

NOTIZEN

Übergangsmetall-Schwefel-Stickstoff-Komplexe, II [1]**Ni(S₂N₂H)₂ als S₂N₂-Synthon:****Ein neuer Weg zu cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen**

Transition Metal

Sulfur-Nitrogen-Complexes, II [1]

Ni(S₂N₂H)₂ as S₂N₂-Synthon:

A New Way to Cyclic Sulfur Nitrogen Compounds

Axel Heitmann und Frank Edelmann*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Z. Naturforsch. **38b**, 521–522 (1983);
eingegangen am 15. Dezember 1982Cyclic Sulfur Nitrogen Compounds,
Tetrasulfur DinitrideFacile syntheses of S₃N₂O, S₂N₂CO and S₄N₂ from Ni(S₂N₂H)₂ are described.

S₄N₄ ist nach wie vor eine der wichtigsten Ausgangssubstanzen für die Synthese cyclischer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen [2]. Dagegen ist das Synthesepotential des reaktiveren S₂N₂ noch weitgehend ungenutzt, da bis vor kurzem eine ergiebige Darstellungsmethode für dieses einfachste Schwefelnitrid fehlte [3]. Vereinzelt konnten Verbindungen mit einem S₂N₂-Bauelement auch direkt aus S₄N₄ erhalten werden, etwa bei Einschleppreaktionen von S₄N₄ in metallorganische Verbindungen [4, 5] sowie bei der symmetrischen Spaltung mit AlCl₃ [3, 6].

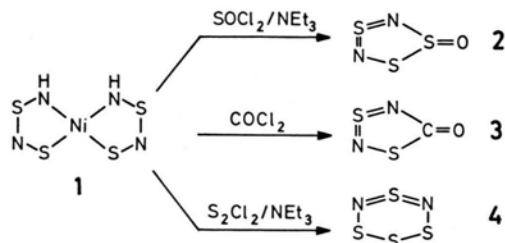
Im bekannten Nickel-Komplex Ni(S₂N₂H)₂ (1) fanden wir nun ein leicht zugängliches Reagenz, das den gezielten Aufbau von fünf- und sechsgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ringsystemen mit einer (-S-N=S-N-)-Einheit im Ring ermöglicht.

Durch Umsetzung von Ni(S₂N₂H)₂ mit Thionylchlorid in Gegenwart von Triethylamin erhielten wir in befriedigender Ausbeute das cyclische Schwefel-Stickstoff-Oxid S₃N₂O (2). Das auf diesem Wege hergestellte S₃N₂O war identisch mit einer aus S₃N₂Cl₂ durch kontrollierte Hydrolyse erhaltenen Probe [7].

Lediglich von mechanistischem Interesse ist die Reaktion von 1 mit Phosgen. Auch in diesem Fall

konnte die Bildung des erwarteten Fünfring-Ketons S₂N₂CO (3) [8, 9] nachgewiesen werden. Hauptprodukte der Reaktion waren jedoch Nickel(II)-chlorid und S₄N₄ neben viel unlöslichem Material.

Besonderen präparativen Wert besitzt die Umsetzung von Ni(S₂N₂H)₂ mit S₂Cl₂/NEt₃, die in glatter Reaktion zum Tetraschwefeldinitrid, S₄N₂ (4), führt. Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung von S₄N₂ sind durchweg wenig befriedigend [2, 10]. So liefert etwa das einfachste Verfahren, die Reaktion von S₂Cl₂ mit wässrigem Ammoniak, nur eine Ausbeute von 8,2% [11]. Die hier beschriebene Synthese stellt daher den bequemsten Zugang zu größeren Mengen reinen Tetraschwefeldinitrids dar. Mit geringem Zeitaufwand lassen sich Ausbeuten von 55–60% erzielen. Die hohe Ausbeute bei der Reaktion mit S₂Cl₂ zeigt, daß beide S₂N₂H-Liganden die Ringschlußreaktion zu S₄N₂ eingehen.

**Experimenteller Teil**

Ni(S₂N₂H)₂ wurde nach Lit. [12] dargestellt.

1-Oxo-1,2,4,3,5-trithiadiazol, S₃N₂O (2)

Zu 2,0 g (8,2 mmol) Ni(S₂N₂H)₂ und 3,5 ml (24,6 mmol) Triethylamin in 250 ml THF gibt man eine Lösung von 1,3 ml (18 mmol) farblosem SOCl₂ in 10 ml THF und läßt 1 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Filtration und Einengen wird der Rückstand mit 20 ml Ether extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende tiefrote Öl durch Kugelrohrdestillation (100 °C/0,1 Torr) gereinigt. Ausb. 1,04 g (45%).

5-Oxo-1,3,2,4-dithiadiazol, S₂N₂CO (3)

Ein Gemisch von 2,0 g (8,2 mmol) Ni(S₂N₂H)₂ und 1,78 g (18 mmol) Phosgen in 150 ml THF wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung von tiefviolett nach orange gelb wechselt. Man filtriert das gleichzeitig ausgefallene NiCl₂ ab, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und extrahiert den orangebraunen Rückstand mit siedendem Hexan (2 × 100 ml). Die gelbgefärbte Lösung wird eingengt und der Ein-

* Sonderdruckanforderungen an F. Edelmann.
0340-5087/83/0400-0521/\$ 01.00/0

dampfdruckstand bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum sublimiert. Man erhält 60 mg (3,4%) gelbe Kristalle vom Schmp. 41 °C.

Tetraschwefeldinitrid, S₄N₂ (4)

Zu 2,0 g (8,2 mmol) Ni(S₂N₂H)₂ und 3,5 ml (24,6 mmol) Triethylamin in 250 ml THF wird eine Lösung von 1,3 ml (16,4 mmol) S₂Cl₂ in 10 ml THF zugetropft und der Ansatz 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird auf ca. 5 ml eingengt und an Kieselgel chromatographiert

(Säule: l = 20 cm, ø = 2,5 cm, Laufmittel: *n*-Pentan). Eindampfen des Eluats bei 0 °C liefert 1,45 g (57%) schwarzrote Kristalle von S₄N₂.

Zur Aufbewahrung wird S₄N₂ zweckmäßig in *n*-Pentan oder CS₂ gelöst.

Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen **2**, **3** und **4** stimmten mit den Literaturangaben überein [7–10]. Bei der Ausbeuteberechnung ging man in allen drei Fällen von der Annahme aus, daß beide S₂N₂H-Liganden von **1** die Ring-schlußreaktion eingehen.

-
- [1] I. Mitt.: F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **228**, C 47 (1982).
 [2] Übersicht: H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **22**, 239 (1979).
 [3] H. W. Roesky und J. Anhaus, *Chem. Ber.* **115**, 3682 (1982).
 [4] H. W. Roesky und M. Dietl, *Angew. Chem.* **85**, 453 (1973).
 [5] H. W. Roesky und H. Wiezer, *Angew. Chem.* **85**, 722 (1973).
 [6] U. Thewalt und M. Burger, *Angew. Chem.* **94**, 646 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 634 (1982).
 [7] H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen und T. Müller, *Chem. Ber.* **110**, 2695 (1977).
 [8] H. W. Roesky und E. Wehner, *Angew. Chem.* **87**, 521 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 498 (1975).
 [9] R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, *Chem. Ber.* **111**, 698 (1978).
 [10] L. Niinisto und R. Laitinen, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 191 (1976).
 [11] J. Nelson und H. G. Heal, *J. Chem. Soc. (A)* 136 (1971).
 [12] D. T. Haworth, J. D. Brown und Y. Chen, *Inorg. Synth.* **18**, 124 (1978).