

## Reaktionen von Trichlormethansulfenylchlorid mit Stickstoffverbindungen

### I. Darstellung und Eigenschaften von 2,3,7,8-Tetrachlor-5,10,11,12-tetrathia-1,4,6,9-tetraazatricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeka-3,8-dien

ALEXANDER SENNING

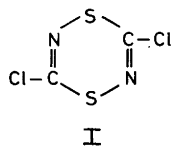
*Chemisches Institut der Universität Aarhus, Aarhus C, Dänemark und*

PATRICK KELLY

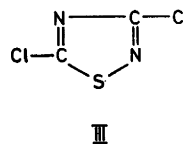
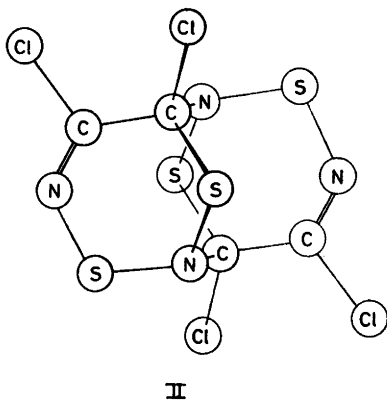
*Chemisches Institut der Universität Newcastle, Newcastle-upon-Tyne, England*

Es wird über die Darstellung und das Massenspektrum des aus Trichlormethansulfenylchlorid und Ammoniak erhaltenen Reaktionsproduktes berichtet.

Während die Reaktion von Trichlormethansulfenylchlorid mit konzentriertem wässrigem Ammoniak äusserst heftig unter Bildung eines amorphen braunen Pulvers unbekannter Zusammensetzung verläuft<sup>1</sup> (diese Reaktion wird zuweilen zur Vernichtung von Trichlormethansulfenylchloridrückständen empfohlen), erhält man im Zweiphasensystem Benzol/Wasser ein kristallines farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 200,5–201,5°. Die Verbindung hat die Zusammensetzung (CCINS)<sub>x</sub> und auf Grund einer ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol wurde der Wert  $x = 2$  damit die Struktur I (3,6-Dichlor-1,4,2,5-dithiadiazin) angenommen.<sup>2</sup>



Im Laufe unserer weiteren Untersuchungen ergaben sich Zweifel an der Richtigkeit der Struktur I, insbesondere blieb die von I zu fordernde glatte Pyrolyse zum bekannten 3,5-Dichlor-1,2,4-thiadiazol<sup>3</sup> (III) aus. Aus diesem



Grunde wurde das Molekulargewicht erneut bestimmt, wobei sich nach zwei unabhängigen Methoden (Osmometrie und Massenspektrometrie) der Wert  $x = 4$  ergab. Für das damit eindeutig charakterisierte  $(CCINS)_4$  lassen sich *a priori* zahlreiche Strukturanschläge machen, jedoch gelang Hazell<sup>4</sup> gleichzeitig eine Röntgenstrukturanalyse, die zeigte, dass es sich um das zentrosymmetrische (Punktgruppe  $C_i$ ) 2,3,7,8-Tetrachlor-5,10,11,12-tetrathia-1,4,6,9-tetraazatricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeka-3,8-dien (II) handelt, das überraschenderweise zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen enthält.

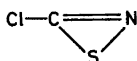
In der Literatur finden sich Hinweise auf  $(CCINS)_2$ ,<sup>5</sup>  $(CCINS)_3$ ,<sup>6,7</sup>  $(CCINS)_5$ ,<sup>8</sup> und  $(CCINS)_6$ ,<sup>9</sup> die als Polychlorrhodane aufgefasst werden. Eindeutige Strukturbeweise für diese Oligomeren stehen noch aus und es wäre von grossem Interesse, hier mehr Tatsachenmaterial für eine Systematisierung der Befunde zur Verfügung zu haben.

Die Bildung von II verläuft mit nur 9 % Ausbeute und alle Versuche, die Ausbeute zu erhöhen, z. B. durch Abpuffern mit Ammoniumchlorid oder durch Emulgierung mit oberflächenaktiven Stoffen oder mit Ultraschall, schlugen fehl. Arbeitet man in homogener Lösung, etwa in Methanol, Acetonitril oder Tetrachlorkohlenstoff, und leitet gasförmiges Ammoniak ein, erhält man keine definierten stickstoffhaltigen Produkte. Aus Trichlormethansulfenylchlorid und geschmolzenem oder wässrigem Ammoniumacetat erhält man als einziges isolierbares Produkt Schwefel.

Die Bildung von II ist offenbar das Ergebnis mehrerer gleichzeitig in günstiger Richtung arbeitender Faktoren. Von einer Reihe mit dem Trichlormethansulfenylchlorid nahe verwandter Stoffe lieferte nur Trichlormethansulfenylbromid wenig II, während die folgenden Verbindungen unter identischen Versuchsbedingungen kein II bzw. II analoge Produkte lieferten:  $CCl_3SOC_2H_5$ ,  $CCl_3SSCl$ ,  $CCl_3SSeCl$ ,  $CCl_3SOCl$ ,  $CCl_3SO_2Cl$ ,  $CHCl_2SCl$ ,  $C_2H_5OCCl_2SCl$ ,  $CBr_3SBr$ .

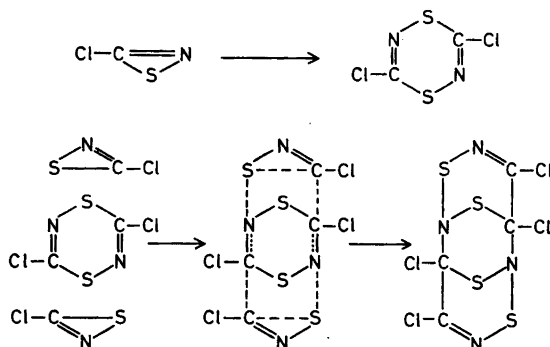
Den Mechanismus der Bildung von II stellen wir uns folgendermassen vor: Aus Trichlormethansulfenylchlorid und Ammoniak bildet sich Trichlormethansulfenamid, das zum 3-Chlorthiazirin (IV) zyklisiert. Aus IV erhält man in zwei Schritten II und zwar besteht der erste Schritt aus einer Kopf-

an-Schwanz-Dimerisierung von IV zu I und der zweite Schritt aus einer Kopf-an-Kopf-Addition von zwei Molekülen IV an ein Molekül I, ein Achtzentrenprozess, bei dem die beiden Doppelbindungen in I synchron reagieren (diese Reaktionsweise erinnert an die Criss-Cross-Additionen der Azine<sup>10</sup>).



IV

Während sich unser Vorschlag zum Reaktionsmechanismus wohl kaum unmittelbar experimentell belegen lässt, findet er im Massenspektrum von II eine gute Stütze. Das Auftreten der Ionen  $[C_4Cl_4N_4S_4]^+$ ,  $[C_2Cl_2N_2S_2]^+$  und



$[CCINS^+]$ , sowie die Abwesenheit des Ions  $[C_3Cl_3N_3S_3]^+$  und von  $C_3$ -Fragmenten überhaupt lässt sich zwanglos durch einen Fragmentierungsprozess deuten, der die Umkehrung der oben skizzierten schrittweisen Bildung von II darstellt.

In Schwefelkohlenstoff und Benzol ist II einigermaßen löslich, während die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Äthanol, um Größenordnungen geringer ist (vergleiche Versuchsteil).

Oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt sich II unter Bildung von Schwefel und flüssigen Produkten, die mangels ausreichender Substanzmengen nicht identifiziert werden konnten. Ein Infrarotspektrum des Pyrolysats war mit dem des bekannten 3,5-Dichlor-1,2,4-thiadiazols<sup>3</sup> nicht identisch. In siedendem Benzol reagiert II nicht mit Natriumhydrid, während nach der Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther keine definierten Produkte isoliert werden können. In Schwefelkohlenstofflösung wird II von Brom nicht angegriffen. Auch Peressigsäure reagiert nicht mit II.

Das Ultraviolettpektrum (Absorptionsmaxima bei 260 und 299  $m\mu$ ), das Infrarotspektrum ( $\nu_{C=N}$  1563  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{S-N}$  1080  $cm^{-1}$ ) und das Ramanspektrum ( $\nu_{C=N}$  1564  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{S-N}$  1085  $cm^{-1}$ ) von II bestätigen den kristallographischen Befund,<sup>4</sup> dass die beiden Schwefel-Stickstoff-Bindungen N 4—S 5 und N 9—S 10 erheblichen Doppelbindungscharakter (Bindungsgrad *ca.* 1,5) besitzen. Bezüglich der vollständigen Spektren sei auf den Versuchsteil verwiesen.

Tabelle 1. Massenspektrum von II.

<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%
380	0,23	229	0,27	151	1,62	80	3,78
379	0,14	228	0,12	147	0,36	79	41,4
378	1,34	227	0,26	145	0,79	78	36,4
377	0,34	226	0,38	144	0,244	77	0,61
376	4,63	225	0,10	143	0,17	76	36,4
375	0,68	224	0,51	142	1,22	75	0,39
374	7,70	223	0,073	141	0,46	74	1,36
373	0,51	222	0,075	140	1,73	73	1,05
372	5,60	221	0,10	139	1,32	72	0,91
343	0,088	220	0,24	137	1,48	71	0,22
342	0,068	218	0,39	136	3,17	70	16,95
341	0,3	214	0,13	135	0,92	69	3,95
340	0,95	212	0,18	133	0,68	68	0,07
339	0,66	211	0,32	132	2,61	67	10,85
338	0,76	210	0,10	131	2,07	66	5,12
337	0,06	209	0,61	130	28,05	65	0,76
332	0,06	206	0,18	129	0,21	64	56,46
330	0,10	205	0,23	128	3,17	63	0,64
328	0,18	204	0,12	127	2,0	62	0,17
326	0,12	203	0,66	126	0,76	61	2,44
311	0,10	202	0,12	125	4,27	60	0,61
310	0,06	201	0,35	122	0,54	59	1,12
309	0,43	200	0,20	121	1,24	58	10,0
308	0,12	199	0,37	119	3,32	54	0,12
307	0,9	198	0,10	118	0,407	53	1,2
306	0,12	197	0,85	116	3,83	52	38,8
305	0,85	194	0,29	115	0,76	51	0,2
300	0,05	192	0,59	114	0,24	50	0,03
298	0,09	190	3,66	113	5,95	49	0,83
296	0,13	189	0,73	112	0,44	48	1,63
294	0,12	188	15,1	111	12,44	47	3,1
276	0,093	187	1,0	110	1,05	46	32,9
275	0,176	186	20,85	108	1,49	45	0,51
274	0,310	185	0,5	107	1,17	44	7,59
273	0,26	184	0,12	106	0,2	43	0,88
272	1,20	183	1,10	105	2,0	42	0,1
271	0,15	182	0,14	104	0,78	41	0,39
270	1,50	180	0,26	103	0,38	38	13,8
263	0,13	179	0,9	102	6,39	37	3,07
262	0,10	178	1,2	101	2,56	36	2,27
261	0,32	177	2,9	100	0,28	35	8,73
260	0,13	176	15,8	99	6,59	34	1,26
259	0,32	175	3,0	98	0,29	33	0,37
258	0,41	174	73,2	97	0,12	32	22,0
257	0,08	173	4,12	96	3,54	31	0,1
256	0,51	172	100,0	95	9,0	30,5	0,37
246	0,20	171	0,32	94	0,86	30	0,06
244	0,30	169	0,46	93	26,2	29,5	0,27
242	0,30	168	0,65	92	0,605	27	16,1
240	0,24	167	2,68	91	2,12	26	38,4
239	0,07	166	0,32	90	8,54	25	0,49
238	0,32	165	5,12	88	1,95	24	7,41
237	0,27	158	0,54	87	2,32	19	0,78
236	0,19	157	0,29	86	1,12	18,5	0,34
235	0,63	156	2,98	85	0,64	17,5	0,93
234	0,46	155	0,22	84	22,5	16	5,8
233	0,12	154	4,39	83	0,13	14	0,78
232	0,56	153	0,68	82	0,37	13	0,12
231	0,10	152	0,3	81	14,2	12	4,02

Tabelle 2. Hochaufgelöstes Massenspektrum von II.

<i>m/e</i> gef.	<i>m/e</i> ber.	Ion
371,7753	371,7763	$[C_4Cl_4N_4S_4]^+$
336,8072	336,8074	$[C_4Cl_3N_4S_4]^+$
304,8344	304,8353	$[C_4Cl_3N_4S_3]^+$
269,8664	269,8664	$[C_4Cl_2N_4S_3]^+$
185,8886	185,8882	$[C_2Cl_2N_2S_2]^+$
171,8850	171,8850	$[C_2Cl_2NS_2]^+$
164,9222	164,9223	$[C_2ClN_2S_2]^+$
153,9158	153,9160	$[C_2Cl_2N_2S]^+$
129,9534	129,9534	$[C_2N_3S_2]^+$
110,9129	110,9131	$[CClS_2]^+$
92,9438	92,9441	$[CClNS]^+$
83,9783	83,9782	$[C_2N_2S]^+$
78,9410	78,9410	$[CClS]^+$
77,94660	77,94720	$[S_2N]^+$
75,94399	75,94410	$[CS_2]^+$
69,97494	69,97510	$[C_2NS]^+$
66,94100	66,94100	$[ClS]^+$
63,94460	63,94420	$[S_2]^+$
57,97459	57,95710	$[CNS]^+$
52,00607	52,00614	$[C_2N_2]^+$
45,97500	45,97514	$[NS]^+$

Das Massenspektrum von II ist recht kompliziert, da offenbar verschiedene Fragmentierungsreaktionen nebeneinander ablaufen. Vermutlich wird das Molekularion  $[C_4Cl_4N_4S_4]^+$  (*m/e* 372; 5,60 %) wie bereits oben erwähnt, in Umkehrung der postulierten Bildungsreaktion von II nach  $C_4Cl_4N_4S_4 \rightarrow C_2Cl_2N_2S_2 + 2 CCINS$  gespalten; darauf deutet vor allem die Abwesenheit des Ions  $[C_3Cl_3N_3S_3]^+$  (*m/e* 279) und anderer  $C_3$ -Fragmente. Formuliert man das Ion  $[C_2Cl_2N_2S_2]^+$  (*m/e* 186; 0,9 %) als 3,6-Dichlor-1,4,2,5-dithiadiazin, lassen sich davon die Ionen  $[C_2Cl_2N_2S]^+$  (*m/e* 154; 4,39 %, 3,5-Dichlor-1,2,4-thiadiazol) und  $[S]^+$  (*m/e* 32; 22,0 %) ableiten. Auch die im Massenspektrum des 3,5-Dichlor-1,2,4-thiadiazols auftretenden Ionen  $[CClNS]^+$  (*m/e* 93; 26,2 %),  $[CNS]^+$  (*m/e* 58; 10,0 %) und  $[CCl]^+$  (*m/e* 47; 3,1 %), finden sich im Massenspektrum von II. Beim Ion  $[C_2N_2]^+$  (*m/e* 52; 38,8 %) dürfte es sich wohl um Dicyan handeln, das dann weiterhin die Ionen  $[C_2N]^+$  (*m/e* 38; 13,8 %) und  $[CN]^+$  (*m/e* 26; 38,4 %) liefert. Sehr deutlich ist die hohe Stabilität des Thiazylions  $[NS]^+$  (*m/e* 46; 32,9 %). Auffallend ist das Auftreten der Ionen  $[ClNS_2]^+$  (*m/e* 113; 5,95 %),  $[CClS_2]^+$  (*m/e* 111; 12,44 %),  $[ClS_2]^+$  (*m/e* 99; 6,59 %),  $[ClNS]^+$  (*m/e* 81; 14,2 %),  $[CS_2]^+$  (*m/e* 76; 36,4 %),  $[ClS]^+$  (*m/e* 67; 10,85 %) und  $[S_2]^+$  (*m/e* 64; 56,46 %), die nur durch tiefgreifende Umlagerungen bzw. Rekombination entstehen können.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung von 2,3,7,8-Tetrachlor-5,10,11,12-tetrathia-1,4,6,9-tetraazatricyclo[5.3.1.1.2.6]dodeka-3,8-dien (II).* Zu einer kräftig gerührten Mischung von 200 ml Benzol, 100 ml Wasser und 50 ml 25 %-igem wässrigem Ammoniak werden langsam 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid gegeben. Der Kolbeninhalt färbt sich unter mässiger Wärmeentwicklung braun. Es wird noch weitere 3 Stunden bei Zimmertemperatur

gerührt, von einer schleimigen braunen Fällung abfiltriert (zweckmässigerweise über Kieselgur), die Benzolphase abgetrennt und das Benzol zum grössten Teil im Vakuum abdestilliert. Die konzentrierte Lösung wird filtriert und gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Durchschnittliche Ausbeute: 0,86 g (9 % der Theorie); Schmelzpunkt 200,5–201,5° (unkorrigiert). Bei grösseren Ansätzen sinkt die Ausbeute. (Gef. C 12,82; H 0,08; Cl 37,47; N 14,67; S 34,10. Ber. für  $C_4Cl_2N_4S_4$ : C 12,84; H 0,00; Cl 37,90; N 14,98; S 34,28. Molekulargewicht: gef. 380 (isothermale Destillation in Benzol), ber. 374). Die Löslichkeit von II bei 20° wurde in drei Lösungsmitteln bestimmt: Schwefelkohlenstoff (26,75 g = 0,0715 Mol per l), Benzol (13,38 g = 0,0358 Mol per l) und Äthanol (0,0448 g = 0,000120 Mol per l).

Das Ultraviolettpektrum von II wurde mit einem Beckmann-Spektrometer Typ DU Modell G 2400 vermessen (in gesättigter äthanolischer Lösung):  $\lambda_{\max} = 260 \mu$  ( $\epsilon = 10\,000$ ) und  $299 \mu$  ( $\epsilon = 5420$ ).

Das Infrarotspektrum von II wurde mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Typ 221 (mit Monochromator Typ 521) und mit einem KBr-Pressling aufgenommen (in  $CS_2$ -Lösung war die Lage der beobachtbaren Banden praktisch unverändert). Die Absorptionsmaxima liegen bei 1563, 1080, 950, 935, 920, 778, 755, 690 und 407  $cm^{-1}$ .

Das Ramanspektrum von II wurde im Laboratorium von Professor R. Norman Jones (Ottawa) nach einer vor kurzem dort ausgearbeiteten Methode<sup>11</sup> in Schwefelkohlenstofflösung aufgenommen. Wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels lassen sich Banden zwischen 900 und 575  $cm^{-1}$  und zwischen 400 und 380  $cm^{-1}$  nicht beobachten. Die Absorptionsmaxima liegen bei 1564, 1085, 928, 915, 543, 524, 450, 412, 354, 335, 311, 292, 244 und 225  $cm^{-1}$ .

Die Massenspektren wurden mit einem A.E.I.-Massenspektrometer Typ MS 9 aufgenommen. Die Substanz wurde im Direkteinlassverfahren eingebracht, die Spannung betrug 70 Elektronenvolt und die Temperatur der Ionisationskammer etwa 180°.

Wir danken Herrn Professor Dr. Hakon Lund, Aarhus, für die Bereitstellung von Institutsmitteln, „Statens almindelige Videnskabsfond“, Kopenhagen, für finanzielle Unterstützung und der Firma Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für grosszügige Chemikalienspenden.

Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. A. C. Hazell, Aarhus, für die Mitteilung seiner unveröffentlichten kristallographischen Ergebnisse, Herrn Professor Dr. R. Norman Jones, Ottawa, für die Aufnahme des Ramanspektrums, Herrn Dr. J. H. Eggers, Aarhus, für die Aufnahme des Infrarotspektrums, Herrn Professor Dr. J. Goerdeler, Bonn, für Infrarot- und Massenspektrum des 3,5-Dichlor-1,2,4-thiadiazols und Herrn Dr. Kurt Loening, Chemical Abstracts Service, Columbus, für die Lösung des Nomenklaturproblems bei II.

#### LITERATUR

1. Sosnovsky, G. *Chem. Rev.* **58** (1958) 509.
2. Senning, A. *Angew. Chem.* **75** (1963) 450.
3. Goerdeler, J. und El Tom, I. *Chem. Ber.* **98** (1965) 1544.
4. Hazell, A. C. *Acta Chem. Scand. Im Druck.*
5. Nelson, M. J. und Pullin, A. D. E. *J. Chem. Soc.* **1960** 604.
6. Kaufmann, H. P. und Liepe, J. *Ber.* **57** (1924) 923.
7. Baroni, A. *Atti Accad. Nazl. Lincei, Mem., Classe Sci. Fis., Mat. Nat.* **23** (1936) 871; *Chem. Abstr.* **31** (1937) 2364.
8. Emeléus, J. H., Haas, A. und Sheppard, N. *J. Chem. Soc.* **1963** 3168.
9. Lecher, H. und Joseph, G. *Ber.* **59** (1926) 2603.
10. Bailey, J. R. und McPherson, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **39** (1917) 1322.
11. Norman Jones, R., DiGiorgio, J. B., Elliot, J. J. und Nonnenmacher, G. A. A. *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1822.

Eingegangen am 23. Mai 1966.