

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

75. JAHRGANG

NR. 15 · SEITE 697–740

7. AUGUST 1963

Neuere Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen [*]

VON PROF. DR. O. GLEMSER

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Darstellung, Eigenschaften und Struktur cyclischer und acyclischer Schwefel-Stickstoff-Halogenide werden mitgeteilt. Bei den cyclischen Verbindungen treten S–N-Ringe mit lokalisierten und delokalisierten π -Bindungen auf. In acyclischen Halogeniden werden S–N-Dreifachbindungen beobachtet. Organische Imidoschwefeldihalogenide sind mit aufgeführt.

Einleitung

Als Ergebnis vieler Untersuchungen, die vor mehr als hundert Jahren begannen, kennt man heute zahlreiche Schwefel-Stickstoff-Halogenide (Tabelle 1). Diese Verbindungen haben nicht nur bemerkenswerte chemische Eigenschaften, sie zeigen auch interessante Probleme der chemischen Bindung, da – ein einmaliger Fall in der rein anorganischen Chemie – Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen sowie lokalisierte und delokalisierte Doppelbindungen in Ringen auftreten. Ringe mit delokalisierten Doppelbindungen können als anorganische aromatische Verbindungen bezeichnet werden.

Tabelle 1. Anorganische Schwefel-Stickstoff-Halogenide
(Stand: Februar 1963).

Fluoride	Chloride	Bromide
$N_4S_4F_4$	—	$(NSBr)_x$
$N_3S_3F_3$	$N_3S_3Cl_3$	
S_4N_3F	S_4N_3Cl	S_4N_3Br
—	$Se_2N_2Cl_5$	—
NSF	NSCl	—
$S_3N_2F_2$	$S_3N_2Cl_2$	—
—	S_3N_2Cl	S_3N_2Br
—	—	$S_2N_3HBr_4$
NSF_3	S_3N_3Cl	—

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen – auch der Halogenide – dient häufig das orangegelbe Tetrachwefeltetranitrid

[*] Erweiterte Fassung eines Plenarvortrages, gehalten am 20. September 1961 auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Aachen.

S_4N_4 , das bei 178 °C unter Zersetzung schmilzt. Das S_4N_4 -Molekül ist ein achtgliedriger Ring (Abb. 1), wie aus der Elektronenbeugung [1] und der Röntgenstrukturanalyse [2] hervorgeht. Ein Strukturvorschlag, der

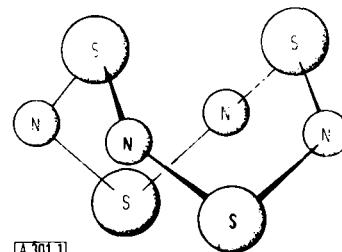


Abb. 1. Struktur des Tetraschwefel-tetranitrids S_4N_4 nach Clark [2].

N–N-Bindungen [3, 4] annimmt, konnte durch Messungen der Elektronenspinresonanz widerlegt werden [5]. Zwei Eigenschaften des S_4N_4 -Moleküls fallen auf: 1. Es gibt nur einen direkten S–N-Abstand von 1,63 Å, der zwischen dem Wert für eine S–N-Einfachbindung (1,74 Å) und dem für eine S–N-Doppelbindung (1,54 Å) liegt. 2. Der Abstand zwischen zwei Schwei-

[1] C. Lu. u. J. Donohue, J. Amer. chem. Soc. 66, 818 (1944).

[2] D. Clark, J. chem. Soc. (London) 1952, 1615; Raumgruppe $P\bar{2}_1/m$ ($a = 8,75$ Å; $b = 7,16$; $c = 8,65$ Å; $\beta = 87,5^\circ$; $Z = 4$).

[3] O. Hassel u. H. Viervoll, Tidsskr. Kjemi Bergves. Metallurgi 3, 7 (1943).

[4] E. R. Lippincott u. M. C. Tobin, J. chem. Physics 21, 1559 (1953).

[5] D. Chapman u. A. G. Massey, Trans. Faraday Soc. 58, 1291 (1962); D. Chapman, R. M. Golding, A. G. Massey u. J. T. Moelwyn-Hughes, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 377.

felatomen, die nicht über ein Stickstoffatom verbunden sind, ist mit 2,58 Å bedeutend kürzer als die Summe der van der Waalschen Radien (3,7 Å) und etwas länger als eine S–S-Einfachbindung (2,08 Å). Zwischen solchen Schwefelatomen muß also eine Wechselwirkung vorhanden sein, für die Lindquist [6, 7] eine p-Bindung annimmt.

Die Beziehung zwischen dem S–N-Abstand und dem Bindungsgrad (vgl. Tabelle 1) zeigt Abbildung 2. Danach entspricht dem S–N-Abstand 1,63 Å der Bindungsgrad 1,5 [7a]. Am plausibelsten wird dieser durch

Tabelle 2. Zusammenhang zwischen S–N-Abständen und S–N-Bindungsgrad (vgl. Abb. 2).

Verbindung	Bindungs-länge [Å]	Bindungs-grad	Lit.
NSF ₃	1,416	2,7 [*]	[7a, 20]
NSF	1,446	2,5 ₅	[7a, 20]
N ₄ S ₄ F ₄	1,54	2,0	[21]
α-N ₃ S ₃ O ₃ Cl ₃	1,564	1,9	[24]
N ₃ S ₃ Cl ₃	1,605	1,7	[24]
S ₄ N ₄	1,63	1,5 [*]	[7a]
N ₄ S ₄ F ₄	1,66	1,4	[21]
N ₄ S ₄ H ₄	1,67	1,4	[7b]
NH ₂ SO ₃ H	1,73	1,0 [*]	[7b]
	1,74	1,0 [*]	[7c]
SN ⁺	1,25	3,0 [*]	[7b]
SN	1,496	2,5 [*]	[7c]

[*] Diese Werte sind in Abb. 2 verwendet worden.

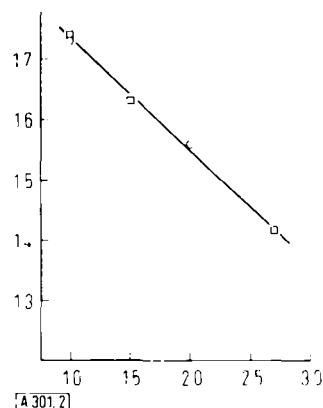


Abb. 2. Zusammenhang zwischen SN-Bindungslänge und SN-Bindungsgrad (vgl. Tabelle 2).
Ordinate: Bindungslänge [Å].
Abszisse: Bindungsgrad.

ein π -Elektronensystem erklärt, das durch p_{π} (Stickstoff)- d_{π} (Schwefel)-Überlappung zustande kommt. Für solche und ähnliche anorganische Ringsysteme (P–N- und S–N-Ringe) sind zwei Formulierungen als nüsse Näherungen für die Elektronenstrukturen denkbar. Nach Craig [8] kann man wegen des einheitlichen S–N-

[6] I. Lindquist, J. inorg. nucl. Chem. 6, 159 (1958).

[7a] W. H. Kirchoff, Dissertation, Harvard University, Cambridge Mass., 1962.

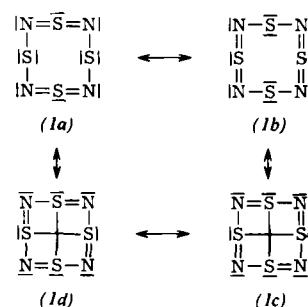
[7b] D. Chapman u. T. C. Waddington, Trans. Faraday Soc. 58, 1679 (1962). Die für die Bindungsgrade 2,5 und 3 mitgeteilten S–N-Abstände können nicht zur Auswertung herangezogen werden.

[7c] Nach V. Schomaker u. D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 63, 37 (1941).

[8] D. P. Craig, chem. Soc. (London) Spec. Publ. Nr. 12, 343 (1958); D. P. Craig u. N. L. Paddock, Nature (London) 181, 1052 (1958); D. P. Craig, J. chem. Soc. (London) 1959, 997.

Abstandes delokalisierte π -Bindungen wie im Benzol annehmen. Diese Vorstellung wird durch Messungen der Elektronenspinresonanz an Schwefelnitrid-Ionen [5] unterstützt. Die andere Deutung der Bindungsordnung im S₄N₄-Ring nach Dewar, Lucken und Whitehead [9] ist daher weniger wahrscheinlich. Diese Autoren stellen sich die π -Bindungen als nahezu separate Dreizentrenbindungen vor, die ein zentrales Stickstoffatom und zwei benachbarte Schwefelatome umfassen. In jeder dieser Dreizentren- π -Bindungen sind nur zwei Elektronen untergebracht.

Während bei einer p_{π} – p_{π} -Überlappung (Benzol) die Delokalisierungsenergie in nitebenen Ringen stark herabgesetzt wird, ist dies bei p_{π} – d_{π} -Überlappungen nach Craig [8] wegen der größeren Ausdehnung der d-Orbitale weniger der Fall. Das Hybrid am Schwefel dürfte nahezu ein p³d-Hybrid sein.



Die aus der Struktur des S₄N₄-Moleküls sich ergebende Gleichwertigkeit der Schwefelatome wurde von Faessler und Goehring [10] bestätigt. Im S₄N₄ hat Schwefel die mittlere Oxydationszahl +3, die wichtigsten mesomeren Strukturen zeigen die Formeln (1a) bis (1d) [11].

A. Cyclische Schwefel-Stickstoff-Halogenide

Was geschieht, wenn man Halogene auf S₄N₄ einwirken läßt? Schon Demarçay [12], der die meisten der heute bekannten Chloride und Bromide des S₄N₄ in Händen hatte, erhielt 1880 beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von S₄N₄ in Chloroform ein gelbes Chlorid der Zusammensetzung NSCl. Andreacci [13] sowie Muthmann und Seitter [14] formulierten das Chlorid als N₄S₄Cl₄. Auf Grund von Molmasse-Bestimmungen erkannte dann Meuwissen [15] die richtige Formel N₃S₃Cl₃. Bei der Einwirkung von Brom auf S₄N₄ in Schwefelkohlenstoff bildet sich ein bronzefarbenes Bromid

[9] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken u. M. A. Whitehead, J. chem. Soc. (London) 1960, 2423.

[10] A. Faessler u. M. Goehring, Naturwissenschaften 39, 169 (1952).

[11] Grenzstrukturen, die S-Atome mit positiver Restladung enthalten, können wegen des kurzen Abstandes der gegenüberliegenden S-Atome und der damit verbundenen Abstoßungsenergie keinen wesentlichen Anteil an der Gesamtwellenfunktion des Moleküls besitzen.

[12] E. Demarçay, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 91, 854 (1880).

[13] A. Andreacci, Z. anorg. allg. Chem. 14, 246 (1897).

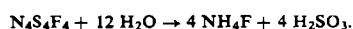
[14] W. Muthmann u. E. Seitter, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 627 (1897).

[15] A. Meuwissen, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2311 (1931).

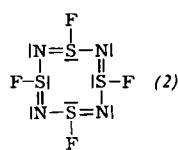
[16], von dem nur die Zusammensetzung NSBr, jedoch nicht die Molmasse bestimmt worden ist; wir formulieren die Verbindung daher als $(NSBr)_x$. Fluorierungsprodukte des Schwefelstickstoffs sind erst seit wenigen Jahren bekannt.

I. Tetrathiazyl-tetrafluorid $N_4S_4F_4$ [17]

Will man S_4N_4 fluorieren, so darf man nicht elementares Fluor auf die feste Verbindung leiten, da sich dabei unter Feuererscheinung Schwefelfluoride und Stickstoff bilden. Mit Stickstoff verdünntes Fluor führt ebenso wenig zum Ziel, wenn auch die Umsetzung wesentlich ruhiger verläuft. Die Fluorierung gelingt vielmehr durch Reaktion einer Suspension von S_4N_4 in Tetrachlorkohlenstoff mit Silberdifluorid. Aus der Lösung scheiden sich farblose Kristalle der Formel $N_4S_4F_4$ ab. ($F_p = 153^\circ C$, ab $128^\circ C$ Zers.; $d_4^{20} = 2,326$; Dipolmoment $\mu = 0$). $N_4S_4F_4$ ist in Tetrachlorkohlenstoff etwas löslich (3,44 g/l bei $20^\circ C$). In warmer verdünnter Natronlauge hydrolysiert die Verbindung quantitativ:



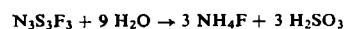
Aus diesem Verhalten entnehmen wir, daß der Schwefel im $N_4S_4F_4$ die mittlere Oxydationszahl +4 hat, daß das Fluor an den Schwefel gebunden ist, und daß der acht-



gliedrige Ring des Ausgangsmaterials bei der Fluorierung wahrscheinlich erhalten bleibt, in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Formel (2).

II. Trithiazyl-trifluorid $N_3S_3F_3$ [18]

Durch Einwirkung von Silberdifluorid auf in Tetrachlorkohlenstoff suspendiertes $N_3S_3Cl_3$ entstehen farblose Kristalle der Zusammensetzung $N_3S_3F_3$ ($F_p = 74,2^\circ C$). $N_3S_3F_3$ ist schon bei Raumtemperatur merklich flüchtig und löst sich gut in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. An trockener Luft ist es beständig, während Feuchtigkeit schnelle Zersetzung unter Schwarzfärbung bewirkt. Verdünnte Natronlauge hydrolysiert das Fluorid quantitativ:



Diese Reaktion gleicht der Hydrolyse des $N_3S_3Cl_3$. Im $N_3S_3F_3$ und im $N_3S_3Cl_3$ hat der Schwefel die mittlere Oxydationszahl +4; das Halogen ist an den Schwefel gebunden.

[16] A. Clever u. W. Muthmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 340 (1896).

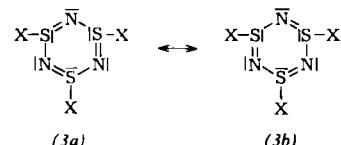
[17] O. Glemser, H. Schroeder u. H. Haeseler, Naturwissenschaften 42, 44 (1955); Z. anorg. allg. Chem. 279, 28 (1955).

[18] H. Schröder u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 (1959).

III. Trithiazyl-trichlorid $N_3S_3Cl_3$ [19]

Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von S_4N_4 in Tetrachlorkohlenstoff wird $N_3S_3Cl_3$ in Form gelber Nadeln ($F_p = 162,5^\circ C$) gewonnen. Dieses Chlorid ist weniger feuchtigkeitsempfindlich als das Fluorid. Es löst sich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Während bei der vorsichtigen Fluorierung von S_4N_4 zu $N_4S_4F_4$ der achtgliedrige Ring – so nehmen wir an – erhalten bleibt, führt die Chlorierung von S_4N_4 zu einer



Ringverengung. Für die beiden Trihalogenide dürften auf Grund der bis jetzt mitgeteilten experimentellen Ergebnisse die mesomeren Strukturen (3a) und (3b) die wichtigsten sein.

IV. Strukturuntersuchungen an $N_4S_4F_4$, $N_3S_3F_3$ und $N_3S_3Cl_3$

Über die Struktur von $N_4S_4F_4$, $N_3S_3F_3$ und $N_3S_3Cl_3$ liegen sichere Informationen vor, welche die aus den chemischen Reaktionen gezogenen Schlüsse bestätigen, aber insofern einschränken, als die Fluoride nicht mesomer sind.

Eine erste Auskunft über die Struktur von $N_4S_4F_4$ und $N_3S_3F_3$ gibt die Messung der kernmagnetischen Resonanz des Fluors [20]. Die Spektren beider Verbindungen zeigen nur ein Resonanzsignal, woraus folgt, daß alle Fluoratome in strukturell gleichwertigen Positionen stehen, die Moleküle also symmetrisch gebaut sind. Aus der Lage der Absorptionen in der Nähe der SF_6 -Absorption folgt ferner, daß im $N_4S_4F_4$ und im $N_3S_3F_3$ die Fluoratome an den Schwefel gebunden sind. Schließlich weichen die Absorptionen des Fluors in beiden Verbindungen nur wenig voneinander ab; die Elektronenverteilung am Fluor ist also in beiden Fällen ähnlich.

Die Struktur des $N_4S_4F_4$ haben Wiegers und Vos [21] aufgeklärt [22]. Das Molekül besteht aus einem gewellten achtgliedrigen Ring, dessen Form gegenüber der des S_4N_4 stark verändert ist (Abb. 3a und 3b, s. S. 700).

Die Fluoratome sind den Schwefelatomen so zugeordnet, daß ein kompaktes Molekül entsteht [23]. Zwei verschiedene S-N-Abstände von 1,66 Å und 1,54 Å – er-

[19] A. Meuwsen, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2311 (1931); H. Schröder u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 (1959).

[20] H. Richert u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 307, 328 (1961).

[21] G. A. Wiegers u. A. Vos, Acta crystallogr. 14, 562 (1961); 16, 152 (1963).

[22] Vergleiche auch die vorläufige Röntgenanalyse von $N_4S_4F_4$ bei O. Glemser, H. Schröder u. H. Haeseler [17].

[23] $N_4S_4F_4$ kristallisiert tetragonal $a = 9,193 \text{ \AA}$; $c = 4,299 \text{ \AA}$; Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$; $Z = 2$; Winkel $S-N-S = 123,9^\circ$; S-F-Abstand = 1,602 Å; Winkel $N-S-N = 111,7^\circ$; Winkel $F-S-N = 91,5^\circ$; Winkel $F-S-N = 106,2^\circ$.

sterer entspricht dem Bindungsgrad 1,4, letzterer einer S–N-Doppelbindung (vgl. Tabelle 2) – machen deutlich, daß im $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ lokalisierte Doppelbindungen vorhanden sein müssen, eine Delokalisierung der Bindungen wie im S_4N_4 demnach nicht oder nur in geringem Umfang auftritt.

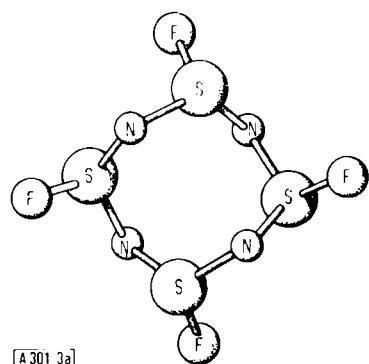


Abb. 3a. Struktur des Tetrathiazyl-tetrafluorids $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ nach Wiegers und Vos [21]. Der $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ -Ring ist längs [001] projiziert.

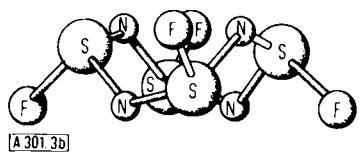


Abb. 3b. Struktur des Tetrathiazyl-tetrafluorids $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ nach Wiegers und Vos [21]. Der $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ -Ring ist längs [010] projiziert.

Im Gegensatz zum $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ besitzt das $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ -Molekül nur einen direkten S–N-Abstand von 1,605 Å [24, 25] (vgl. Tabelle 2), der auf eine Delokalisierung der π -Bindungen und somit auf einen anorganischen aromatischen Ring hinweist. Der sechsgliedrige Ring des Moleküls ist sesselförmig; die Stickstoffatome weichen im Mittel um 0,18 Å von einer durch die S-Atome gelegten Ebene ab, die Chloratome befinden sich in axialen Positionen (Abb. 4).

Welcher Art ist die Bindung im $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$? Die Messung der kernmagnetischen Resonanz ergab, daß alle Fluoratome gleichwertig sind. Dies ist aber nur möglich, wenn

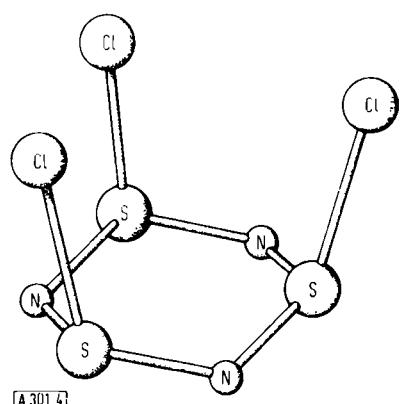
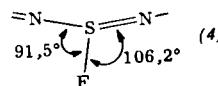


Abb. 4. Struktur des Trithiazyl-trichlorids $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ nach Wiegers und Vos [24].

[24] G. A. Wiegers u. A. Vos, Proc. Roy. Soc. (London) 1962, 387.
[25] Raumgruppe P_{2_1}/m oder P_{2_1} ; $a = 5,49$ Å; $b = 11,14$ Å; $c = 6,05$ Å; $\beta = 98,4^\circ$; $Z = 2$; Winkel $\text{N}=\text{S}=\text{N} = 113,4^\circ$; Winkel $\text{S}=\text{N}=\text{S} = 123,8^\circ$; Winkel $\text{N}=\text{S}=\text{Cl} = 113,8^\circ$; $\text{S}-\text{Cl}$ -Abstand = 2,150 und 2,084 Å.

sich alle Fluoratome – wie die Chloratome im $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ – in axialer Lage auf einer Seite des Ringes befinden. Außerdem scheint der Schluß berechtigt, daß das $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ wie das $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ fixierte Doppelbindungen enthält, da nach der kernmagnetischen Resonanzabsorption die Elektronenverteilung am Fluor in beiden Verbindungen sehr ähnlich ist.

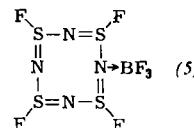
Warum treten nun bei den Fluoriden lokalisierte, beim Chlorid dagegen delokalisierte π -Bindungen auf? Betrachten wir ein am Schwefel sitzendes Fluoratom. Dieses polarisiert den Schwefel durch Abzug einer gewissen Elektronendichte soweit, daß eine im Vergleich zum S_4N_4 schwächere Abstoßung der einsamen Elektronenpaare am S und am N die Folge ist. Dadurch kann sich der Bindungsabstand verkürzen und die Tendenz zur Bildung einer Doppelbindung wird bestimmt. Man kann sich überlegen, daß ein kurzer und ein langer S–N-Abstand manchmal günstiger ist als zwei gleichlange, mäßig verkürzte Abstände, wie sie bei delokalisierten Bindungen auftreten. Der anziehende Anteil der Bindungsenergie wächst nämlich exponentiell mit abnehmendem Abstand, so daß der Gewinn an Doppelbindungsenergie bei ungleichen Abständen die Delokalisierungsenergie bei gleichen Abständen übertreffen kann. Der Effekt wird verstärkt durch die Stellung des Fluors, das einen möglichst stumpfen $\text{N}=\text{S}=\text{F}$ -Winkel zu bilden bestrebt ist (4), was auch aus der Struktur des $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ (Abb. 3a und 3b) hervorgeht.



Die gleichen Überlegungen müssen für das $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ gelten. Chlor kann im $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ den Schwefel nicht so stark polarisieren wie Fluor, um der lokalisierten Doppelbindung das Übergewicht zu geben. Die S–N-Abstände müssen daher größer bleiben, d. h. die symmetrische Stellung von Chlor und der Gewinn an Delokalisierungsenergie sind vorteilhafter.

V. Chemische Reaktionen des $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$, $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ und $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$

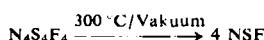
$\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ kann als Lewis-Base wirken und die Lewis-Säure BF_3 anlagern. Aus gasförmigem BF_3 und festem farblosem $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ entsteht grünes $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4 \cdot \text{BF}_3$ [26], für das die Strukturformel (5) vorgeschlagen wurde.



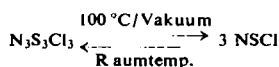
Im trockenen Stickstoffstrom bei Raumtemperatur zersetzt sich die Substanz nach einigen Stunden.

Bei der thermischen Zersetzung [27] von $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ bildet sich gasförmiges, farbloses, unbeständiges NSF .

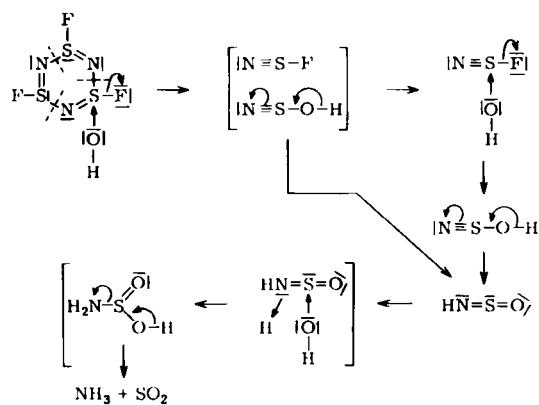
[26] O. Glemser u. H. Lüdemann, Angew. Chem. 70, 190 (1958).
[27] O. Glemser u. H. Perl, unveröffentlicht.



Beim Erhitzen von $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ bildet sich gasförmiges, blaßgelbes, unbeständiges NSCl [28], das leicht wieder zu $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ polymerisiert.



Um Einblick in den Ablauf der Hydrolyse des $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ zu gewinnen, wurde die Verbindung mit wenig Wasser in einer Glasapparatur zersetzt. Es traten die gasförmigen Verbindungen NSF, Thionylimid HNSO, SO_2 , SOF_2 , SiF_4 und NH_3 auf, deren Bildung nach Schema 1 verständlich wird. [27]



Schema 1. Hydrolyse des Trithiazyl-trifluorids $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$

Die Hydrolyse kann als nucleophiler Angriff des OH^- am Schwefel gedeutet werden. Der Ring wird gesprengt, und dabei bilden sich die beiden Bruchstücke NSF und HNSO. Letzteres kann auch durch weitere Hydrolyse des NSF entstehen, was später noch gezeigt wird. Aus HNSO erhält man schließlich SO_2 und NH_3 , während das Auftreten von SOF_2 vielleicht durch eine Nebenreaktion von NSF mit HF und anschließende Hydrolyse zu erklären ist.

Zur Stützung dieser Vorstellung von der Hydrolyse ließ man andere nucleophile Agentien auf das leichter zu handhabende $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ einwirken [27]. Mit Kaliumcyanid entstanden, wie erwartet [29], SCN^- -Ionen, mit Sulfit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Ionen [29a].

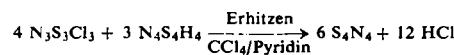
$\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ reagiert mit Tetraschwefel-tetraimid $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$ beim Erhitzen in Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Pyridin zu S_4N_4 , d. h. es wird reduziert [30]:

[28] O. Glemser u. H. Perl, Naturwissenschaften 48, 620 (1961).

[29] D. A. Skoog u. J. K. Barlett, Analytic. Chem. 27, 369 (1955); E. Fluck, M. Becke-Goehring u. R. Dehoust, Z. anorg. allg. Chem. 312, 60 (1961).

[29a] A. Meuwissen (Silicium, Schwefel, Phosphate; Colloquium Sekt. Anorg. Chemie der IUPAC Münster (Westf.) 1954; Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. 1955) erhielt bei vorsichtiger Hydrolyse des $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ wechselnde Mengen (65–90%) Sulfit und (35–18%) Thiosulfat, während Schröder und Glemser [18] bei rascher Hydrolyse nur Sulfit beobachteten. Diese unterschiedlichen Befunde sind nun zwangsläufig zu deuten. Bei vorsichtiger Hydrolyse entsteht zuerst Sulfit und dann durch Reaktion des Sulfits mit $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ Thiosulfat. Bei schneller Hydrolyse kommt letztere Umsetzung nicht zum Zuge.

[30] M. Goehring u. H. Malz, Z. Naturforsch. 9b, 567 (1954).

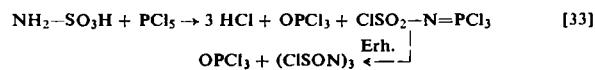


Auf Grund der Spaltung von $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ in 3 NSCl kann man sich die Reaktion als Umsetzung zwischen NSCl und hypothetischem HNS vorstellen. Heptaschwefelimid S_7NH verhält sich wie Tetraschwefel-tetraimid $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$. Arbeitet man ohne Pyridin, das zum Absingen des gebildeten HCl dient, so entsteht ein braunrotes Addukt $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 4 \text{ HCl}$ [31], das mit Spuren von Wasser zu $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ reagiert:



VI. Sulfanurchlorid $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$

$\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ kann aus $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ durch Oxydation mit SO_3 über Anlagerungsprodukte erhalten werden [30]. Die Verbindung wurde erstmalig von Kirsanow [32] dargestellt: er zersetzte das bei der Reaktion von Amidosulfinsäure mit PCl_5 entstandene Produkt thermisch und konnte zwei isomere farblose Verbindungen, α - $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ ($\text{Fp} = 144$ – 145°C) und β - $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ ($\text{Fp} = 42$ – 43°C), isolieren:



Die Struktur von α - $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ ist nach Wiegers und Vos [24] der des $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ eng verwandt [34, 34a]. Auch das $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ -Molekül bildet einen sesselförmigen Ring; die Stickstoffatome weichen im Mittel um $0,25 \text{ \AA}$ von einer durch die S-Atome gelegten Ebene ab. Der Ring des Sulfanurchlorids hat wiederum nur einen di-

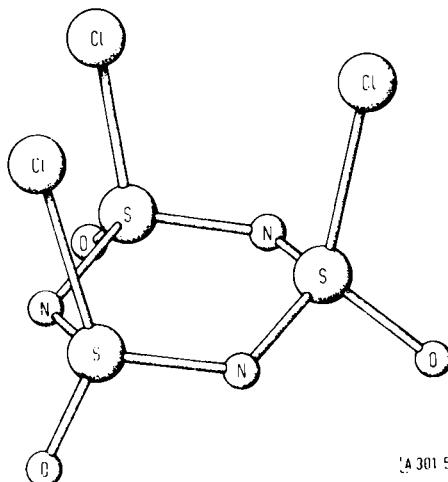


Abb. 5. Struktur des Sulfanurchlorids $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ nach Wiegers und Vos [24].

[31] A. G. MacDiarmid, Nature (London) 164, 1131 (1949).

[32] A. W. Kirsanow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1950, 426; J. allg. Chem. (russ.) 22, 88 (1952). Nach Th. Moeller u. A. Vandi, AD-274661, 1962 (USA-Report), gelingt die Darstellung von $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ am besten nach Kirsanow.

[33] Vgl. hierzu M. Becke-Goehring, Th. Mann u. H. D. Euler, Chem. Ber. 94, 193 (1961).

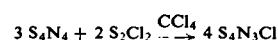
[34] Raumgruppe Pnma oder Pn2₁a mit $a = 7,552 \text{ \AA}$; $b = 11,540 \text{ \AA}$; $c = 10,078 \text{ \AA}$; $Z = 4$; Winkel $\text{N}-\text{S}-\text{N} = 113,0^\circ$; Winkel $\text{S}-\text{N}-\text{S} = 122,0^\circ$; Winkel $\text{N}-\text{S}-\text{Cl} = 106,4^\circ$; Winkel $\text{N}-\text{S}-\text{O} = 111,8^\circ$; Winkel $\text{O}-\text{S}-\text{Cl} = 107^\circ$.

[34a] Vgl. hierzu die Daten für die Struktur des α - $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ von A. J. Bannister u. A. C. Hazell, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 282.

rekenen S–N-Abstand von 1,564 Å, der gegenüber dem S–N-Abstand des $N_3S_3Cl_3$ (1,605 Å) stark verkürzt ist (vgl. Tabelle 1). Die Chloratome befinden sich alle auf einer Seite des Moleküls in axialer Lage, die Sauerstoffatome in äquatorialer Position. Die S–O-Bindung (Länge: 1,403 Å) enthält einen Doppelbindungsanteil. Im $N_3S_3O_3Cl_3$ liegen delokalisierte π -Bindungen im Ring vor. Der gegenüber dem $N_3S_3Cl_3$ kürzere S–N-Abstand ist auf die Polarisation des Schwefels durch Sauerstoff und auf die Tatsache zurückzuführen, daß der Schwefel im Sulfanurchlorid kein einsames Elektronenpaar mehr besitzt. Abbildung 5 zeigt die Struktur des α - $N_3S_3O_3Cl_3$. Eine ähnliche Struktur hat das mit $N_3S_3O_3Cl_3$ isostere S_3O_9 .

VII. Thiotriazyl-halogenide S_4N_3X

Diese relativ stabilen Verbindungen, die aus $[S_4N_3]^{+}$ - und X^{-} -Ionen aufgebaut sind, wurden von Demarçay [12] entdeckt. Das am besten untersuchte Thiotriazyl-chlorid S_4N_3Cl entsteht in Form leuchtend gelber Kristalle [35] beim Erhitzen von S_4N_4 mit S_2Cl_2 in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff.



Mit ^{35}S -markiertem S_2Cl_2 konnte gezeigt werden [36], daß die Reaktion über mehrere Zwischenstufen verlaufen muß, da je nach der Konzentration des S_2Cl_2 wechselnde Mengen an ^{35}S in das S_4N_3Cl eingebaut werden. Wahrscheinlich tritt als Zwischenstufe das weiter unten erwähnte S_3N_2Cl auf, das in der Kälte aus S_4N_4 und S_2Cl_2 gewonnen wird und das beim Erhitzen in CCl_4 zerfällt:



Um zum S_4N_3Cl zu kommen, kann man S_4N_4 statt mit S_2Cl_2 auch mit $SOCl_2$ [35] oder mit Acetylchlorid [14] umsetzen. Wie oben beschrieben, wandelt sich das Produkt $S_4N_4 \cdot 4 HCl$ in Gegenwart von Feuchtigkeit in S_4N_3Cl , NH_4Cl und Chlor um. Auch alle anderen bis jetzt bekannten Schwefel-Stickstoff-Chloride können in S_4N_3Cl übergeführt werden, so z. B. $N_3S_3Cl_3$ und $S_3N_2Cl_2$ durch Erhitzen mit S_2Cl_2 in Tetrachlorkohlenstoff oder S_3N_3Cl durch Reaktion mit S_2Cl_2 in Gegenwart von Chlor und Tetrachlorkohlenstoff.

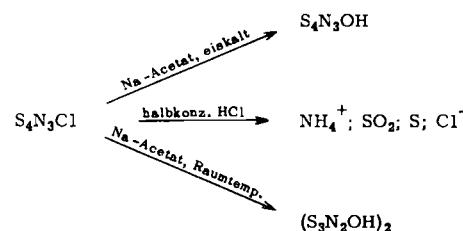
Thiotriazyl-chlorid ist an trockener Luft beständig. Beim Erhitzen im Vakuum auf 170 °C zersetzt es sich unter Bildung von S_4N_4 . Die Verbindung ist in CCl_4 , CS_2 und Äther unlöslich; viele organische Lösungsmittel, z. B. $CHCl_3$, Benzol, Eisessig und Aceton, zersetzen sie langsam unter Rotfärbung. In $SOCl_2$ und wasserfreier Ameisensäure ist S_4N_3Cl löslich. Der Verlauf der Hydrolyse hängt von den Reaktionsbedingungen ab [37]. Mit eiskalter Natriumacetat-Lösung entsteht bei 0 °C als Primärprodukt schwarzes S_4N_3OH , bei Raumtemperatur schwarzes $(S_3N_3OH)_2$. Beide

[35] A. Meuwesen, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1724 (1932).

[36] M. Becke-Goehring, Progr. inorg. Chem. I, 207 (1959).

[37] A. Meuwesen u. O. Jacob, Z. anorg. allg. Chem. 263, 200 (1950).

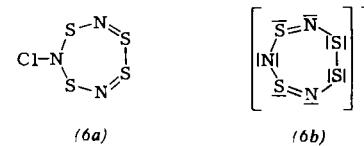
Hydroxyde sind instabil und gehen nach einiger Zeit in S_4N_4 über. Da aus S_4N_3OH mit Säuren nicht mehr die entsprechenden Salze hergestellt werden können, ist eine diesen Salzen analoge Struktur $[S_4N_3]^+ [OH]^-$ unwahrscheinlich. Vermutlich sind die schwarzen Hydroxyde polymer.



Thiotriazyl-fluorid, S_4N_3F , erhält man aus S_4N_3Cl und HF als gelbbraune, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle der Zusammensetzung $S_4N_3F \cdot 1,5 HF$ [38], die nur unter Zersetzung vom Fluorwasserstoff befreit werden können. Unter den Zersetzungprodukten konnte polymeres $(SN)_x$ nachgewiesen werden [39]. Bereits Demarçay [40] stellte aus S_4N_3Cl mit konz. Salpeter- und Schwefelsäure die Thiotriazyl-Derivate $[S_4N_3]NO_3$ und $[S_4N_3]HSO_4$ dar. Muthmann und Seitter [14] gewannen bald danach das Bromid und das Rhodanid [41]. Orangegelbes $[S_4N_3]Br$ und bronzefarbene $[S_4N_3]SCN$ kann man leicht aus konzentrierten Lösungen von S_4N_3Cl in wasserfreier Ameisensäure mit KBr bzw. NH_4SCN fällen [42, 43].

Die leichte Austauschbarkeit des Chlors im S_4N_3Cl gegen anionische Reste macht einen salzartigen Aufbau der Thiotriazyl-halogenide nach $[S_4N_3]^+ X^-$ wahrscheinlich. Erst kürzlich wurde diese Vermutung zuerst beim Fluorid [38] und später beim Chlorid [42] durch eine Bestimmung der Molmasse bestätigt: das Kation $[S_4N_3]^+$ ist in Lösung monomer.

Für das $[S_4N_3]^+$ -Kation schlugen Goehring und Schuster [44] die Struktur (6b) vor, die der seinerzeit von Muthmann und Seitter [14] beschriebenen Formel (6a) entspricht.



Weiss [45] hat den siebgengliedrigen Ring des $[S_4N_3]^+$ -Kations durch eine röntgenographische Untersuchung des $[S_4N_3]^+ NO_3^-$ bewiesen. Der Autor läßt die Frage

[38] O. Glemser u. E. Wyszomirski, Chem. Ber. 94, 1443 (1961).
[39] $(SN)_x$ bei M. Goehring u. D. Voigt, Naturwissenschaften 40, 482 (1953); Z. anorg. allg. Chem. 285, 181 (1956).

[40] E. Demarçay, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 91, 1066 (1880).

[41] A. Meuwesen u. O. Jacob [37] konnten das von den Autoren beschriebene S_4N_3J nicht bestätigen.

[42] M. Becke-Goehring u. H. P. Latscha, Z. Naturforsch. 17b, 125 (1962).

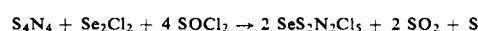
[43] Andere Möglichkeiten der Darstellung bei A. Meuwesen u. O. Jacob [37].

[44] M. Goehring u. D. Schuster, Z. anorg. Chem. 271, 281 (1953).

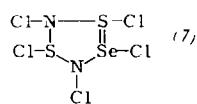
[45] J. Weiss, Ang. Chem. 74, 216 (1962); $[S_4N_3]NO_3$ kristallisiert monoklin; Raumgruppe $P\bar{2}_1/c$ mit $a = 5,81 \text{ \AA}$; $b = 10,42 \text{ \AA}$ und $c = 12,47 \text{ \AA}$; $\beta = 108^\circ$; $Z = 4$; vgl. hierzu auch die von R.F. Kruh, A.W. Cordes, R.M. Lawrence u. R.G. Goforth, Acta crystallogr. 14, 1306 (1961), gefundenen anderen Daten für $[S_4N_3]NO_3$.

offen, ob der Ring völlig eben ist. Die S–N-Abstände betragen im Mittel 1,67 Å, der S–S-Abstand 1,94 Å.

Selen-dithiaazylychlorid $\text{SeS}_2\text{N}_2\text{Cl}_5$ [46]: Die hellgelben Kristalle ($F_p = 74,3^\circ\text{C}$) bilden sich z. B. gemäß



Für die Verbindung ist die Struktur (7) vorgeschlagen worden [47].

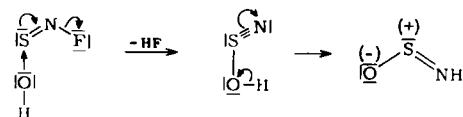


B. Acyclische Schwefel-Stickstoff-Halogenide

I. Thiaazylfluorid NSF

NSF bildet sich in guter Ausbeute bei der Fluorierung von S_4N_4 mit HgF_2 [48] als unbeständiges, farbloses, stechend riechendes Gas ($F_p = -89^\circ\text{C}$; $K_p = 0,4 \pm 2^\circ\text{C}$) [49]. Mit Wasser reagiert das Fluorid sofort; intermediär bildet sich dabei ein blauer Niederschlag, als gasförmiges Zwischenprodukt beobachtet man monomeres Thionylimid HNSO [50], dessen Struktur jetzt gesichert ist [51,52]. Endprodukte der Hydrolyse sind SO_3^{2-} , F^- und NH_4^+ . Mit verdünnter Natronlauge gibt NSF einen gelben Niederschlag als Zwischenprodukt, der sich schnell wieder löst. Schließlich findet man F^- , SO_3^{2-} und NH_3 , jedoch nicht in quantitativer Ausbeute. Der Verlauf der Umsetzung ist noch nicht geklärt.

Nach den Hydrolyseprodukten und besonders nach dem Auftreten von Sulfit zu urteilen, müßte man das Ausgangsmaterial als $\text{N}\equiv\text{S}-\text{F}$ mit Schwefel der Oxydationszahl +4 formulieren. Es ist aber auch folgender Reaktionsablauf denkbar:



Aus den Hydrolyseprodukten läßt sich also die Konstitution des Thiaazylfluorids nicht ableiten.

[46] H. Garcia-Fernandez, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 411 (1961); Bull. Soc. chim. France 1961, 1021.

[47] Die Ringformel ist nicht gesichert. Neuerdings wurden von H. Garcia-Fernandez u. Cl. Rérat, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 254, 1435 (1962) Strukturdaten für $(\text{SeS}_2\text{N}_2)\text{Cl}_5$ mitgeteilt: wahrscheinliche Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 8,41 \text{ \AA}$; $b = 17,91 \text{ \AA}$; $c = 8,16 \text{ \AA}$; $\beta = 76^\circ$; $Z = 4$.

[48] O. Glemser, H. Meyer u. A. Haas, unveröffentlicht. NSF entsteht auch durch Umsetzung von S_4N_4 mit SF_4 und von NH_3 mit einem Überschuß von SF_4 , O. Glemser u. S. Austin, unveröffentlicht.

[49] O. Glemser u. H. Richert, Z. anorg. allg. Chem. 307, 313 (1961).

[50] P. W. Schenk, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 94 (1942).

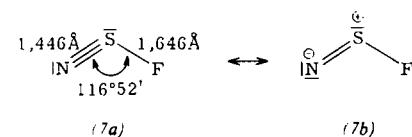
[51] H. Richert, Z. anorg. allg. Chem. 309, 171 (1961).

[52] Bei der Hydrolyse von NSF entsteht planares cis-HNSO mit den Abständen: $\text{S}-\text{N} = 1,511 \text{ \AA}$; $\text{S}-\text{O} = 1,456 \text{ \AA}$; $\text{N}-\text{H} = 1,004 \text{ \AA}$; Winkel $\text{H}-\text{N}-\text{S} = 117^\circ 13'$; Winkel $\text{N}-\text{S}-\text{O} = 120^\circ 16'$. Die Möglichkeit der Bildung von trans-HNSO wurde nicht untersucht [7a].

In einem Kupfergefäß kann man gasförmiges NSF bei Drucken unter 760 Torr und bei Raumtemperatur einige Zeit unzerstört aufbewahren. In Glasgefäßen tritt dagegen unter gleichen Bedingungen Zersetzung ein, wobei sich an der Wand des Kolbens grüngelbe Kristalle der Zusammensetzung $\text{S}_3\text{N}_2\text{F}_2$ abscheiden (vgl. weiter unten). Bei etwa 200°C verläuft die Reaktion mit dem Glas rasch unter Bildung von S_4N_4 , SOF_2 , SO_2 , SiF_4 und N_2 . Da NSF fluorierend wirkt, ist das Auftreten von SiF_4 , SO_2 und SOF_2 verständlich. Bei der Chlorierung von NSF erhält man neben anderen Produkten gasförmiges NSCl [49]. Mit Silberdifluorid kann NSF zu NSF_3 fluoriert werden [49], dessen Eigenschaften und Struktur weiter unten beschrieben werden.

NSF gibt mit BF_3 farblose Kristalle [53], deren Zusammensetzung und Konstitution sich wegen der Zersetzungsfähigkeit der Substanz nicht bestimmen ließen. Nur bei tiefen Temperaturen bleiben die Kristalle längere Zeit haltbar; vermutlich handelt es sich um ein Addukt $\text{FSN}\cdot\text{BF}_3$. In der Gasphase ist nur ein Gemisch von NSF und BF_3 vorhanden.

Die Struktur des NSF wurde IR-spektroskopisch [20], durch Messung der kernmagnetischen Resonanz [20], aus der Elektronenbeugung [54] und durch Mikrowellenspektroskopie [7] bestimmt. Das IR-Spektrum enthält drei starke Banden, die den Normalschwingungen eines dreiatomigen, gewinkelten Modells entsprechen. Es war aber nicht möglich zu entscheiden, ob die Verbindung als NSF oder als SNF zu formulieren ist. Auch die Messung der kernmagnetischen Resonanz erbrachte keine Klärung [55]. Die Auswertung der Elektronenbeugung führte zur Formel $\text{S}=\text{N}=\text{F}$ [54], während Kirchoff [7a] aus dem Mikrowellenspektrum ableitete, daß nicht der Stickstoff, sondern der Schwefel das zentrale Atom des Moleküls sein muß und diesem daher die Form $\text{N}\equiv\text{S}-\text{F}$ (7a) zukommt.



Dieses NSF-Modell stimmt wesentlich besser mit den IR-Daten überein als das SNF-Modell. Die aus dem IR-Spektrum abgeleitete SN-Kraftkonstante entspricht dem Bindungsgrad 2,3 [20, 56]; der S–N-Abstand in (7a) mit 1,446 Å dem Bindungsgrad 2,5 (vgl. Tabelle 1). Legt man den IR-Daten das NSF-Modell (7a) zugrunde, so erhält man über die SN- und SF-Kraftkonstanten einen S–N-Abstand von 1,47 Å und einen S–F-Abstand von 1,64 Å, was mit den Werten von (7a) übereinstimmt [7b]. Dem über 2 hinausgehenden SN-Bindungsgrad entspricht eine Beteiligung der mesomeren Form (7b). Die Formel von $\text{N}\equiv\text{S}-\text{F}$ kann man aus der

[53] O. Glemser, H. Richert u. H. Haeseler, Angew. Chem. 71, 524 (1959).

[54] F. Rogowski, Z. physik. Chem. 27, 277 (1961); O. Glemser, H. Richert u. F. Rogowski, Naturwissenschaften 47, 94 (1960).

[55] Die Absorption lag bei $\delta = 358 \text{ ppm}$; dieser Wert ist von Kirchoff [7a] bestätigt worden. Bezugssubstanz war gesättigte KF-Lösung.

[56] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

des SF_4 ableiten, wenn man drei Fluoratome durch ein dreifach gebundenes Stickstoffatom ersetzt. Der S–N-Abstand im NSF ist nur wenig größer als der im NSF_3 ; der S–F-Abstand im NSF ist ungefähr so groß wie der längere S–F-Abstand in SF_4 (1,646 Å bzw. 1,545 Å). Nach dem NSF_3 hat NSF den höchsten SN-Bindungsgrad aller Schwefel-Stickstoff-Verbindungen.

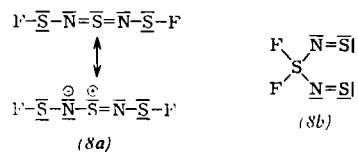
II. Thiazyllchlorid NSCl

Auf die Bildung des unbeständigen Gases NSCl durch thermische Zersetzung von $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ im Vakuum wurde bereits hingewiesen [28]. Das IR-Spektrum des NSCl ist dem des NSF sehr ähnlich [49], so daß beide Gase einen ähnlichen Bau haben müssen. NSCl hat die zu (7a) und (7b) analogen Strukturformeln.

Die den beiden Thiazyllhalogeniden NSF und NSCl isomeren Thionitrosyl-halogenide SNF und SNCI , d.h. die Schwefelanaloga von ONF und ONCl , sind noch unbekannt; ihre Existenz erscheint aber möglich.

III. Thiodithiazyll-difluorid $\text{S}_3\text{N}_2\text{F}_2$ [57]

Bei der Zersetzung von NSF in einem Glaskolben scheiden sich in geringer Ausbeute grüngelbe Kristalle an der Wand ab (siehe oben); gleichzeitig entsteht ein gelber Beschlag von S_4N_4 . Durch Sublimation im Hochvakuum wurden bei 40 und 65 °C zwei Fraktionen erhalten. Beide geben in Tetrachlorkohlenstoff gelöst die gleiche Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Auch die Bestimmung der Molmasse, der Oxydationszahl des Schwefels sowie die Elementaranalyse liefern für beide Fraktionen die gleichen Werte. Es handelt sich vermutlich um zwei polymorphe Modifikationen einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{S}_3\text{N}_2\text{F}_2$, für die zwei Strukturen, (8a) und (8b), in Frage kommen.



Der Formel (8a) wird wegen der intensiven Farbe des Fluorids der Vorzug gegeben, da hier mesomere Strukturen möglich sind, während bei (8b) die Bindungen festliegen.

Die überraschende Polymerisierbarkeit des NSF zu $\text{S}_3\text{N}_2\text{F}_2$ ist Gegenstand weiterer Untersuchungen, die eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von NSF und NSCl bringen sollen.

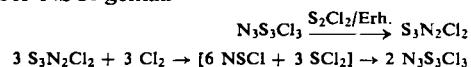
IV. Thiodithiazyll-dichlorid $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$

Ein dem $\text{S}_3\text{N}_2\text{F}_2$ analog zusammengesetztes Chlorid $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ entsteht auf ganz andere Weise [58]. Wird Tri-thiazyll-trichlorid $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ unter behutsamem Erwärmen in S_2Cl_2 gelöst, so scheiden sich beim Erkalten

[57] O. Glemser u. E. Wyszomirski, Angew. Chem. 69, 534 (1957).

[58] E. Demarçay, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 92, 726 (1881); A. Meuwissen, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1724 (1932).

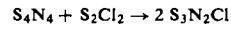
hellrostbraune Kristalle der Zusammensetzung $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ ab, die aber selbst bei Feuchtigkeitsausschluß nur kurze Zeit haltbar sind. Leitet man in eine Suspension des Dichlorids in Tetrachlorkohlenstoff Chlor ein, so wird $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ zurückgebildet. Die Umsetzung verläuft vielleicht über NSCl gemäß



Außer der analytisch bestimmten Zusammensetzung sind vom $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ keine weiteren Daten bekannt. Es verpufft bei gelindem Erwärmen mit heller Lichterscheinung und geht beim Erhitzen mit S_2Cl_2 in Tetrachlorkohlenstoff in $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ über.

V. Weitere acyclische Thiazyllhalogenide

Das zuerst von Demarçay [12] aus S_4N_4 und S_2Cl_2 in der Kälte gewonnene grüne kristallisierte *Thiodithiazyll-chlorid*, $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}$, ist neuerdings von Becke-Goehring [59] wieder untersucht worden. Sie erkannte, daß die Reaktion



über mehrere noch unbekannte Zwischenstufen verlaufen muß. $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}$ entsteht ebenfalls, wenn man NOCl auf S_4N_4 einwirken läßt oder $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ mit NO in Nitromethan als Lösungsmittel umsetzt [59].

In organischen Lösungsmitteln ist $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}$ nicht löslich, Wasser bewirkt schnelle Hydrolyse. Weder für $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ noch für $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}$ ist die Molmasse ermittelt worden. Vielleicht handelt es sich um polymere Verbindungen. Beim Bromid $\text{S}_3\text{N}_2\text{Br}$ liegen vermutlich ähnliche Verhältnisse vor.

Beim Kochen von S_4N_4 mit Acetyl-bromid unter Rückfluß entstehen dunkelpurpurfarbene monokline Kristalle der Zusammensetzung $\text{S}_2\text{N}_3\text{HBr}_4$, die scharf bei 138 °C schmelzen [60].

Die Darstellung von ziegelrotem $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}$ wurde zuerst von Demarçay [12] beschrieben. Meuwissen konnte die Reaktion nur einmal reproduzieren, er behandelte eine Lösung von S_4N_4 in Chloroform in der Wärme mit Chlor. Aus der ziegelroten Lösung kristallisiert bei weiterem Einleiten von Chlor $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ aus. $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}$ kann somit als Primärprodukt, $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ als Endprodukt der Chlorierung von S_4N_4 angesehen werden. Alle Literaturangaben über S_2NCl_2 oder $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}_2$ [61] sind noch nicht bestätigt worden, die Existenz dieser Chloride ist fraglich.

VI. Thiazyll-trifluorid NSF_3 [62]

Durch Fluorierung von NSF mit Silberdifluorid ist das Thiazylltrifluorid NSF_3 zu gewinnen (siehe oben). Auch S_4N_4 kann in siedendem Tetrachlorkohlenstoff so umgesetzt werden, daß neben NSF noch NSF_3 auftritt;

[59] M. Becke-Goehring, Progr. inorg. Chem. I, 221 (1959).

[60] R. F. Kruh, A. W. Cordes, R. M. Lawrence u. R. G. Goforth, Acta crystallogr. 14, 1306 (1961).

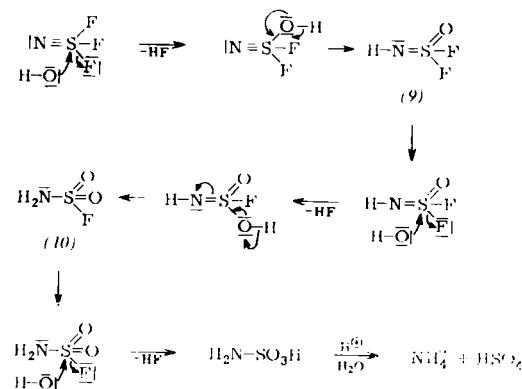
[61] J. M. Fordos u. A. Gelis, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 31, 702 (1850).

[62] O. Glemser u. H. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 284, 97 (1956); O. Glemser u. H. Richert, ibid. 307, 313 (1961).

außerdem entstehen aber mindestens zehn weitere flüchtige Verbindungen, darunter SF₄, SF₆, SOF₂, SO₂, SO₂F₂ und N₂. Das kompliziert zusammengesetzte Reaktionsgemisch, in dem auch feste Stoffe vorhanden sind, wurde nach Destillation in einer Tieftemperatur-Drehbandkolonne IR-spektroskopisch und gaschromatographisch analysiert.

NSF₃ bildet sich neben NSF auch beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Schwefel und Silberdifluorid in Tetrachlorkohlenstoff. Die Ausbeute ist jedoch gering [63]. Beträchtliche Mengen an NSF₃ sollen aus S₂F₁₀ mit einem Unterschub von NH₃ entstehen [63a]. Nähere Angaben fehlen noch.

NSF₃ ist ein farbloses, stechend riechendes Gas (Fp = -72,6 °C; Kp = -27,1 °C). Im Vergleich zu dem sehr unbeständigen NSF ist NSF₃ sehr stabil. In Glasgefäßen findet bei 200 °C noch keine Umsetzung statt. Bei 500 °C reagiert NSF₃ rasch mit Glas, es bilden sich SiF₄, SO₂, S und N₂ und Metallfluoride [64]. Gasförmiger Chlorwasserstoff reagiert auch beim Erwärmen nicht mit NSF₃, selbst Ammoniakgas lässt NSF₃ bei Raumtemperatur unverändert. NSF₃ ist stabil gegen metallisches Natrium, mit dem es sich erst bei starkerem Erhitzen (ca. 400 °C) zu Na₂S, NaF und Stickstoff umsetzt. Bemerkenswert ist weiter, daß NSF₃ von verdünnten Säuren nicht angegriffen wird. Mit Wasser setzt es sich nur langsam um; die Zersetzung in wäßriger Lösung wurde durch Kochen mit Natronlauge und anschließendes Ansäuern erreicht. Es gelang, als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse Amidosulfonsäure nachzuweisen. Diese geht beim Ansäuern quantitativ in SO₄²⁻ und NH₄⁺ über. Aus dieser Reaktion läßt sich die Konstitution des NSF₃ ableiten, wenn man annimmt, daß der Schwefel im NSF₃ wie in der Amidosulfonsäure die Oxydationszahl +6 besitzt. Von den möglichen Va-



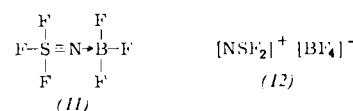
Schema 2. Hydrolyse des Thiazyltrifluorids, NSF₃

lenzstrichformeln kommt dann nur diejenige mit einer Schwefel-Stickstoff-Dreifachbindung in Betracht. Für die Hydrolyse des NSF₃ scheint nach den experimentellen Ergebnissen das Schema 2 vertretbar.

Zuerst bildet sich nach der Umlagerung Imidosulfonsäure-difluorid, HNSOF₂ (9), dessen Ammoniumsalz kürzlich beschrieben wurde [65]. Die Synthese von

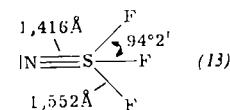
- [63] O. Glemser, E. Wyszomirski u. H. Meyer, unveröffentlicht.
- [63a] B. Cohen u. A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1962, 1866.
- [64] Vgl. die Erklärung hierzu bei O. Glemser u. H. Richert [49].
- [65] F. Seel u. G. Simon, Angew. Chem. 72, 709 (1960).

HNSOF₂ ist neuerdings gelungen [66]. HNSOF₂ wird weiter hydrolysiert, wobei wieder ein Proton zum Stickstoff wandert, unter Bildung von Amidosulfonsäuredifluorid, H₂NSO₂F (10), das ebenfalls synthetisch gewonnen werden kann [67, 68]. Als Lewis-Base vermag NSF₃ mit BF₃ zu farblosem NSF₃·BF₃ zu reagieren [53]. Die Substanz läßt sich durch Sublimation reinigen. Nach IR-Messungen und Molmassebestimmungen besteht die Gasphase aus einer äquivalenten Mischung von NSF₃ und BF₃. Das Spektrum der verflüssigten Verbindung im nahen Infrarot ist dem der Alkaliborfluoride nicht ähnlich. Für den flüssigen Zustand wird daher Formel (11) angenommen; vielleicht liegt im festen Zustand eine Fluoro-oniumverbindung (12) [69] vor.



Die Unbeständigkeit des NSF₃·BF₃ weist darauf hin, daß die Donatorwirkung des einsamen Elektronenpaars am Stickstoff durch die S-N-Dreifachbindung stark geschwächt ist.

Welche Struktur hat dieses stabile NSF₃? Messungen der IR-Absorption [20], der kernmagnetischen Resonanz [20], des Fluorgehaltes und die Auswertung des Mikrowellenspektrums ergaben ein widerspruchsfreies Bild: Die kernmagnetische Resonanzabsorption des NSF₃ liegt in der Nähe der Absorption von SF₆. Daher müssen alle Fluoratome an den Schwefel gebunden sein und sich in gleichwertigen Positionen befinden [70]. Damit hat das NSF₃-Molekül die Symmetrie C_{3v}, die auch auf Grund des IR-Spektrums zu fordern ist. NSF₃ hat eine große Ähnlichkeit mit dem tetraedrisch gebauten OPF₃. Die IR-Spektren beider Verbindungen stimmen hinsichtlich Zahl und Konturen der Banden überein [71]. Aus der Berechnung der Kraftkonstanten resultiert für die S-N-Bindung der Bindungsgrad 2,7 (d. h. ca. 3). Diese Befunde werden durch das Mikrowellenspektrum bestätigt und ergänzt [72]. Dem Bindungsgrad von etwa 3 entspricht der sehr kurze S-N-



Dipolmoment $\mu = 1,91$ Debye

[66] G. W. Parshall, R. Cramer u. R. E. Foster, Inorg. Chem. 1, 677 (1962); Darstellung aus NH₃ und SOF₄ in Gegenwart von NaF und Äther, Spaltung des Äthers mit BF₃; Kp = 43 °C.

[67] H. Jonas u. D. Voigt, Angew. Chem. 70, 572 (1958).

[68] R. Appel u. W. Senkpiel, Angew. Chem. 70, 572 (1958).

[69] F. Seel u. O. Detmer, Z. anorg. allg. Chem. 301, 113 (1959).

[70] Bei stärkerer Auflösung spaltet die Bande in drei etwa intensitätsgleiche Banden mit einem Abstand von 54 Hz zwischen den äußeren Banden auf. Diese Aufspaltung wird durch eine Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem Fluorkern verursacht. Sie entspricht dem Kernmoment des Stickstoffs. Die Absorption der Bande liegt bei +187 ppm, was Kirchoff [7a] neuerdings bestätigt hat.

[71] K. Ramaswamy, K. Sathianandan u. F. F. Cleveland, J. molec. Spectrosc. 9, 107 (1962), haben für NSF₃ zwischen 100 und 1000 °K thermodynamische Daten (Wärmeinhalt, freie Energie, Entropie und spezifische Wärme) ermittelt.

[72] W. H. Kirchoff u. E. B. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 84, 334 (1962).

Abstand von 1,416 Å. Vergleichsweise beträgt der S–N-Abstand der lokalisierten Doppelbindung im $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ 1,54 Å. Weitere Strukturdaten sind in Formel (13) eingezeichnet.

Wie man sieht, ist NSF_3 eine nicht nur chemisch interessante, sondern auch strukturell bemerkenswerte Verbindung. Es ist die erste Substanz mit einer S–N-Dreifachbindung und auch die erste Verbindung, in der Stickstoff zusammen mit Fluor an einer sechsfach kovalenten Bindung des Schwefels beteiligt ist. Man kann NSF_3 vom stabilen SF_6 ableiten, indem man drei Fluoratome durch ein Stickstoffatom ersetzt. Gegenüber SF_6 ist im NSF_3 der F–S–F-Winkel nur um 4° erweitert und der S–F-Abstand um ca. 0,01 Å verkürzt. Berücksichtigt man noch die chemischen Eigenschaften, dann scheint ein Vergleich von NSF_3 und SF_6 durchaus gerechtfertigt. Während jedoch im SF_6 die 3s-, 3p- und 3d-Elektronen zum oktaedrischen Zustand sp^3d^2 hybridisieren, liegt im NSF_3 eine sp^3 -Hybridisierung der Orbitale vor. Zusätzlich treten zwei p_π-d_π-Überlappungen zwischen dem Stickstoff und Schwefel auf. Der gegenüber dem idealen Tetraederwinkel kleinere F–S–F-Winkel von 94° weist auf das teilweise Mitwirken von d- und p-Zuständen am Schwefel hin. Interessant ist der Vergleich der mit dem NSF_3 isosteren Moleküle OPF_3 , FCIO_3 , die ebenfalls in der Symmetrie C_{3v} auftreten.

Ein dem Thiazyl-trifluorid NSF_3 isomeres Fluorid F–N=SF₂ ist bis jetzt noch gefunden worden. Dieses Fluorid würde sich vom Imidoschwefeldifluorid HN=SF₂ ableiten, von dem neuerdings mehrere organische Derivate dargestellt wurden (siehe Abschnitt C).

C. Organische Imidoschwefeldihalogenide

Michaelis [73] beschrieb erstmalig die Umsetzung von Thionylanilid mit PCl_5 zu *Phenylimido-schwefeldichlorid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=SCl}_2$. Die Substanz war nur in Lösung stabil und konnte nicht isoliert werden.

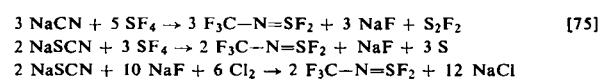
Verschiedene Typen organischer Imidoschwefeldihalogenide sind nach *Smith* und Mitarbeitern [74] durch Reaktion von SF₄ mit Verbindungen zu gewinnen, die Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen enthalten. Zum Beispiel entstehen Fluoride vom Typ R–N=SF₂ aus SF₄ mit organischen Isocyanaten und Fluoride vom Typ R–CF₂–N=SF₂ aus SF₄ mit Nitrilen.

Trifluormethylimido - schwefeldifluorid $\text{F}_3\text{C—N=SF}_2$ ($K_p = -6^\circ\text{C}$) bildet sich aus SF₄ und anorganischen Verbindungen, die eine Kohlenstoff-Stickstoff-Mehr-

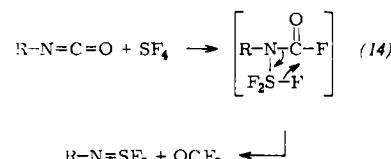
[73] *A. Michaelis*, Liebigs Ann. Chem. 274, 201 (1893).

[74] *W. C. Smith, C. W. Tullok, E. L. Muettterties, W. R. Hasek, F. S. Fawcett, V. A. Engelhardt u. D. D. Coffman*, J. Amer. chem. Soc. 81, 3165 (1959); *W. C. Smith, C. W. Tullok, R. D. Smith u. V. A. Engelhardt*, ibid. 82, 551 (1960); *W. C. Smith*, Angew. Chem. 74, 742 (1962).

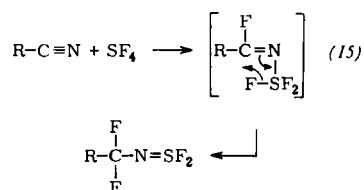
fachbindung aufweisen, beispielsweise beim Erhitzen mit BrCN, NaCN, NaSCN, NaSCN/NaF/Cl₂, Cyanursäure oder anorganischen Cyanaten. Die Umsetzungen können wie folgt formuliert werden:



Für die Bildung des *Phenylimido-schwefeldifluorids* $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=SF}_2$ ($K_p = 36$ bis $36,5^\circ\text{C}/2$ Torr) durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit SF₄ wird angenommen, daß der erste Schritt in einer Anlagerung von SF₄ an die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung besteht, worauf eine Umlagerung (14) und die Abspaltung von COF₂ folgen.



α,α-Difluorbenzylimido-schwefeldifluorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CF}_2\text{—N=SF}_2$, ($K_p = 33^\circ\text{C}/2$ Torr) entsteht beim Erhitzen von Benzonitril mit SF₄. Diese an Nitrilen allgemeine Umsetzung kann ähnlich wie die des Phenylisocyanats gedeutet werden (15).



Der gleiche Reaktionsverlauf ist für die Fluorierung von Bromcyan, der anorganischen Cyanide, Cyanate und Rhodanide mit SF₄ anzunehmen [76].

Die organischen Imidoschwefeldihalogenide sind thermisch bemerkenswert stabil. Phenylimido-schwefeldifluorid wird von Wasser und von Alkohol unter Spaltung der S–F- und der S–N-Bindung angegriffen. Bei manchen Reaktionen verhält sich $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=SCl}_2$ chemisch wie Thionylchlorid; so liefert es mit Anisol in Gegenwart von Zinkchlorid 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfid [77]. Interessant ist die Umsetzung von Phenylimido-schwefeldifluorid mit Lithiumaluminiumhydrid zu Anilin.

Herrn Dr. L. Hofacker danke ich sehr für anregende und klare Diskussionen.

Eingegangen am 22. Februar 1963 [A 301]

[75] Die Entstehung des Fluorids nach obigem Schema ist nicht gesichert. Erstmalige reproduzierbare Darstellung von S_2F_2 und SF₂ bei *O. Glemser, W. D. Heussner u. A. Haas*, Naturwissenschaften 50, 352 (1963); vgl. auch *F. Seel u. D. Göltz*, Chimia 17, 207 (1963).

[76] Weitere Imidoschwefeldihalogenide bei *W. C. Smith et al.* [74].

[77] Vgl. *F. Loth u. A. Michaelis*, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2540 (1894).