)

Ber. F 10,86 N 16,00 O 18,28 S 54,86,  
 Gef. F 10,8 N 15,9 O — S 54,7.  
 Ausbeute 3,2 g, Zers.-P. 110 °C.

#### 3 $S_4N_3SO_3CH_3 \cdot HSO_3CH_3$

$C_2H_7N_3O_6S_6$  (361,48)

Ber. C 6,64 H 1,95 N 11,63 O 26,56 S 53,22,  
 Gef. C 6,7 H 2,0 N 11,7 O — S 53,8.  
 Ausbeute 3,0 g, Zers.-P. 108 °C.

#### 4 $S_4N_3N(SO_2CF_3)SO_2Cl$

$CClF_3N_4O_4S_6$  (416,87)

Ber. C 2,88 Cl 8,51 F 13,67 N 13,44 O 15,35  
 S 46,15,  
 Gef. C 2,8 Cl 8,6 F 13,6 N 13,4 O —  
 S 46,2.  
 Ausbeute 3,8 g, Zers.-P. 107 °C.

#### 5 $S_4N_3N(SO_2CF_3)SO_2F$

$CF_4N_4O_4S_6$  (400,41)

Ber. C 3,00 F 19,00 N 14,01 O 16,00 S 47,99,  
 Gef. C 2,8 F 18,1 N 13,8 O — S 48,3.  
 Ausbeute 3,2 g, Zers.-P. 123 °C.

<sup>7</sup> D. A. JOHNSON, G. D. BLYHOLDER u. A. W. CORDES, *Inorg. Chem.* **4**, 1790 [1965].