

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

73. Jahrgang · Nr. 17/18 · Seite 589–636 · 11. September 1961

# FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE.“

# Sechsgliedrige und achtgliedrige Ringsysteme in der Schwefel-Chemie

Von Prof. Dr. MARGOT BECKE-GOEHRING\*)

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Zahlreiche Verbindungen des Schwefels, vor allem solche mit Stickstoff und Sauerstoff, sind ringförmig gebaut. Bevorzugt treten sechs- und achtgliedrige Ringe auf; fünfgliedrige Ringsysteme sind bei Metallthionitrosylaten bekannt. Es wird ein Überblick über Darstellung, Eigenschaften und Bindungsverhältnisse gegeben.

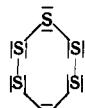
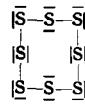
## Einleitung

Vom Schwefel leiten sich zahlreiche Verbindungen ab, die das Element in den Oxydationsstufen -2 bis +6 enthalten können. Diese Stoffe zeigen in Bindungsart und Bau eine überraschende Vielfältigkeit. Schwefel teilt diese Eigenschaft mit seinen Nachbarn Silicium und Phosphor. Bei den kovalenten Verbindungen der drei Elemente Si, P und S finden wir manche Besonderheiten, die darauf zurückzuführen sind, daß d-Orbitale zur Verbindungsbildung zur Verfügung stehen. Diese d-Orbitale machen z.B. das Auftreten der Koordinationszahl 6 möglich – insbesondere dann, wenn ein stark elektronegativer Ligand zur Verbindungsbildung vorhanden ist<sup>1</sup>). In der Schwefel-Chemie begegnen wir dieser Erscheinung vor allem bei SF<sub>6</sub> und seinen Derivaten<sup>2</sup>). Die bevorzugte Koordinationszahl ist aber auch in der Schwefel-Chemie kleiner als 6; sie ist meistens 4, aber auch 3 oder 2. In solchen Verbindungen kann das Vorhandensein von d-Orbitalen des Schwefels zur Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen führen, an denen d-Orbitale teilhaben<sup>3</sup>). Außerdem bemerken wir bei den Verbindungen von Si, P und S mit kleinen Koordinationszahlen das Auftreten von polymeren Stoffen. Unter diesen Polymeren sind ringförmig gebaute Substanzen anzutreffen. Auch die Ringe können gelegentlich  $\pi$ -Bindungen, an denen d-Orbitale beteiligt sind, enthalten, und sie können außerdem durch delokalisierte Bindungen dieser Art stabilisiert sein. In der Schwefel-Chemie sind heute so viele ringförmig gebaute Moleküle hergestellt worden, daß eine Übersicht über Entstehen und Verhalten dieser Substanzen zweckmäßig erscheint. Eine beträchtliche Anzahl dieser Verbindungen ist in Heidelberg synthetisiert oder untersucht worden.

## Elementarer Schwefel

Schon bei dem elementaren Schwefel selbst beobachtet man ringförmig gebaute Moleküle. In den normalen stabilen Modifikationen  $S_8$  (rhombisch) und  $S_6$  (monoklin) wie-

auch in der Schmelze bis etwa 160 °C<sup>4</sup>) liegen bekanntlich Moleküle vor, die acht Atome enthalten und die achtgliedrige Ringsysteme darstellen<sup>5</sup>). Das Molekül (I) ist ein gewellter achtgliedriger Ring von Kronenform; vier Schwefelatome liegen jeweils in einer Ebene an den Ecken eines Quadrats. Man weiß, daß sich dieses Ringsystem leicht öffnen läßt, wenn man es erhitzt<sup>6</sup>), und daß sich daraus Polymere mit höherem Molekulargewicht herstellen lassen<sup>4</sup>). Unter diesen Polymeren sind Ketten mit Radikalcharakter nachgewiesen<sup>7</sup>). Neben den achtgliedrigen Ringen existiert ein sechsgliedriges Ringsystem (II), das in der Modifikation S<sub>p</sub> kristallographisch mit Sicherheit festgestellt worden ist<sup>8, 9</sup>). Das sechsgliedrige Ringsystem geht leicht in das achtgliedrige Ringsystem über<sup>10</sup>).



100

Die Ringsysteme  $S_8$  (I) wie auch  $S_8$  (II) lassen sich nicht nur thermisch, sondern auch durch chemische Reaktionen öffnen. Hierzu können sowohl die altbekannten Oxydations-, Reduktions- oder Disproportionierungsreaktionen<sup>11)</sup> dienen wie auch Abbaureaktionen mit thiophilen Reagenzien. Zu den letzteren Reaktionen gehört z. B. die Umsetzung mit Alkalicyanid, die bei  $40^\circ C$  so rasch verläuft, daß sie zur Titration von elementarem Schwefel verwendet

<sup>4)</sup> Vgl. G. Gee, Sci. Progr. 170, 193 [1955]; Chem. Soc. London Special Publ. No. 12, 247 [1958]; F. Fehér, Angew. Chem. 67, 337 [1955].

<sup>5</sup>) B. E. Warren u. J. T. Burwell, J. chem. Physics 3, 6 [1935]; S. C.

Abrahams, Acta crystallogr. [Copenhagen] 8, 561 [1955].  
 \*) Vgl. z. B. F. Fehér, loc. cit.); R. E. Powell u. H. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 65, 648 [1943]; G. Gee, Trans. Faraday Soc. 48, 515 [1952]; P. W. Schenck u. U. Thümmler, Z. Elektrochem. 63, 1002 [1959].

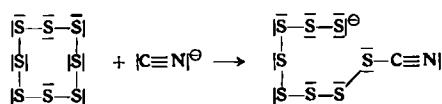
<sup>7)</sup> D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 76, 5891 [1954]; 78, 3279 [1956].

<sup>8)</sup> *P. D. Bartlett, G. Lohaus u. C. D. Weis, J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5064 [1958]; *C. Frondel u. R. E. Whitfield, Acta crystallogr. [London]* **3**, 242 [1950]; *R. E. Davis, J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3565 [1958].

<sup>9)</sup> J. Donohue, A. Carson u. E. Goldish, Nature [London] 182, 518 [1958].

10) Vgl. z. B. P. D. Bartlett, A. K. Colter, R. E. Davis u. W. R. Roderick, J. Amer. chem. Soc. 83, 109 [1961].  
 11) Eine solche Reaktion kann sich z. B. in flüss. Ammoniak bei 25°C

werden kann<sup>19)</sup>. O. Foss hat vorgeschlagen, daß der erste Schritt dieser Umsetzung ein nucleophiler Angriff auf das Ringsystem sei<sup>18)</sup>:



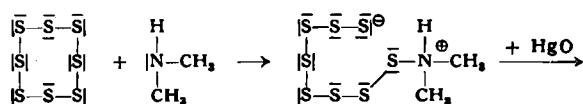
Diesem die Geschwindigkeit der Umsetzung bestimmenden Schritt<sup>14)</sup> folgen dann eine ganze Reihe von Austauschreaktionen, die schließlich zur Bildung von  $\text{SCN}^-$  als einzigem Reaktionsprodukt führen.

Dem Cyanid-Ion analog wirken auch andere thiophile Reagentien, wie z. B. Triphenylphosphin, ringöffnend<sup>18)</sup>.

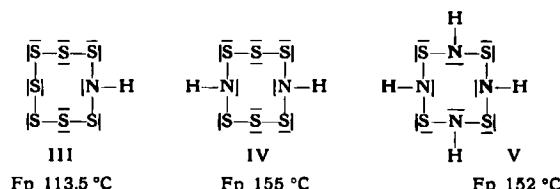
### Achtgliedrige Schwefelimide

$\text{S}_2\text{NH}$ ,  $\text{S}_6(\text{NH})_2$  und  $\text{S}_4(\text{NH})_4$

Nucleophile Reagentien, die selbst nicht thiophil sind, können ebenfalls das achtgliedrige Ringsystem des elementaren Schwefels (I) angreifen. Durch sekundäre Amine z. B. kann man einen raschen Abbau erreichen, wenn man als Acceptor für  $\text{S}^{2-}$  gleichzeitig  $\text{PbO}$  oder besser  $\text{HgO}$  zusetzt<sup>16)</sup>:



Verwendet man an Stelle von Aminen als nucleophiles Reagens wasserfreies Ammoniak, so kann man das Ringsystem I ebenfalls öffnen, und es entsteht<sup>17)</sup> über ein denkbare Zwischenprodukt  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}_7-\text{NH}_2$  unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$ , d. h. Kondensation, und unter erneutem Ringschluß die Verbindung  $\text{S}_2\text{NH}$  (III). Daneben tritt dann freilich die wasserstoff-freie Verbindung  $\text{S}_4\text{N}_4$  auf<sup>18)</sup>.



Mit besserer Ausbeute stellt man aber  $\text{S}_2\text{NH}$  (III) aus  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_3$  her<sup>19)</sup>. Bei dieser Umsetzung entsteht neben III noch ein zweites achtgliedriges Ringsystem, nämlich die Verbindung  $\text{S}_6(\text{NH})_2$  (IV);  $\text{S}_2\text{NH}$  und  $\text{S}_6(\text{NH})_2$  können mit Hilfe der Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxyd voneinander getrennt werden<sup>20)</sup>.

Verwandt mit den Verbindungen III und IV ist vor allem Tetraschwefeltetraimid (V).  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  ist lange bekannt<sup>21)</sup>; es entsteht bei der Reduktion von  $\text{S}_4\text{N}_4$ , das seinerseits wieder eines der Produkte der Reaktion zwischen Schwefelchloriden und Ammoniak ist.

<sup>18)</sup> D. A. Skoog u. J. K. Bartlett, *Analytic. Chem.* 27, 369 [1955].

<sup>19)</sup> O. Foss, *Acta chem. scand.* 4, 404 [1950].

<sup>20)</sup> P. D. Bartlett u. R. E. Davis, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2513 [1958].

<sup>21)</sup> P. D. Bartlett u. G. Meguerian, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3710 [1956]; P. D. Bartlett, E. F. Cox u. R. E. Davis, ebenda 83, 103 [1961].

<sup>22)</sup> H. Jenne u. M. Becke-Goehring, *Chem. Ber.* 91, 1950 [1958]; vgl. auch T. G. Levi, *Gazz. chim. ital.* 61, 286 [1931].

<sup>23)</sup> M. Goehring: *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen*, Akademie-Verlag, Berlin 1957, S. 56.

<sup>24)</sup> O. Ruff u. E. Gelsel, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 38, 2659 [1905].

<sup>25)</sup> Vgl. M. Becke-Goehring, H. Jenne u. E. Fluck, *Chem. Ber.* 91, 1947 [1958]; dort auch ältere Literatur.

<sup>26)</sup> J. Weiss, *Angew. Chem.* 71, 246 [1959].

<sup>27)</sup> Vgl. H. Wöbling, *Z. anorg. allg. Chem.* 57, 281 [1908]; A. Meuwissen u. M. Lösel, ebenda 277, 217 [1953].

Rein formal leiten sich die Verbindungen III, IV und V vom elementaren Schwefel dadurch ab, daß Schwefel-Atome im achtgliedrigen Ringsystem des  $\text{S}_8$ -Moleküls durch NH-Gruppen ersetzt sind. Tatsächlich sind dementsprechend die Strukturen von  $\text{S}_2\text{NH}$ ,  $\text{S}_6(\text{NH})_2$  und  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  weitgehend analog. Alle vier Verbindungen kristallisieren rhombisch, Schwefel in der Raumgruppe  $D_{2h}^{24}$ , die Schwefelimide in der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}$ . Alle vier Verbindungen bilden einen gewellten Ring von Kronenform (vgl. Abb. 1 und 2). Vier Schwefel-Atome liegen jeweils in einer Ebene;

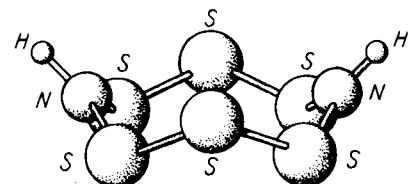


Abb. 1.  $\text{S}_6(\text{NH})_2$ , IV

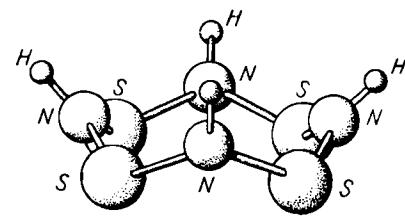
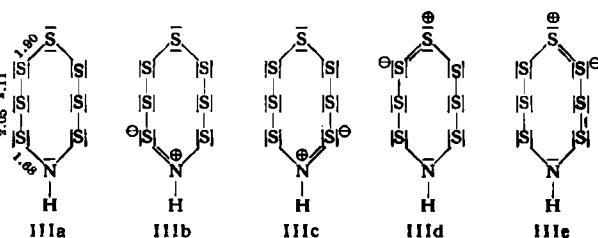


Abb. 2.  $\text{S}_4(\text{NH})_4$ , V

sie bilden in  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  wie im  $\text{S}_8$ -Molekül ein Quadrat<sup>22)</sup>, in  $\text{S}_6(\text{NH})_2$  ein Rechteck<sup>23)</sup>. Interessant sind die gefundenen Abstände zwischen den einzelnen Atomen in den vier achtgliedrigen Ringsystemen<sup>5, 22, 23)</sup>. Der S-N-Abstand, der für eine Einfachbindung theoretisch 1,74 Å betragen sollte, wurde in  $\text{S}_2\text{NH}$  zu 1,68 Å, in  $\text{S}_6(\text{NH})_2$  zu 1,65 Å und in  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  zu 1,675 Å bestimmt. Dies scheint für einen gewissen Doppelbindungsanteil zu sprechen. Die S-S-Bindung zeigt in  $\text{S}_2$  und  $\text{S}_6(\text{NH})_2$  die gleiche Länge (2,04 Å); in  $\text{S}_2\text{NH}$  sind die S-S-Abstände verschieden groß (2,05, 2,11 und 1,90 Å). Dies deutet auf die Beteiligung z. B. der folgenden mesomeren Formeln am Bau des Moleküls hin:



Diese Vorstellung von der Mesomerie wird vor allem durch die thermische Stabilität des  $\text{S}_2\text{NH}$  gestützt, die größer ist, als man erwarten sollte<sup>24)</sup>. Die Bildungsenthalpie beträgt -67,4 kcal/Mol (bezogen auf  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{S}_8$  rhomb.).

### Metall-Derivate und organische Derivate

Sowohl mit  $\text{S}_2\text{NH}$  wie auch mit  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  sind erfolgreiche Versuche unternommen worden, die am Stickstoff sitzenden<sup>25)</sup> H-Atome durch Metallatome oder durch organische oder anorganische Gruppen zu ersetzen. Mit Triphenyl-

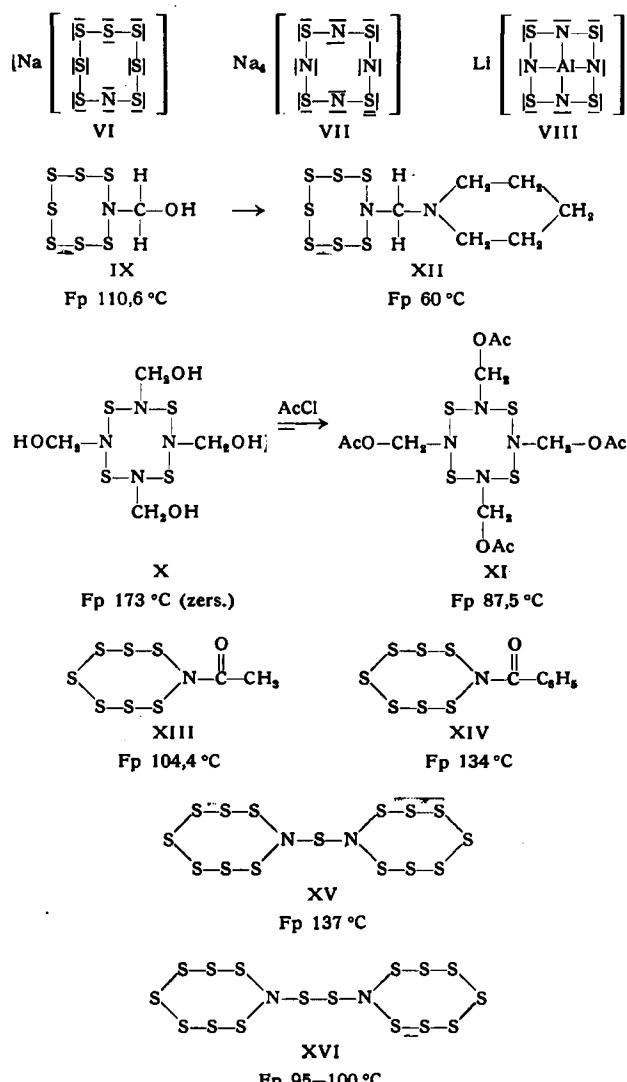
<sup>22)</sup> E. W. Lund u. S. R. Svendsen, *Acta chem. scand.* 11, 940 [1957]; R. L. Sass u. J. Donohue, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 11, 497 [1958].

<sup>23)</sup> J. Weiss, *Z. anorg. allg. Chem.* 305, 190 [1960]; vgl. auch Habilitationsschrift, Heidelberg 1961.

<sup>24)</sup> U. Feldmann, Dissertation, Heidelberg 1951; vgl. M. Goehring: *Ergebnisse u. Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen*, Akademie-Verlag, Berlin 1957, S. 58 ff.

<sup>25)</sup> Vgl. E. R. Lippincott u. M. C. Tobin, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4990 [1951]; M. Goehring, loc. cit.<sup>24)</sup>, S. 55.

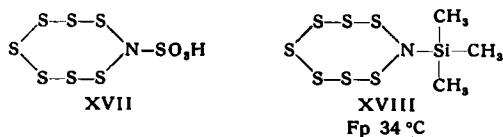
methyl-natrium konnten Natriumsalze hergestellt werden, die sich von den Ionen  $[\text{NS}_7]^-$  und  $[\text{N}_4\text{S}_4]^{4-}$  herleiten (VI und VII)<sup>26</sup>). Zu der gleichen Gruppe von Verbindungen gehört Verbindung VIII, die durch Reaktion von  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  mit  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  erhalten wird<sup>27</sup>). Durch Umsetzen von  $\text{S}_7\text{NH}$  bzw.  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  mit Formaldehyd kann IX<sup>28</sup>) bzw. X<sup>28, 30</sup>) hergestellt werden. Aus diesen Methylox-Verbindungen wiederum gewinnt man leicht z. B. XI<sup>28</sup>) bzw. XII<sup>31</sup>). Bei der Reaktion mit organischen Säurechloriden<sup>29</sup>) entstehen Stoffe wie XIII und XIV.  $\text{S}_7\text{NH}$  liefert mit den anorganischen Säurechloriden  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  die Schwefelnitride XV und XVI<sup>32</sup>).



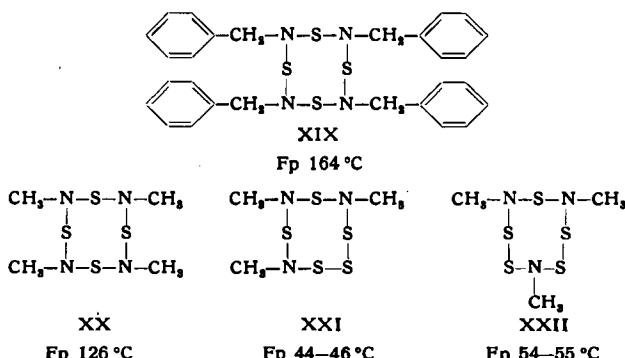
Als nucleophiles Reagens vermag  $\text{S}_7\text{NH}$  Lewis-Säuren, z. B.  $\text{SO}_3$ , anzulagern und eine Sulfonsäure zu bilden (XVII)<sup>33</sup>). Es kann aber auch auf Hexamethyldisilazan spaltend einwirken:

- $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{HNS}_7 \rightarrow \text{XVIII} + \text{H}_2\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>34</sup>)
- <sup>26</sup>) M. Becke-Goehring u. R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 296, 3 [1958].  
<sup>27</sup>) M. Goehring u. G. Zirker, Z. Naturforsch. 10b, 58 [1955].  
<sup>28</sup>) M. H. M. Arnold, J. chem. Soc. [London] 1938, 1596.  
<sup>29</sup>) M. Goehring u. W. Koch, Z. Naturforsch. 7b, 634 [1952].  
<sup>30</sup>) A. Meuwissen, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1959 [1929].  
<sup>31</sup>) O. Westphal, H.-H. Brauchle u. H. Hurni, Pharmac. Acta Helveticae 33, 429 [1958].  
<sup>32</sup>) M. Becke-Goehring, H. Jenne u. V. Rekallć, Chem. Ber. 92, 855 [1959].  
<sup>33</sup>) M. Goehring u. H. Hohenschutz, Naturwissenschaften 40, 291 [1953].  
<sup>34</sup>) D. Scheuermann, Diplomarbeit, Heidelberg 1961. Zum Ablauf solcher Umsetzungen vgl. z. B. M. Becke-Goehring u. G. Wunsch, Liebigs Ann. Chem. 618, 43 [1958]; Chem. Ber. 93, 326 [1960].

Dabei entsteht eine  $\text{S}_7\text{N}$ -silyl-Verbindung (XVII), die ihrerseits wieder als Ausgangsstoff für eine ganze Reihe von Derivaten dienen kann.

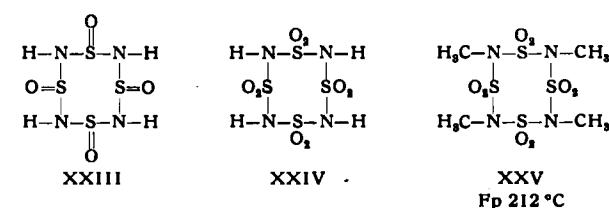


Eine direkte Synthese von Alkyl-Derivaten von  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  ist schon frühzeitig von Lengfeld und Stieglitz<sup>35</sup>) versucht worden. Sie erhielten bei der Umsetzung von Äthylamin mit  $\text{SCl}_2$  eine rote Flüssigkeit. Besser definierte Substanzen entstehen, wenn man primäre Amine mit  $\text{SCl}_2$  bei hoher Verdünnung umsetzt und wenn man die Reaktionsprodukte dann mit Hilfe der Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxyd trennt. So konnten schön kristallisierte Benzyl- (XIX)<sup>36</sup>) und  $\beta$ -Phenyl-äthylderivate<sup>37</sup>) (Fp 165,5 °C) hergestellt werden. Mit Hilfe von Methylamin konnten sogar neben dem Methyl-Derivat des Tetrachwefeltetraimids (XX) noch zwei andere, sehr wahrscheinlich ebenfalls ringförmig gebaute Verbindungen (XXI und XXII) gewonnen werden<sup>38</sup>).



#### (SONH)<sub>4</sub> und (SO<sub>3</sub>NH)<sub>4</sub>

Bei der Oxydation des achtgliedrigen Ringsystems von  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  (V) kann man zwei neue Ringkörper erhalten. Beim Erhitzen mit Luftsauerstoff auf etwa 120 °C entsteht in geringer Ausbeute tetrameres Thionylimid (XXIII) als rote feste Substanz<sup>39</sup>). Oxydiert man dagegen eine methanolische Lösung in der Kälte mit Chlor, so bildet sich aus  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  glatt  $\text{S}_4\text{N}_4$ <sup>40</sup>). Es gelingt also die Überführung der Verbindung V mit Schwefel der Oxydationszahl +2 in diejenigen mit Schwefel der Oxydationszahl +3 und +4 (XXIII). Eine direkte Oxydation von V in eine ringförmig gebaute Verbindung mit Schwefel der Oxydationszahl +6 ist dagegen bisher noch nicht beobachtet worden. Einem solchen Stoff würde Formel XXIV zukommen.



Derivate dieses tetrameren Sulfimid sind allerdings leicht zugänglich. So entsteht bei der Umsetzung zwischen Schwefeltrioxyd und Ammoniak in Nitromethan neben

- <sup>35</sup>) F. Lengfeld u. J. Stieglitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2742 [1895].  
<sup>36</sup>) H. Jenne, Dissertation, Heidelberg 1958.  
<sup>37</sup>) M. Becke-Goehring u. H. Schlötter, Z. Naturforsch., im Druck.  
<sup>38</sup>) B. D. Stone u. M. L. Nielsen, J. Amer. chem. Soc. 81, 3580 [1959].  
<sup>39</sup>) E. Fluck u. M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 292, 229 [1957].  
<sup>40</sup>) Versuche von E. Fluck, Heidelberg 1955.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  ein Produkt, aus dessen wässriger Lösung sich das Silbersalz von XXIV  $[\text{AgNSO}_2]_4$  ausfällen läßt. Das Silbersalz läßt sich in die N-Methyl-Verbindung XXV überführen<sup>41</sup>). Zu der gleichen Verbindung gelangt man<sup>42</sup> mit besserer Ausbeute durch Umsetzen von Amidosulfonsäurechlorid<sup>43</sup> mit Pyridin:

$4 \text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3-\text{Cl} + 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightarrow (\text{O}_2\text{NH})_4 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 4 \text{HCl}$   
wobei das Dipyridiniumsalz anschließend in das oben erwähnte Silbersalz und schließlich in das N-Methylderivat (XXV) übergeführt wurde<sup>42, 44</sup>).

Neben dem Dipyridiniumsalz des Tetrameren (XXIV) wird nach diesem Verfahren auch das Dipyridiniumsalz des Trimeren (XXVIII)<sup>45</sup>) gefunden. Das der Säure XXIV zugrunde liegende Anion  $[\text{H}_2\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_8]^{2-}$  ist im Gegensatz zu einer von *Lehmann und Kempe*<sup>45</sup>) geäußerten Ansicht recht beständig.

### Tetraschwefeltetranitrid und Derivate

#### Eigenschaften des $\text{S}_4\text{N}_4$

Die Struktur der Ringverbindungen XXIII und XXIV (bzw. ihrer Derivate) ist noch nicht bestimmt worden. Aber das Molekulargewicht und die Analysen lassen nur die Deutung zu, daß es sich um achtgliedrige Ringsysteme handelt. Ganz anders ist es bei dem ersten Oxydationsprodukt von  $\text{S}_4(\text{NH})_4$ , dem Tetraschwefeltetranitrid,  $\text{S}_4\text{N}_4$ . Hier ergeben sowohl Elektronenbeugungsversuche<sup>47</sup>) wie auch die Röntgenstrukturanalyse<sup>48</sup>) ein achtgliedriges Käfigsystem (Abb. 3). Die Abstände zwischen S und N deuten

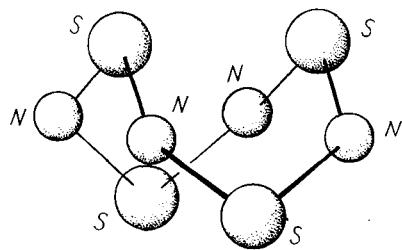
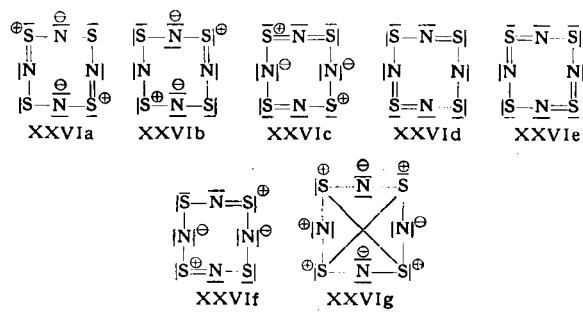


Abb. 3.  $\text{S}_4\text{N}_4$ , XXVI

auf einen Doppelbindungsanteil hin, wie er durch die mesomeren Formeln XXVIa bis XXVIe angedeutet wird. Daß außerdem eine gewisse Beziehung zwischen je zwei Schwefel-Atomen besteht, die nicht über Stickstoff miteinander verbunden sind (in den Formeln sind dies die einander diagonal gegenüberstehenden S-Atome), geht daraus hervor, daß diese S-Atome nur einen Abstand von 2,58 Å von-



<sup>41</sup>) R. Appel u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 271, 171 [1953].

<sup>42</sup>) R. Appel u. G. Berger, ebenda, im Druck.

<sup>43</sup>) R. Graf, Chem. Ber. 92, 509 [1959]; R. Appel u. G. Berger, ebenda 91, 1339 [1958].

<sup>44</sup>) Die nach beiden Verfahren hergestellten Ag-Salze wiesen das gleiche Debyeogramm auf; ebenso zeigten die Methyl-Derivate das gleiche physikalische Verhalten. Auch über  $\text{SO}_3$  und  $\text{NH}_3$  konnte ein Dipyridiniumsalz von XXIV hergestellt werden.

<sup>45</sup>) H.-A. Lehmann u. G. Kempe, Z. anorg. allg. Chem. 306, 273 [1960].

<sup>46</sup>) Die Gesamtausbeute an Sulfimidinen liegt bei 70 %; es entsteht Trimeres zu Tetramer im Molverhältnis etwa 2:1.

<sup>47</sup>) Chia-Si Lu u. J. Donohue, J. Amer. chem. Soc. 66, 818 [1944].

<sup>48</sup>) D. Clark, J. chem. Soc. [London] 1952, 1615. Raumgruppe:

$\text{C}_{2h}^5-\text{Pb}_1/n$ .

einander haben. Dieser Abstand ist kleiner, als auf Grund der *van der Waalschen* Radien zu fordern wäre (3,8 Å), und größer, als beim Vorhandensein von Einfachbindungen (Formel XXVIg) zu erwarten wäre (2,08 Å). *Lindqvist*<sup>49</sup>) deutet diese Erscheinung durch eine Einfachbindung, die keinen s-Charakter, sondern lediglich p-Charakter besitzt.

Mit dem Strukturvorschlag (Abb. 3) steht das chemische Verhalten der Verbindung so gut im Einklang, daß die Formeln XXVI auf Grund des chemischen Verhaltens bereits zu einer Zeit gefordert wurden<sup>50</sup>), in der man auf Grund unvollständiger Strukturanalysen noch einen anderen Bau, als er in Abb. 3 dargestellt ist, für wahrscheinlich hielt<sup>51</sup>).

Der Käfig des  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Moleküls läßt sich leicht öffnen. Dazu genügt schon, daß man  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Lewis-Säuren reagieren läßt. Solche Versuche sind zuerst von *Davis*<sup>52</sup>) sowie von *Wöbling*<sup>53</sup>) unternommen worden, die Metallhalogenide mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  reagieren ließen und z. B.  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{MoCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{WCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$  herstellten. Von dieser Gruppe von Verbindungen, die feste rote Stoffe bilden, ist die Struktur der Antimon-Verbindung untersucht worden<sup>54, 55</sup>). Abb. 4 zeigt den Bau von  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ . Wie man sieht, besitzt Antimon die Koordinationszahl 6 und ist von 5 Cl-Atomen und einem N-Atom, das einem  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Ringsystem angehört, umgeben. Der  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Rest bildet nicht mehr einen Käfig, sondern ist zu einer Wanne aufgebogen. In dieser Wanne formen die S-Atome fast ein Quadrat, während die Stickstoff-Atome die Ecken eines Bisphenoids besetzen. Eine Beziehung zwischen den „Diagonal-Schwefelatomen“, wie sie im  $\text{S}_4\text{N}_4$  besteht, fehlt. Die nicht über ein N-Atom verbundenen S-Atome haben einen Abstand von mehr als 4 Å. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die anderen „Addukte“ von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Metallhalogeniden eine analoge Struktur besitzen.

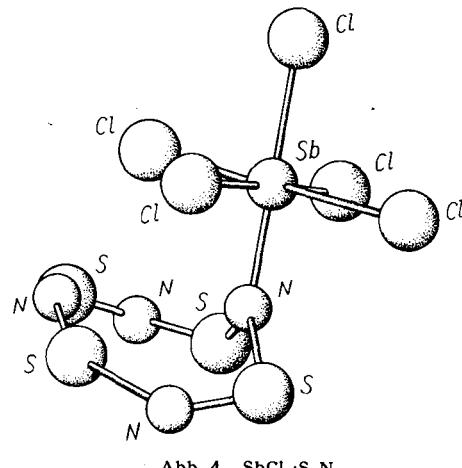


Abb. 4.  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$

Der Käfig des  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Moleküls läßt sich auch durch Hydrieren öffnen<sup>21</sup>). Es entsteht Verbindung  $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$  (V), d. h. ein achtgliedriges Ringsystem mit Kronenform (Abb. 2).

Eine in gewisser Weise analoge Umwandlung des  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Käfigs kann bei der Fluorierung eintreten<sup>56</sup>). Es entsteht festes, farbloses  $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ , das nach *Wiegers*<sup>57</sup>) ein gewelltes

<sup>49</sup>) I. Lindqvist, J. inorg. nucl. Chem. 6, 159 [1958].

<sup>50</sup>) M. Goehring, Chem. Ber. 80, 110 [1947].

<sup>51</sup>) F. M. Jaeger u. J. E. Zanstra, Proc. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam 34, 782 [1931].

<sup>52</sup>) O. C. M. Davis, J. chem. Soc. [London] 89, 1575 [1906].

<sup>53</sup>) H. Wöbling, Z. anorg. allg. Chem. 57, 281 [1908].

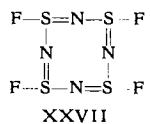
<sup>54</sup>) D. Neubauer, J. Weiss u. M. Becke-Goehring, Z. Naturforsch. 14b, 284 [1959]. Raumgruppe:  $\text{C}_{2h}^5-\text{P} 2_1/c$ .

<sup>55</sup>) D. Neubauer u. J. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 303, 28 [1960].

<sup>56</sup>) O. Glemser, H. Schröder u. H. Haeseler, ebenda 279, 28 [1955].

<sup>57</sup>) C. A. Wiegers u. Aafje Vos, Acta crystallogr. [Copenhagen] 14, 562 [1961]. Raumgruppe:  $\text{D}_{2d}^4-\text{P} \overline{4} 2_1/c$ .

achtgliedriges Ringsystem bildet. Erstaunlich ist, daß in diesem Stoff die Abstände zwischen S und N nicht gleich sind. Wenn dies richtig ist, würde das bedeuten, daß dem



Fp 153°C (Zers. ab 128°C)

Fluorid Formel XXVII zukommt (mit lokalisierten Doppelbindungen). Abb. 5 zeigt die ungewöhnliche Gestalt dieses Ringes.

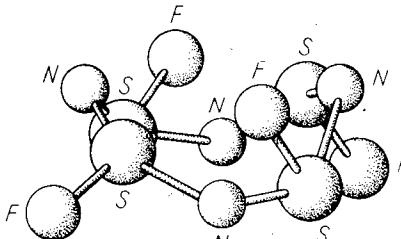


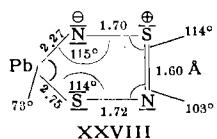
Abb. 5.  $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ , XXVII

Bei diesen Stoffen ist durch chemische Reaktion der Käfig des  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Moleküls geöffnet worden; aber ein achtgliedriges System ist erhalten geblieben. Man kann natürlich auch den Käfig unter völliger Zerstörung des Grundgerüstes öffnen. Hierher gehört z. B. die thermische Spaltung, die, wenn sie vorsichtig durchgeführt wird, zu  $\text{S}_2\text{N}_2$ <sup>58)</sup> führt, und unter robusteren Bedingungen die Elemente Schwefel und Stickstoff liefert.

#### Metall-thionitrosylate

Im folgenden sollen nur die Reaktionen von  $\text{S}_4\text{N}_4$  beschrieben werden, bei denen wahrscheinlich wieder Ringsysteme gebildet werden.

Neben den Reaktionen von Metallhalogeniden, die ausgesprochene Lewis-Säuren darstellen, mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  ist die Umsetzung mit  $\text{PbJ}_2$ <sup>59)</sup> am längsten bekannt. Aus  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{S}_4\text{N}_4$  bildet sich in verflüssigtem Ammoniak als Lösungsmittel glatt  $\text{Pb}(\text{NS})_2 \cdot \text{NH}_3$ . Die Struktur dieser Verbindung ist geklärt:  $\text{Pb}(\text{NS})_2$  besteht aus einem fünfgliedrigen heterocyclischen Ringsystem, das eben ist und durch Formel XXVIII wiedergegeben werden kann; nur die Lage des  $\text{NH}_3$ -Moleküls steht noch nicht sicher fest<sup>60)</sup>.



Ob andere Metallthionitrosylate, die auf analogem Wege entstehen, wie das Bleithionitrosylat XXVIII, eine ähnliche Struktur wie dieses haben, steht noch nicht sicher fest. Hierher gehören z. B. die Verbindungen  $[\text{Ti}(\text{NS})_3]_x$ ,  $[\text{Ti}_3(\text{NS})_8]_x$ ,  $[\text{Ag}(\text{NS})_2]_x$  und  $[\text{Cu}(\text{NS})_2]_x$ <sup>61)</sup>. Sehr wahrscheinlich liegen auch in diesen Verbindungen  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Gruppen vor, die an Metall gebunden sind.

Eine andere Gruppe von Verbindungen wurde entdeckt, als man  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  in einem indifferenten organischen Lösungsmittel reagieren ließ und das Reaktionsprodukt dann mit z. B. heißem Al-

<sup>58)</sup> M. Goehring u. D. Voigt, Z. anorg. allg. Chem. 285, 181 [1956]; Naturwissenschaften 40, 482 [1953].

<sup>59)</sup> O. Ruff u. E. Geisel, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1573 [1904].

<sup>60)</sup> J. Weiss u. D. Neubauer, Z. Naturforsch. 13b, 459 [1958]; sowie weitere Untersuchungen von J. Weiss, Heidelberg.

<sup>61)</sup> M. Goehring, J. Weiss u. G. Zirker, Z. anorg. allg. Chem. 278, 1 [1955].

kohol behandelte<sup>62)</sup>. Hier entstehen die Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{HS}_2\text{N}_2)_2]$  und  $[\text{Co}(\text{HS}_2\text{N}_2)_2]$ . Die gleichen Stoffe erhält man, wenn man  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{NiCl}_2$  oder  $\text{CoCl}_2$  in alkoholischer Lösung reagieren läßt, und analoge Verbindungen entstehen mit  $\text{PdCl}_2$  oder  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  in alkoholischer oder in Dimethylformamid-Lösung<sup>63)</sup>:  $[\text{Pd}(\text{HS}_2\text{N}_2)_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{HS}_2\text{N}_2)_2]$ . Auffällig ist an diesen Verbindungen, daß sie Wasserstoff enthalten, der physikalisch und chemisch einwandfrei nachgewiesen worden ist<sup>64)</sup>. Nur in einem Stoff, der aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{S}_4\text{N}_4$  entsteht<sup>65)</sup> und als  $[\text{Fe}(\text{HS}_2\text{N}_2)_2]$  formuliert werden kann, ist die Anwesenheit von H noch nicht ganz gesichert. Bemerkenswert ist weiter das magnetische Moment dieser Verbindungen<sup>66)</sup>.

Die Struktur der Platin-Verbindung ist aufgeklärt worden; sie kann durch Formel XXIX oder durch Abb. 6 wiedergegeben werden<sup>67)</sup>. Das Molekül ist eben; es handelt

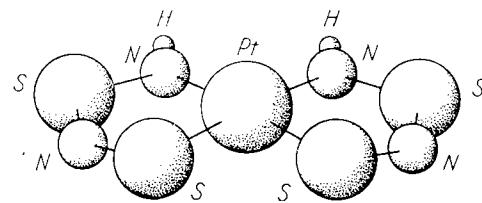
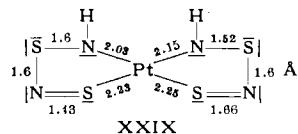


Abb. 6.  $[\text{Pt}(\text{HNSNS})_2]$ , XXIX

sich auffälligerweise um eine *cis*-Verbindung. Die H-Atome, die man bei der Röntgenstruktur-Untersuchung nicht erfaßt, sind, wie man aus dem Infrarot-Spektrum sieht<sup>68)</sup>, an N-Atome gebunden<sup>69)</sup>. Sie können durch Ag sowie durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen ersetzt werden<sup>70)</sup>.



Es ist recht wahrscheinlich, daß auch die anderen oben erwähnten Verbindungen des Nickels, Cobalts, Palladiums und Eisens der Platin-Verbindung analog gebaut sind. Durch die zahlreichen Mesomeriemöglichkeiten (XXIX gibt nur eine der Grenzformeln wieder) sind diese Stoffe stabilisiert. Es kann hier nur erwähnt werden, daß es auch Verbindungen gibt, in denen nur eine HNSNS-Gruppe als Ligand an ein Übergangsmetall gebunden ist, z. B.  $[\text{CuCl}_2(\text{HS}_2\text{N}_2)]$ <sup>71)</sup>, das diamagnetisch ist, oder das ebenfalls diamagnetische  $\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{HS}_2\text{N}_2)]$ <sup>72)</sup>.

#### Sechsgliedrige Schwefel-Stickstoff-Ringe

Bei den soeben besprochenen Reaktionen wird der Käfig des  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Moleküls zerstört, und es werden fünfgliedrige Ringsysteme gebildet, in denen nur noch die Hälfte der ursprünglich im  $\text{S}_4\text{N}_4$  enthaltenen S- und N-Atome vorhanden sind. Es ergibt sich die Frage, ob nicht bei sehr vorsichtiger Öffnung des  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Käfigs größere Bruchstücke des ursprünglichen Moleküls erhalten bleiben können. Hier bietet sich

<sup>62)</sup> M. Goehring u. A. Debo, ebenda 273, 319 [1953]; K. W. Daum, M. Goehring u. J. Weiss, ebenda 278, 260 [1955].

<sup>63)</sup> E. Fluck, M. Goehring u. J. Weiss, ebenda 287, 51 [1956].

<sup>64)</sup> T. S. Piper, Chem. and Ind. 37, 1101 [1957]; J. Weiss u. M. Becke-Goehring, Z. Naturforsch. 13b, 198 [1958].

<sup>65)</sup> M. Goehring u. K. W. Daum, Z. anorg. allg. Chem. 282, 83 [1955].

<sup>66)</sup> M. Goehring, K. W. Daum u. J. Weiss, Z. Naturforsch. 10b, 298 [1955].

<sup>67)</sup> I. Lindqvist u. J. Weiss, J. inorg. nucl. Chem. 6, 184 [1958].

<sup>68)</sup> T. S. Piper, J. Amer. chem. Soc. 80, 30 [1958].

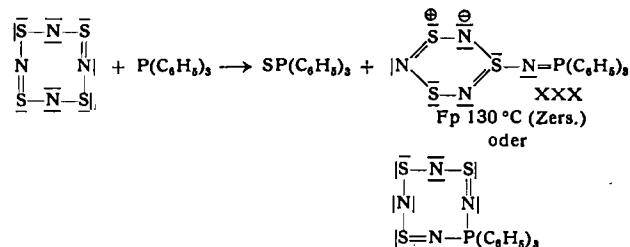
<sup>69)</sup> Nach I. Lindqvist u. R. Rosenstein, J. inorg. nucl. Chem. 7, 421 [1958], sitzen sie wahrscheinlich so, wie in Formel XXIX angegeben.

<sup>70)</sup> M. Ziegler, Diplomarbeit, Heidelberg 1961.

<sup>71)</sup> E. Fluck u. M. Goehring, Z. Naturforsch. 11b, 756 [1956].

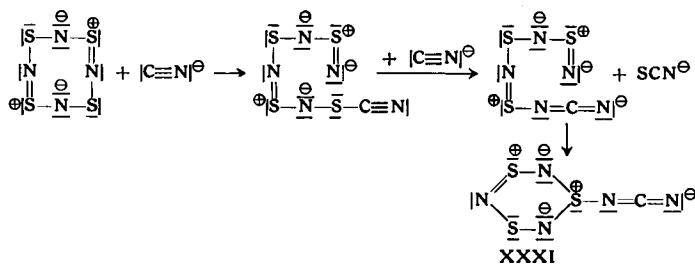
<sup>72)</sup> J. Weiss, ebenda 12b, 481 [1957].

die Umsetzung mit thiophilen Reagentien an, die schon für das achtgliedrige Ringsystem des elementaren Schwefels als erfolgreiche Ringöffnungsreaktion geschildert worden ist (S. 589). Hier ist vor allem die Reaktion mit  $\text{CN}^-$  und mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  interessant. Triphenylphosphin reagiert mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  in Dimethylformamid zu einer roten Verbindung und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$ . Die rote Verbindung läßt sich bequemer isolieren, wenn man an Stelle von Triphenylphosphin als thiophiles Reagens Triphenylphosphinmethylen verwendet. Man erhält dann neben  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$  und Trithio-formaldehyd festes rotes  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PN}_4\text{S}_3$ <sup>73</sup>). Legt man für die Reaktion das folgende Schema zugrunde:

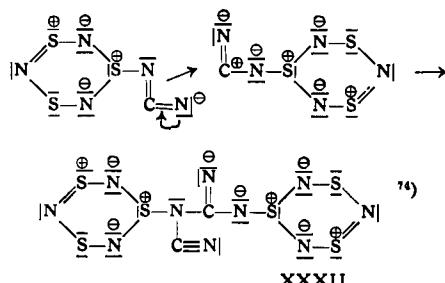


so sieht man, daß dem roten Stoff entweder ein sechsgliedriges oder (weniger wahrscheinlich) ein achtgliedriges Ringsystem oder auch eine offenkettige Struktur zukommen könnte.

Analog sind die Verhältnisse, wenn man den Ring mit Cyanid-Ion als thiophiles Reagens öffnet. Diese Umsetzung verläuft offenbar nach dem folgenden Schema<sup>73</sup>:



Die Reaktion bleibt aber nicht bei dem Produkt XXXI stehen, sondern dieses dimerisiert sich, wie das für ein Derivat des Cyanamids,  $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ , auch zu erwarten ist:



Das Kaliumsalz des Ions XXXII kristallisiert mit 2 Mol KSCN, und in Form dieses Mischsalzes ist es verhältnismäßig beständig. Durch Wasser wird die Verbindung rasch hydrolysiert.

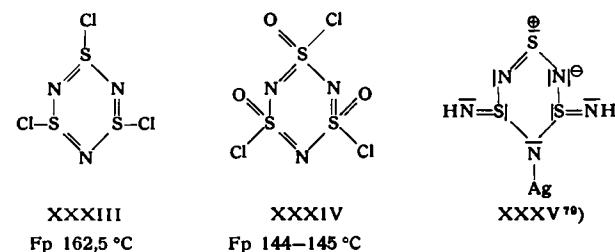
Das in diesen Stoffen vermutete sechsgliedrige Ringsystem mit drei S-Atomen und drei N-Atomen im Ring entsteht mit Sicherheit bei der Chlorierung von  $\text{S}_4\text{N}_4$ <sup>75</sup>).

<sup>73</sup>) E. Fluck, M. Becke-Goehring u. G. Dehoust, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>74</sup>) Ob wirklich sechsgliedrige Ringe in XXXII oder XXX vorliegen oder ob offene Ketten vorhanden sind, wird eine Strukturbestimmung an XXX ergeben. Ketten erschelen unwahrscheinlicher, weil nicht einzusehen ist, warum sich in diesem Falle nicht ein weiteres  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  oder  $\text{CN}^-$  anlagern sollte. Mit einem achtgliedrigen Ringsystem dagegen läßt sich das Reaktionsprodukt zwischen Cyanid und  $\text{S}_4\text{N}_4$  nicht formulieren.

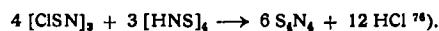
<sup>75</sup>) W. Muthmann u. E. Seitter, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 627 [1897]; A. Meuwsen, ebenda 64, 2311 [1931].

(XXXIII). In  $[\text{CISN}]_3$  bilden nach Wiegers<sup>76</sup>) die S- und N-Atome ein ebenes sechsgliedriges Ringsystem; die drei Cl-Atome liegen in einer Ebene oberhalb der Ringebene.



Durch Oxydation mit  $\text{SO}_3$  läßt sich dieses Thiazylchlorid (XXXIII) in Sulfanurchlorid (XXXIV) überführen<sup>76</sup>.

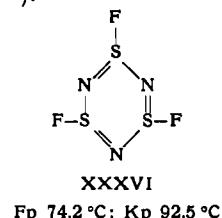
Die sechsgliedrigen Ringsysteme lassen sich sehr leicht öffnen. In dieser Hinsicht erscheint es bemerkenswert, daß sich z. B. das sechsgliedrige Ringsystem XXXIII durch Umsetzen mit dem achtgliedrigen Ringsystem  $[\text{HNS}]_4$  glatt in das achtgliedrige Käfigsystem  $\text{S}_4\text{N}_4$  überführen läßt:



Gerade diese Reaktion zeigt, daß Ringöffnungen und Ringschluß bei diesen Systemen leicht durchführbar sind.

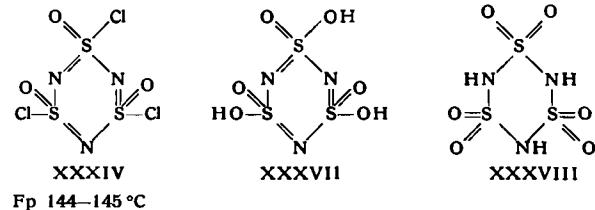
Ebenso läßt sich XXXIII durch Angriff von nucleophilen Reagentien leicht aufspalten. So ist Thiazylchlorid z. B. sehr empfindlich gegen Hydrolyse, die den Ring vollkommen zerstört<sup>77</sup>). Die Ammonolyse liefert ein wenig beständiges Amid  $[\text{H}_2\text{N}-\text{SN}]_3$ , das mit Kaliumamid  $\text{K}_2[\text{N}_2\text{S}]$  und mit Quecksilber(II)-jodid  $\text{HgN}_2\text{S}-\text{NH}_3$  ergibt<sup>78</sup>). In diesen Metallderivaten ist das sechsgliedrige Ringsystem sicher ebenfalls nicht mehr erhalten. Nur wenn man das frisch bereitete Amid mit wäßrigem Ammoniak aufnimmt und rasch mit Silbernitrat fällt, so kann man ein sehr explosives gelbes Silbersalz isolieren, dessen analytische Zusammensetzung auf Formel XXXV, in der das sechsgliedrige Ringsystem des Thiazylchlorids noch enthalten ist, hindeutet<sup>78</sup>).

Aus  $[\text{CISN}]_3$  entsteht mit  $\text{AgF}_2$  leicht das entsprechende Fluorid (XXXVI)<sup>80</sup>.



Fp 74,2 °C; Kp 92,5 °C

Gegen Hydrolyse und Angriff nucleophiler Reagentien beständiger als diese Derivate des Schwefels mit der Oxydationszahl +4 ist Sulfanurchlorid (XXXIV), das auf verschiedenen Wegen zugänglich ist. Außer durch Oxydation



<sup>76</sup>) M. Goehring u. H. Matz, Z. Naturforsch. 9b, 567 [1954].

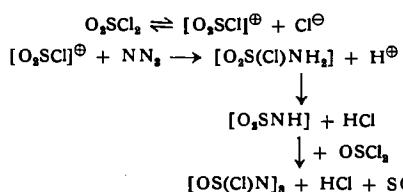
<sup>77</sup>) Vgl. A. Meuwsen, Silicium, Schwefel, Phosphate: Colloquium der Sektion f. Anorganische Chemie der IUPAC, Münster (Westf.), 2.-6. Sept. 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1955, sowie die etwas andersartigen Ergebnisse von H. Schröder u. O. Glemser<sup>80</sup>).

<sup>78</sup>) H. Matz, Dissertation, Heidelberg 1954; M. Becke-Goehring in: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Bd. 2, S. 175, Academic Press, Inc., New York 1960. Vgl. a. W. Berg, M. Goehring u. H. Matz, Z. anorg. allg. Chem. 283, 13 [1956].

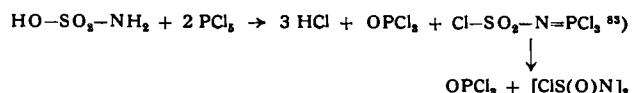
<sup>79</sup>) Eine Delokalisierung der Doppelbindungen ist wahrscheinlich.

<sup>80</sup>) H. Schröder u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 [1959].

von Thiazylchlorid kann man auch von Sulfurylchlorid oder von Amidosulfonsäure ausgehend zu Sulfanurchlorid gelangen. Sulfurylchlorid und  $\text{NH}_3$  liefern bei Gegenwart von  $\text{OSCl}_2$  in geringer Ausbeute XXXIV<sup>81</sup>):



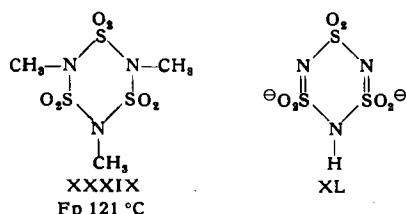
Amidosulfonsäure kann mit  $\text{PCl}_5$  umgesetzt werden, und das Reaktionsprodukt gibt bei der thermischen Zersetzung neben  $\text{OPCl}_3$  ebenfalls Sulfanurchlorid<sup>82</sup>):



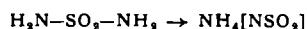
Bei der letzteren Reaktion gelang sogar die Herstellung von zwei isomeren Sulfanurchloriden<sup>82</sup>), dem  $\alpha$ -Sulfanurchlorid, das bei 144–145 °C schmilzt, und dem  $\beta$ -Isomeren mit einem Schmelzpunkt von 42–43 °C.

Sulfanurchlorid (XXXIV) ist das Säurechlorid der Sulfanursäure (XXXVII), die bisher noch nicht in Substanz hergestellt worden ist<sup>81</sup>).

Die Existenz von Sulfanursäure ist schon frühzeitig vermutet worden<sup>84</sup>) — allerdings wohl mehr aus theoretischen Gründen als Isomeres zu Sulfimid (XXXVIII). Trimeseres Sulfimid ist ebenso wenig wie Sulfanursäure bisher in freier



Form isoliert worden. Aber seine Salze entstehen sowohl bei der Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak<sup>85</sup>) wie auch bei der Umlagerung, die Sulfamid beim Erhitzen auf 180–200 °C erleidet<sup>86</sup>):



Aus der Lösung dieses so erhaltenen Ammoniumsalzes kann man ein Trisilbersalz  $\text{Ag}_3[\text{NSO}_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ausfällen<sup>87</sup>), das sich leicht entwässern lässt und mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in die Trimethyl-Verbindung (XXXIX) übergeführt werden kann<sup>85</sup>). In wässriger Lösung ist Trisulfimid eine starke Säure, zwei der Protonen dissoziieren leicht ab; das Anion XL ist nur wenig dissoziert<sup>86</sup>). Das Dipyridiniumsalz dieses Anions kann in besonders guter Ausbeute aus Amidosulfonsäurechlorid und Pyridin hergestellt werden<sup>42, 46</sup>):



Nach einem vorläufigen Strukturvorschlag auf Grund der am Silbersalz erhaltenen Ergebnisse ist das sechsgliedrige Ringsystem, das dem Trisulfimid zugrunde liegt, eben<sup>87</sup>).

<sup>81</sup>) M. Goehring, J. Heinke, H. Matz u. G. Roos, ebenda 273, 200 [1953].

<sup>82</sup>) A. V. Kirsanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1950, 426; J. allg. Chem. [russ.] 22, 88 [1952].

<sup>83</sup>) Analoge Reaktionen von  $\text{PCl}_5$  sind von A. V. Kirsanov u. Mitarb. in großer Zahl beobachtet worden. Zum Ablauf dieser Kirsanov-Reaktion vgl. z. B. M. Becke-Goehring, Th. Mann u. H. D. Euler, Chem. Ber. 94, 193 [1961].

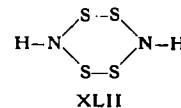
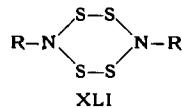
<sup>84</sup>) A. Hantzsch u. B. C. Stuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1022 [1905].

<sup>85</sup>) A. Hantzsch u. A. Holl, ebenda 34, 3430 [1901].

<sup>86</sup>) G. Heinze u. A. Meuwissen, Z. anorg. allg. Chem. 275, 49 [1954].

<sup>87</sup>) Vgl. die Röntgenstrukturuntersuchung von K. Fischer u. K. R. Andress, ebenda 281, 169 [1955].

Neben dem sechsgliedrigen Ringsystem, in dem 3 N-Atome und 3 S-Atome enthalten sind, können mit Sicherheit Ringverbindungen mit 4 S-Atomen und 2 N-Atomen im Ring erhalten werden. Verbindungen vom Typ XLII entstehen in guter Ausbeute, wenn man  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  mit primären

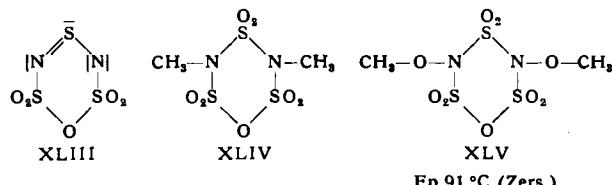


$\text{R} = \text{C}_3\text{H}_5$  (Fp 35 °C)  
 $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$  (Fp 58 °C)  
 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$  (Fp 128,5 °C)  
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (Fp 136 °C)  
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  (Fp 104 °C)

Aminen bei hoher Verdünnung in einem indifferenten organischen Lösungsmittel umsetzt<sup>88</sup>). Den Grundkörper XLII dieser Verbindungen meint H. Garcia-Fernandez<sup>89</sup>) erhalten zu haben, wenn er  $\text{S}_4\text{N}_2$  mit  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  in Äther reduziert. XLII wird als ölige, bei +10 °C pastöse Substanz beschrieben, die sich bei etwa 0 °C verfestigt.

### Sechsgliedrige Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Ringe

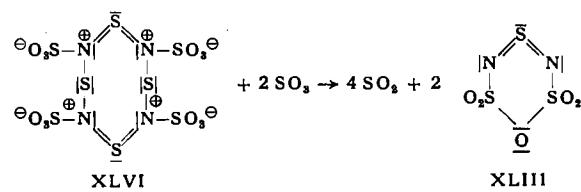
Eine weitere Gruppe von sechsgliedrigen Ringsystemen enthält Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff im Ring. Hierher gehören z. B. die Verbindungen XLIII, XLIV und XLV.



Fp 91 °C (Zers.)

Alle drei Verbindungen sind substituierte cyclische Amide der Dischwefelsäure, und man erhält sie dementsprechend durch Reaktionen mit Schwefeltrioxyd.

XLIII kann aus  $\text{S}_4\text{N}_4$  (Abb. 3) erhalten werden.  $\text{S}_4\text{N}_4$  kann 2 oder 4 Mol  $\text{SO}_3$  addieren<sup>90</sup>). Durch Einwirkung von überschüssigem  $\text{SO}_3$  wird XLVI oxydativ gespalten, und es entsteht das gut kristallisierte, sublimierbare  $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_5$  (XLVII)<sup>91</sup>.



Ein anderer Weg zu der Verbindung XLIII besteht darin, daß man zunächst  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Thionylchlorid unter Zusatz von  $\text{SO}_3$  spaltet. Dabei entsteht  $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$ <sup>92</sup>), das man auch aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{OSCl}_2$  bei höherer Temperatur leicht herstellen kann<sup>93</sup>). Für dieses  $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$  wurde zunächst ebenfalls eine ringförmige Struktur vorgeschlagen. Aber eine Röntgenstrukturuntersuchung ergibt, daß dieses Molekül kettenförmig (XLVII) gebaut ist<sup>94</sup>). Durch Einwirkung

<sup>88</sup>) M. Becke-Goehring u. H. Jenne, Chem. Ber. 92, 1149 [1959].

<sup>89</sup>) H. Garcia-Fernandez, Bull. Soc. chim. France [5] 1959, 761.

<sup>90</sup>) M. Goehring, H. Hohenschutz u. R. Appel, Z. Naturforsch. 9b, 678 [1954].

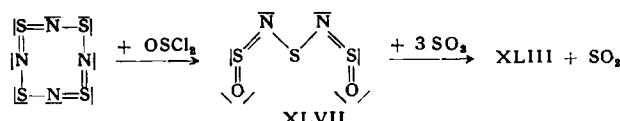
<sup>91</sup>) M. Goehring, H. Hohenschutz u. J. Ebert, Z. anorg. allg. Chem. 276, 47 [1954].

<sup>92</sup>) M. Goehring u. J. Heinke, ebenda 272, 297 [1953]; 278, 53 [1955].

<sup>93</sup>) W. Jolly u. M. Becke-Goehring, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

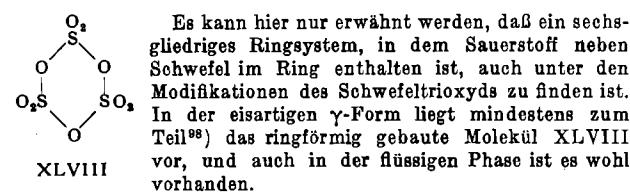
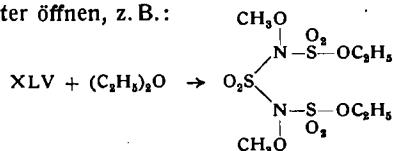
<sup>94</sup>) J. Weiss, Habilitationsschrift, Heidelberg 1961; Z. Naturforsch., im Druck. Die Bindungsabstände stehen im Einklang mit Formel XLVII ( $\text{S}-\text{N} = 1,69 \text{ \AA}$ ;  $\text{S}=\text{N} = 1,58 \text{ \AA}$ ;  $\text{S}=\text{O} = 1,27 \text{ \AA}$ ).

von  $\text{SO}_3$  auf diese Kette wird der Schwefel der Oxydationszahl +4 zu Schwefel der Oxydationszahl +6 oxydiert und das ringförmige Anhydrid gebildet<sup>91)</sup>.



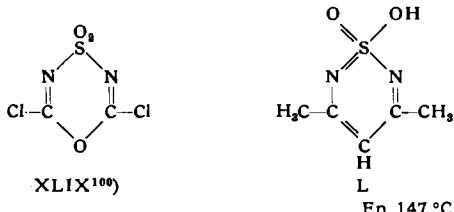
Verbindung XLIV entsteht im Prinzip analog durch Umsetzen von Dimethylsulfamid,  $\text{O}_2\text{S}(\text{NHCH}_3)_2$ , mit Schwefeltrioxyd<sup>95)</sup>. Verbindung XLV wird aus  $\text{N},\text{N}'$ -Dimethoxy-sulfamid mit  $\text{SO}_3$  hergestellt<sup>96)</sup>.

Alle diese Verbindungen sind als Derivate der Dischwefelsäure natürlich empfindlich gegen Hydrolyse oder Aminolyse. Auch durch Umsetzen mit Äthern lassen sich die Ringe XLIII<sup>97)</sup> und XLV<sup>98)</sup> unter Bildung der entsprechenden Ester öffnen, z. B.:

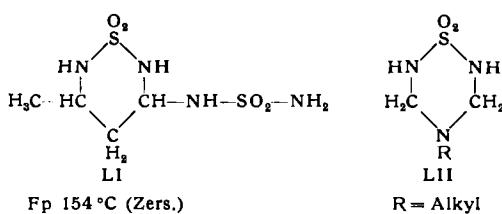


### Sechsgliedrige Schwefel-Stickstoff-Kohlenstoff-Ringe

Solche sechsgliedrigen heterocyclischen Systeme können neben Schwefel und Stickstoff oder Sauerstoff schließlich



auch Kohlenstoff enthalten. So ist z. B. als eines der Reaktionsprodukte von Chlorcyan mit Schwefeltrioxyd die Verbindung XLIX beschrieben worden<sup>99)</sup>. Es seien ferner erwähnt die sechsgliedrigen Ringsysteme L<sup>101</sup> und LI<sup>102</sup>, die man von Sulfurylamid,  $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ , ausgehend erhält, und die schon mehr dem Bereich der organischen Chemie angehören. Auch auf die substituierten Sulfontriazine (LII)<sup>103</sup> kann hier nur hingewiesen werden.



<sup>95)</sup> El H. Sadek, Dissertation, Heidelberg 1956. Vgl. zu dieser Verbindung auch R. Appel, G. Voigt u. El H. Sadek, Naturwissenschaften 43, 496 [1956].

<sup>96)</sup> M. Goehringer u. H. K. A. Zahn, Chem. Ber. 89, 179 [1956].

<sup>97)</sup> G. Dehoust, Dissertation, Heidelberg 1961.

<sup>98)</sup> H. Gerding, W. J. Nijveld u. G. J. Muller, Z. physik. Chem., Abt. B 35, 193 [1937]; Nature [London] 137, 1033 [1936]; vgl. auch P. Baumgarten, Angew. Chem. 55, 115 [1942].

<sup>99)</sup> R. Graf, DBP. 944 009 [1953] (Chem. Zbl. 1958, 2246).

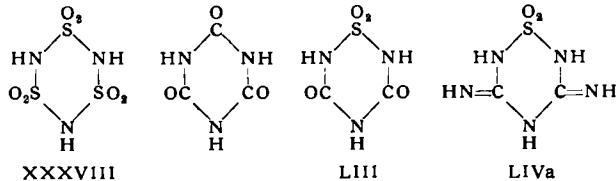
<sup>100)</sup> Die Cl-Atome lassen sich durch Aminogruppen ersetzen; vgl. R. Graf, DBP. 965 401 [1955] (Chem. Zbl. 1958, 8189).

<sup>101)</sup> E. F. Degering u. J. E. Wilson, J. org. Chemistry 17, 339 [1952].

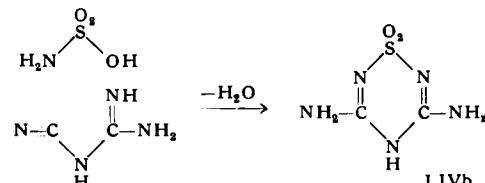
<sup>102)</sup> A. M. Paquin, Kunststoffe 37, 171 [1947].

<sup>103)</sup> A. M. Paquin, DBP. 831 248 [1943] (Chem. Zbl. 1952, 6616).

Ein völliges Analogon zu dem trimeren Sulfimid, d. h. zu Verbindung XXXVIII, stellt LIII dar. Dieser Stoff leitet sich formal vom Sulfimid dadurch ab, daß zwei  $\text{SO}_3$ -Gruppen durch CO-Gruppen ersetzt sind. Man erhält diesen Stoff durch Ammonolyse von Sulfuryldisocyanat<sup>104)</sup>,  $\text{O}_2\text{S}(\text{N}=\text{C}=\text{O})_2$ . Schon Hantzsch hat wiederholt darauf hingewiesen, daß eine formale Analogie zwischen Sulfimid und Cyanursäure besteht. Die Existenz der Verbindung LIII zeigt, daß sogar mehr als eine formale Analogie besteht, und daß ein ringförmiges Molekül beständig ist, das man als eine Mischung von Cyanursäure und Sulfimid auffassen kann.



Den Carbonyl-Sauerstoff kann man in solchen Verbindungen durch die isostere NH-Gruppe ersetzen. Dies würde von LIII aus formal zu der Verbindung LIV führen, die auch tatsächlich durch Kondensation von Amidosulfinsäure mit Dicyandiamid erhalten worden ist<sup>105)</sup>. Ob Formel LIVa oder Formel LIVb die richtigere ist, ließ sich bisher nicht entscheiden.



### Bindungsverhältnisse

Aus all den angeführten Beispielen sieht man, daß in der Schwefel-Chemie eine große Tendenz dazu herrscht, Moleküle aufzubauen, die sechsgliedrige oder achtgliedrige Ringsysteme bilden. Betrachtet man Reaktionsfähigkeit und Stabilität dieser Ringsysteme, so drängen sich viele Fragen auf, zu deren Beantwortung das experimentelle Material heute noch längst nicht ausreicht.

So erhebt sich z. B. die Frage, warum bei den homocyclischen Systemen  $\text{S}_8$  stabiler ist als  $\text{S}_6$ . Sutton<sup>106)</sup> meint, daß dies vielleicht mit der Abstoßung zwischen nicht an der Bindung beteiligten Elektronenpaaren, die benachbarten Atomen angehören, zusammenhängen könnte. Auch die Abstoßung der Elektronenpaare, die an solchen S-Atomen sitzen, die nur über ein zweites S-Atom miteinander verbunden sind, ist zu berücksichtigen. Die räumliche Anordnung scheint im Hinblick auf diesen Abstoßungseffekt in  $\text{S}_8$  günstiger zu sein als in  $\text{S}_6$ . Da Schwefel im Grundzustand die Elektronenverteilung  $s^2p^4$  besitzt, können im übrigen bei  $\text{S}_8$  und  $\text{S}_6$  2  $\sigma$ -Bindungen und zwei freie Elektronenpaare in den zur Verfügung stehenden Orbitalen untergebracht werden. Diese Moleküle lassen sich also ohne die Annahme von  $\pi$ -Bindungen deuten, an denen ja d-Orbitale beteiligt sein müßten<sup>107)</sup>.

<sup>104)</sup> R. Appel u. H. Gerber, Chem. Ber. 91, 1200 [1958].

<sup>105)</sup> H. A. Walter, USA-Patent 2449 520 (1942); C. A. 43, 903d [1949].

<sup>106)</sup> L. E. Sutton: Anorganische Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. 3: Molekülstruktur und chemische Bindung, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

<sup>107)</sup> Nur bei genügend polarem Charakter der Bindungspartner kann nach D. P. Craig, A. MacColl, L. E. Orgel, R. S. Nyholm u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1954, 332, damit gerechnet werden, daß die Größen der d-Orbitale durch Polarisation so verändert werden, daß eine Überlappung mit den p-Orbitalen des Bindungspartners möglich wird.

Es erhebt sich weiter die Frage, in welchen Ringsystemen man mit einer Stabilisierung durch Resonanz zu rechnen hat. Prinzipiell ist es denkbar, daß eine Anhebung der Elektronenverteilung des Schwefels nach  $s^2p^3d$  oder nach  $sp^4d$  erfolgt, und daß dann ein Orbital für eine  $\pi$ -Bindung zur Verfügung steht. Wenn eines der Ringglieder ein elektronegatives Element ist (z. B. Stickstoff), kann sich eine  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung ausbilden<sup>107)</sup>. Ob der Anteil an diesen  $\pi$ -Bindungen in Substanzen wie  $S_2NH$ ,  $S_6(NH)_2$  oder  $S_4(NH)_4$  freilich groß ist und ob diese Bindungen delokalisiert sind, müssen erst noch weitere Messungen zeigen. In den Verbindungen mit Schwefel der Oxydationszahl +4<sup>108)</sup>, z. B. in  $[CISN]_3$  (XXXIII), könnten das  $\sigma$ -Bindungsgerüst und ein freies Elektronenpaar in den verfügbaren s- und p-Orbitalen untergebracht werden; ein d-Orbital des Schwefels könnte für ein Molekülorbital zur Verfügung stehen. Das Molekülorbital sollte aus abwechselnd  $d_{\pi}$ - (S-Atom) und  $p_{\pi}$ -Atomorbitalen (N-Atom) aufgebaut sein. Hier könnte man also eine Stabilisierung durch delokalisierte  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen erwarten. Vielleicht gilt Analoges auch für  $S_4N_4$ . In den Metallkomplexen dagegen, die sich durch besonders große Stabilität auszeichnen, wie z. B. in  $Pt(HN_2S_2)_2$  (XXIX), kann man vielleicht sogar mit delokalisierten  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen rechnen. In den Verbindungen mit Schwefel der Oxydationszahl +6 schließlich könnte eine Anhebung der Elektronenverteilung am Schwefel nach  $sp^3d^2$  erfolgen. Das  $\sigma$ -Bindungsgerüst in z. B.  $[Cl(O)SN]_3$

<sup>108)</sup> D. P. Craig, Chem. Soc. [London], Spec. Publ. No. 12, 343 [1958].

(XXXIV) könnte mit den  $sp^3$ -Orbitalen aufgebaut sein. Ein d-Orbital sollte für eine lokalisierte  $\pi$ -Bindung zum O-Atom zur Verfügung stehen, und ein weiteres d-Orbital könnte dann für das Molekülorbital verwendet werden. Auch hier wäre also mit einer Stabilisierung durch Resonanz zu rechnen.

Nach den Überlegungen von Craig<sup>109)</sup> gilt die Hückelsche Regel, daß die Delokalisierungsenergie in den  $(4n+2)$ -gliedrigen Ringen größer ist als in den  $4n$ -gliedrigen Ringen, für die hier betrachteten Systeme nicht. Bei Systemen mit delokalisierten  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen wären vielmehr die achtgliedrigen Ringe bezüglich der Delokalisierungsenergie gegenüber den sechsgliedrigen Ringen bevorzugt. Daran ändert sich im Prinzip auch nichts, wenn man in diesen Ringen keine vollständige Delokalisierung annimmt, sondern fast unabhängige lokalisierte Dreizentrenbindungen für wahrscheinlicher hält<sup>109)</sup>. Wegen der Zahl und Form der d-Orbitale verhindert bei einer  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung eine Wellung des Ringsystems die Resonanzstabilisierung nicht.

Durch diese Überlegungen findet die Tatsache, daß stabile achtgliedrige Ringe neben sechsgliedrigen Ringen auftreten, ihre qualitative Deutung. Zur Klärung der Frage, wann im einzelnen sechsgliedrige Ringe oder achtgliedrige Ringe stabiler sind, reichen Theorie und Experimente noch nicht aus.

Eingegangen am 20. Juni 1961 [A 153]

<sup>109)</sup> M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken u. M. A. Whitehead, J. chem. Soc. [London] 1960, 2423.

## Zur Biochemie der K-Vitamine

Von Prof. Dr. C. MARTIUS

Laboratorium für Biochemie der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich

Viele natürlich vorkommende und synthetische Verbindungen zeigen antihämorrhagische Wirkung. Es sind vor allem Naphthalin-Derivate mit unsubstituierter 3-Stellung oder solche, die eben dort eine — meist aliphatische — Seitenkette tragen. Entscheidendes Intermediärprodukt des betr. Stoffwechsels ist sehr wahrscheinlich das Methyl-naphthochinon, die entscheidende Wirkform das Vitamin  $K_{2(30)}$ . Die K-Vitamine dürften neben ihrer auffälligen Wirkung an einem mehr oder weniger allen Zellen gemeinsamen Stoffwechselprozeß beteiligt sein, sehr wahrscheinlich an der Atmungskettenphosphorylierung.

Seit der Entdeckung des antihämorrhagischen Vitamines durch Dam im Jahre 1929 und der Aufklärung der Konstitution der natürlich vorkommenden Wirkstoffe aus Pflanzen (Vitamin  $K_1$ ; „Phyllochinon“) und aus Bakterien (Vitamin  $K_{2(30)}$ ,  $K_{2(35)}$ ) durch Dam, Doisy, Karrer u. a. hat dieses Vitamin seinen ihm zukommenden und der ein wenig begrenzten und speziellen Funktion bei der Synthese der gerinnungsfördernden Proteine angemessen erscheinenden Platz in den Lehrbüchern eingenommen<sup>1)</sup>. Eine Reihe wesentlicher Probleme, die mit diesem Vitamin und seiner Wirkung verknüpft sind, ist dabei bis heute offen geblieben, bzw. zum Teil in ihrer Bedeutung offenbar gar nicht erkannt worden. So ist das Studium der Frage, wie die K-Vitamine die Synthese der Gerinnungsproteine beeinflussen, über vage Hypothesen nie recht hinausgekommen. Dab überdies auch die Biochemie dieser Stoffe selbst, d. h. ihr Stoffwechsel, noch durchaus neuartige und wesentliche Aspekte bietet, hat sich erst in letzter Zeit herausgestellt. Es

ist vor allem die Frage nach der im Körper wirksamen Form des K-Vitamines, die sich aufdrängt. Antihämorrhagische Wirksamkeit findet sich nämlich bei sehr vielen natürlich vorkommenden und synthetischen Verbindungen, die in ihrer Struktur von den natürlichen Vitaminen z. T. recht weit abweichen. Eine Aufstellung aus dem Jahre 1950<sup>1b)</sup> zählt über 60 Stoffe mit antihämorrhagischer Wirkung auf. Auch wenn man hiervon Verbindungen streicht, bei welchen die für den Wirkungseintritt notwendige, vergleichsweise sehr hohe Dosierung den Verdacht aufkommen läßt, ob nicht geringe Mengen höher aktiver Verunreinigungen, die sich bei diesen häufig öligen Stoffen schwer nachweisen und abtrennen lassen, für die Wirkung verantwortlich zu machen sind, bleibt doch noch eine große Zahl sicher wirksamer Verbindungen übrig.

Sie lassen sich in zwei große Gruppen einteilen, nämlich in Naphthalin-Derivate mit unsubstituierter 3-Stellung und in solche, welche an dieser Stelle eine mehr oder weniger lange, meist aliphatische Seitenkette tragen. Die erste Gruppe wird angeführt von dem hochaktiven 2-Methyl-1,4-naphthochinon („Menadion“). In der Natur ist diese Substanz wie alle andern dieser Gruppe — einschließlich des als Artefakt erkannten, bei der Aufarbeitung von Tuberkelbazillen entstehenden Phtiocols — bisher noch

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellungen und Übersichtsreferate: a) H. Dam in „Vitamins and Hormones“, Bd. VI, Academic Press Inc. Publishers, New York 1948. b) Vogel-Knobloch: „Chemie und Technik der Vitamine“, Bd. I, Verlag F. Enke, Stuttgart 1950 (enthält die Literatur bis 1950 sehr vollständig). c) O. Isler u. O. Wiss in „Vitamins and Hormones“, Bd. XVII. d) O. Isler, Angew. Chem. 71, 7 [1959] (Chemie der K-Vitamine).