

Dialkyliden-trischwefel-tetranitride

VON EKKEHARD FLUCK

Mit 3 Abbildungen

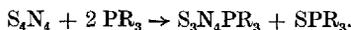
Inhaltsübersicht

Es wurde die Reaktion von S_4N_4 mit Diazomethanverbindungen untersucht. Die Umsetzung von S_4N_4 mit Diphenyldiazomethan und Fluorenyldiazomethan führt zu Bis-diphenylmethylen-trischwefel-tetranitrid, $[(C_6H_5)_2C]_2S_3N_4$, und Difluorenyliden-trischwefel-tetranitrid, $(C_{13}H_9)_2S_3N_4$. Herstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen sind beschrieben. Für ihre Bildung wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Summary

The interaction between S_4N_4 and diphenyl diazomethane or fluorenyl diazomethane yields bis-diphenyl-methylene trisulfur tetranitride, $[(C_6H_5)_2C]_2S_3N_4$, and difluorenyliden trisulfur tetranitride, $(C_{13}H_9)_2S_3N_4$, respectively. The preparation methods and the properties of these compounds are described. A reaction mechanism is proposed.

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist gezeigt worden, daß die thiophilen Substanzen Kaliumcyanid und Triphenylphosphin den Käfig der Schwefelstickstoffmolekel aufzusprengen vermögen. Bei der Reaktion wird ein Schwefelatom des S_4N_4 unter Bildung von KSCN bzw. $(C_6H_5)_3PS$ abgelöst, während sich der Rest der Schwefelstickstoffmolekel mit einer weiteren Molekel des thiophilen und nucleophilen Reagenz vereinigt und die Verbindungen $K_2(C_2N_{10}S_6)$ und $S_3N_4P(C_6H_5)_3$ bildet, z. B.:



In ähnlicher Weise reagiert Triphenylphosphinmethylen mit S_4N_4 unter Bildung von $S_3N_4P(C_6H_5)_3$, wobei die Methylengruppe als Acceptor für den Schwefel dient.

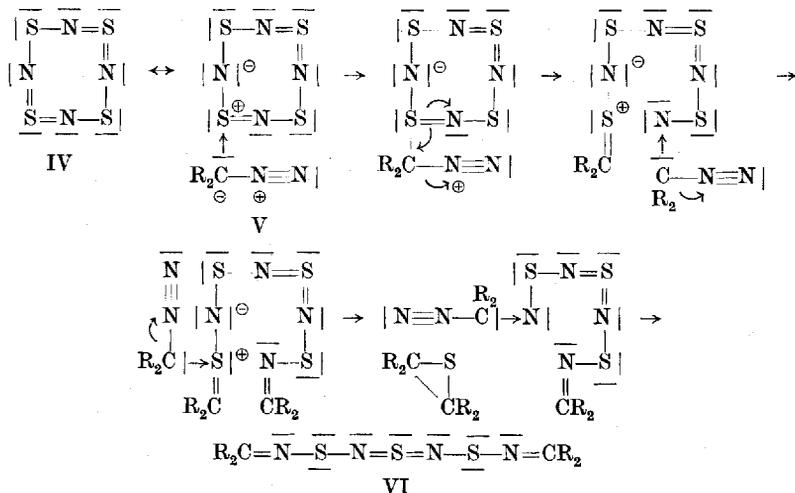
Es war nun interessant, andere nucleophile Reagenzien auf S_4N_4 einwirken zu lassen und die Reaktionsprodukte zu untersuchen. Besonders geeignet erschienen dafür substituierte Diazomethanverbindungen, z. B.

¹⁾ E. FLUCK, M. BECKE-GOEHRING u. G. DEHOUST, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

brennt die Verbindung unter Verpuffen ab. Das Infrarot-Spektrum von III ist in Abb. 1, ihr Absorptionsspektrum in Benzol in Abb. 3 gezeigt. Das Maximum der Absorptionskurve im Bereich des Sichtbaren liegt bei 508 m μ .

Aus dem Petroläther-Äther-Gemisch läßt sich nach dem Ausfällen von III das schon lange bekannte Tetraphenyläthylensulfid, $(C_6H_5)_2C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} S \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} C(C_6H_5)_2$, in farblosen Kristallen isolieren²⁾.

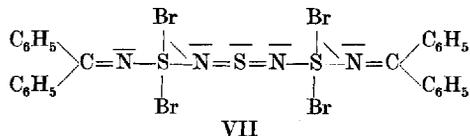
Der Angriff der Diazomethanverbindung auf die Molekel des Schwefelstickstoffs IV ist leicht verständlich, wenn man von der mesomeren Grenzformel V ausgeht. Das Carbeniat-Kohlenstoffatom greift nucleophil am Schwefel des S_4N_4 an und der Stickstoff des Diazomethans wird als N_2 abgelöst. Dann löst sich eine Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff. Das sich nun am Ende der Kette befindliche Stickstoffatom ist elektrophil und reagiert mit einer zweiten Molekel des Diazomethans. Eine dritte Diazomethanmolekel kann dann noch einmal am gleichen Schwefelatom angreifen, an dem der ursprüngliche Angriff erfolgte. Es bildet sich ein substituiertes Äthylensulfid und die verbleibende Kette mit einem elektrophilen Stickstoffatom am Ende reagiert mit einer vierten Molekel Diazomethan unter Bildung der Verbindung VI.



Läßt man auf Bis-dimethylen-trischwefel-tetranitrid gasförmiges Brom einwirken, so erhält man eine in Chloroform mit violetter Farbe lösliche, im festen Zustand braune Verbindung. Aus der chloroformischen Lösung läßt sich die bromierte Substanz mit Petroläther wieder

²⁾ H. STAUDINGER u. J. SIEGWART; *Helv. chim. Acta* **3**, 833 (1920).

leicht ausfallen. Pro Mol der Verbindung III werden genau 2 Mole Brom aufgenommen. Es entsteht demnach die Verbindung VII.



Verbindungen dieses Typs, nämlich Dialkylsulfiddihalogenide sind schon lange bekannt³⁾. Die Bindungen zwischen den Schwefel- und den Halogenatomen sind kovalent, wenn auch stark polar⁴⁾. Bei der Hydrolyse von VII entsteht Benzophenonimmoniumbromid $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNH}_2]\text{Br}$.

Läßt man auf eine Lösung der Verbindung III in Äther, den man vorher mit Wasser gesättigt hat, elementares Chlor einwirken, so fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der aus Benzophenonimmoniumchlorid $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNH}_2]\text{Cl}$ ⁵⁾ besteht. Die gleiche Verbindung läßt sich leicht isolieren, wenn man III in CCl_4 löst, in die rote Lösung bis zur Entfärbung Chlor und anschließend Chlorwasserstoff einleitet. Quantitative Versuche zeigten, daß aus einem Mol der Verbindung III 2 Mole Benzophenonimmoniumchlorid entstehen. Damit ist bewiesen, daß beide Diphenylmethylene-Reste in der Molekel an Stickstoff gebunden sind.

Die Bestimmung der Oxydationszahl des Schwefels in III nach GOEHRING⁶⁾ ergab den Wert 7,9. Die Molekel enthält demnach 2 Schwefelatome der Oxydationszahl +2 und ein Schwefelatom der Oxydationszahl +4.

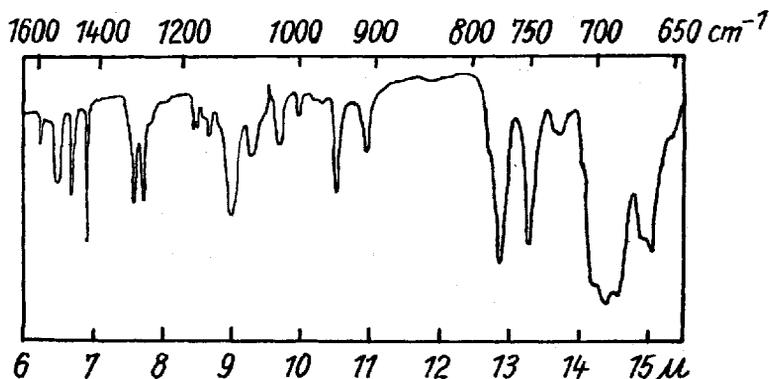


Abb. 2. Infrarot-Spektrum der Verbindung $(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2\text{S}_3\text{N}_4$

³⁾ E. FROMM u. G. RAIZISS, *Liebigs Ann. Chem.* **374**, 104 (1910).

⁴⁾ K. A. JENSEN, *Z. anorg. allg. Chem.* **250**, 245 (1910).

⁵⁾ A. LACHMANN, *J. Amer. chem. Soc.* **46**, 1477 (1924); F. J. MOORE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **43**, 563 (1910)

⁶⁾ M. GOEHRING, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **80**, 110 (1947).

In der gleichen Weise wie Diphenyldiazomethan reagiert auch Fluorenyldiazomethan $C_{12}H_8 = CN_2$ mit S_4N_4 . Die Reaktion erfolgt allerdings nicht so leicht. Es ist notwendig, die beiden Stoffe kurze Zeit in Benzol am Rückfluß zu kochen. Dabei scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab. Geht man wieder von einem Molverhältnis $C_{12}H_8 = CN_2 : S_4N_4 = 4:1$ aus, so läßt sich aus dem gebildeten schwarzen Produkt im Soxhlet mit Benzol eine Verbindung der Zusammensetzung $(C_{13}H_8)_2S_3N_4$ isolieren. Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln mit violetter Farbe löslich. Im festen Zustand bildet die Substanz grünschwarze, metallisch glänzende Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Der Verbindung ist die Formel VIII zuzuschreiben.

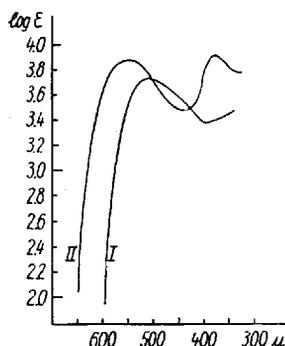
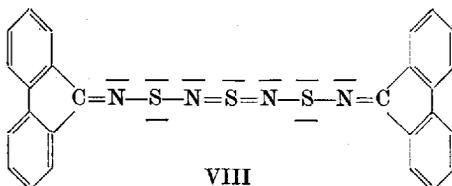


Abb. 3. Absorptionsspektrum von $[(C_6H_5)_2C]_2S_3N_4$ (I) und $(C_{13}H_8)_2S_3N_4$ (II)



Das Infrarot-Spektrum von VIII ist in Abb. 2, ihr Absorptionsspektrum in Benzol in Abb. 3 gezeigt. Die Absorptionsmaxima von VIII im Bereich des sichtbaren Lichts liegen bei $379 m\mu$ und $550 m\mu$.

Experimentelles

Darstellung von Bis-diphenylmethylen-trischwefel-tetranitrid, $[(C_6H_5)_2C]_2S_3N_4$: Aus 5,0 g Benzophenonhydrazon und 5,5 g Quecksilber(II)-oxyd wird in 25 ml Petroläther (Kp. $30-60^\circ$) Diphenaldiazomethan hergestellt⁷⁾. 4,5 g Diphenyldiazomethan werden in 25 ml Äther gelöst, die Lösung mit 1 g S_4N_4 versetzt und die Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur über Nacht gerührt. Dann wird abfiltriert und die rote Lösung auf etwa 10 ml eingengt. Man versetzt mit der gleichen Menge Petroläther, läßt das Gemisch im Kühlschrank stehen und filtriert nach einem Tag die ausgeschiedene feste Substanz ab. Sie wird mit Petroläther gewaschen und dann in etwa 15 ml Benzol aufgenommen. Die rote Lösung wird wieder abfiltriert und mit etwa 100 ml Petroläther ($30-60^\circ$) versetzt. In einer Eis-Kochsalz-Mischung fallen verfilzte, orangebraune Nadelchen aus, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen werden. Ausbeute etwa 1,2 g.

⁷⁾ H. STAUDINGER, E. ANTHES u. F. PFENNINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1932 (1916); Organic Synthesis, Coll. Vol. III.

Analyse $[(C_6H_5)_2C]_2S_3N_4$: ber.: C 64,44; H 4,16; S 19,85; N 11,56;
gef.: C 64,15; H 3,95; S 20,01; N 11,59.

Molgewicht: ber. 484,68; gef. 468 (kryoskop. in Benzol).

Umsetzung von $[(C_6H_5)_2C]_2S_3N_4$ mit Brom: $[(C_6H_5)_2C]_2S_3N_4$ wird in einem Rundkolben unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit einer Bromatmosphäre ausgesetzt. Die Substanz verflüssigt sich dabei nach kurzer Zeit. Nach etwa 20 Minuten wird das überschüssige Brom im Vakuum entfernt. Es bleibt eine feste, braune Substanz zurück.

Analyse $[(C_6H_5)_2C]_2S_3N_4Br_4$: ber.: Br 39,84
gef.: Br 40,0.

Darstellung von Difluorenyliden-trischwefel-tetranitrid, $(C_{13}H_8)_2S_3N_4$: 4 g Fluorenyldiazomethan⁹⁾ und 1 g S_4N_4 werden in 30 ml Benzol 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Unter Stickstoffentwicklung scheiden sich aus der Lösung schwarze Kristalle ab. Die heiße Lösung wird abfiltriert und der Rückstand im Soxhlet mit Petroläther (Kp. 30 bis 60°) extrahiert, bis die abfließende Extraktionsflüssigkeit farblos bleibt. Anschließend wird dann im Soxhlet-Apparat mit Benzol extrahiert. Aus der übersättigten Lösung scheiden sich grünschwarze, metallisch glänzende Kristalle ab, die nach dem Abfiltrieren mit Petroläther gewaschen werden. Kleine Mengen der Substanz lassen sich aus Benzol umkristallisieren. Ausbeute etwa 1 g.

Analyse $(C_{13}H_8)_2S_3N_4$: ber.: C 64,97; H 3,36; S 20,02; N 11,66;
gef.: C 64,94; H 3,38; S 19,91; N 11,32.

⁹⁾ H. STAUDINGER u. O. KUPFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2207 (1911).

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1961.