

Über die Darstellung von Derivaten des S_4N_3Cl ¹

The Preparation of S_4N_3Cl Derivatives

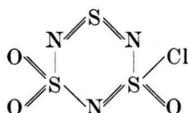
HERBERT W. ROESKY und MICHAEL DIETL

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

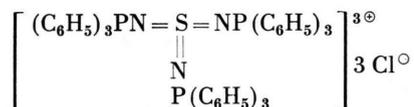
(Z. Naturforsch. 26 b, 977–978 [1971]; eingegangen am 16. Juli 1971)

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

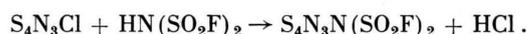


isolieren¹. Bei dieser Reaktion bildet sich nach dem Fluor-Chloraustausch unter SO_2 -Abspaltung eine $-N=S=N$ -Gruppe. PRAKASH und SISLER² erhielten bei der Umsetzung von S_4N_3Cl mit Triphenylphosphin eine Schwefel-Stickstoff-Verbindung mit Schwefel der Oxidationsstufe + 6.

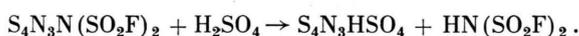


Die erste kovalente SN_3 -Verbindung $[(CH_3)_3SiN]_3S$ stellten GLEMSER und WEGENER³ aus NSF_3 und $LiN[Si(CH_3)_3]_2$ her. Salzartige Schwefelstickstoff-Verbindungen mit Schwefel der Koordinationszahl 3 und 4 isolierten APPEL und Mitarb.⁴ bei der Reaktion von $(CH_3)_2S(NH)_2$ mit Kaliumamid. Aufgrund 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 $S_4N_3SO_3F$ bekannt⁵. Wir haben die Umsetzungen von perfluorierten Säuren und fluorhaltigen Imidobissulfonyl-Verbindungen untersucht. Das Bis(chlorsulfonyl)-imidderivat war bekannt⁶. 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 ¹⁹F-KMR-Spektrums eine Dissoziation entsprechend folgender Gl.



Aus der Intensität der Banden des ¹⁹F-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.

¹ H. W. ROESKY, Angew. Chem. **83**, 253 [1971].

² H. PRAKASH u. H. H. SISLER, Inorg. Chem. **7**, 2200 [1968].

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

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

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

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

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

Tab. 1. KMR-Daten der S_4N_3 -Derivate.
^a aufgenommen in konz. H_2SO_4 , ^b aufgenommen in CH_3CN .

Von $S_4N_3^\ominus$ -Verbindungen waren bisher nur sehr wenige Elektronenspektren aufgenommen worden⁷. 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 symmetriererlaubten 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.

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