

Darstellung und Eigenschaften der *N*-Sulfonyl-*N'*-sulfenyl- und der *N,N'*-Disulfenylschwefeldiimide

HANS CHRISTIAN BUCHHOLT und ALEXANDER SENNING*

Chemisches Institut der Universität Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Dänemark

und

PATRICK KELLY

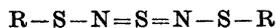
Chemisches Institut der Universität Newcastle, Newcastle-upon-Tyne, England

Eine Reihe von *N*-Sulfonyl-*N'*-sulfenylschwefeldiimiden, $R-SO_2-N=S=N-S-R'$, und ein *N,N'*-Disulfenylschwefeldiimid, $R-S-N=S=N-S-R$, wurden dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Massenspektren einiger charakteristischer Verbindungen werden diskutiert.

Die organischen Schwefeldiimidderivate stellen eine interessante Klasse der Heterocumulene¹ dar. Bisher waren ausser anorganischen Schwefeldiimidderivaten² folgende Typen von organischen Schwefeldiimidderivaten bekannt: $R-N=S=N-R'$,³⁻⁵ $R-N=S=N-SO_2-R'$,³ $R-SO_2-N=S=N-SO_2-R$,³ $R-S-N=S=N-S-R$,⁶⁻⁸ $R-N=S=N-P(O)R'_2$ ⁹ und $ROOC-N=S=N-COOR$.¹⁰ Eine Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse mit diesen Verbindungen geben Ulrich¹ sowie Kresze und Wucherpfennig.³ Im Rahmen unserer Arbeiten mit *N*-Sulfonylverbindungen¹¹⁻¹³ und Sulfinssäurederivaten¹⁴⁻¹⁶ beschäftigen wir uns in der vorliegenden Arbeit mit der rationellen Darstellung der bisher schwer zugänglichen *N*-Sulfonyl-*N'*-sulfenylschwefeldiimide¹⁵ *I* und *N,N'*-Disulfenylschwefeldiimide⁶⁻⁸ *II* und der Untersuchung ihrer Eigenschaften.



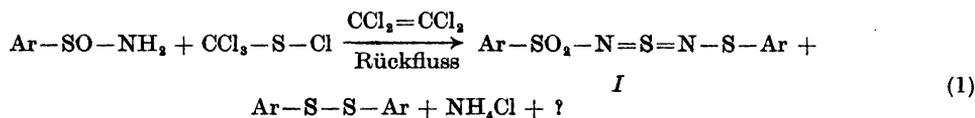
I



II

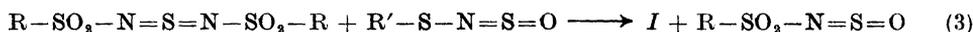
* Zuschriften an A.S.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Beobachtung, dass aromatische Sulfinsäureamide bei der Umsetzung mit Trichlormethansulfonylchlorid geringe Mengen *N*-Sulfonyl-*N'*-sulfonylschwefeldiimid bilden.¹⁵

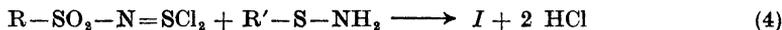


Von präparativem Interesse ist diese Bildungsweise nicht, da die Ausbeute nur wenige Prozent beträgt und ausserdem lassen sich nach (1) keine unsymmetrischen Verbindungen *I* ($R \neq R'$) darstellen.

Wir konnten feststellen, dass sich Umsulfonylierungsreaktionen mit *N,N'*-Disulfonylschwefeldiimiden und Sulfenamiden (2) bzw. *N*-Sulfonylsulfenamiden¹⁷ (3) zur ergiebigen Darstellung von (auch unsymmetrischen) *N*-Sulfonyl-*N'*-sulfonylschwefeldiimiden *I* eignen. Dabei wird das *N,N'*-Disulfonylschwefeldiimid zweckmässigerweise nicht isoliert, sondern *in situ* aus *N*-Sulfonylsulfonamid und Pyridin gebildet.³



Eine dritte Möglichkeit besteht in der Umsetzung von *N*-Sulfonyliminoschwefeldichloriden³ mit Sulfenamiden in Gegenwart von Base nach (4).



In Tabelle 1 sind die wichtigsten Daten der Verbindungen *I a* bis *I i* zusammengefasst. In Tabelle 2 sind die Massenspektren der Verbindungen *I a*, *I d* und *I e* wiedergegeben. Man findet alle zu erwartenden Fragmente. Die Abwesenheit der Fragmente $[\text{R-SO}_2\text{-S-R}']^+$ und $[\text{R-S-S-R}']^+$ im Massenspektrum von *I d* deutet darauf hin, dass diese Ionen von Verunreinigungen herrühren und nicht durch Fragmentierung des Molekülions entstehen. Interessant ist das mit hoher Intensität auftretende Fragment $[\text{R'-S}\equiv\text{N}]^+$, dem in der Kohlenstoffchemie das stabile Ion $[\text{R-C}\equiv\text{N}]^+$ entspricht. Wir untersuchen zur Zeit die Darstellungsmöglichkeiten für die mit den Nitrilen isosteren Sulfinnitrile $\text{R-S}\equiv\text{N}$, von denen bereits zwei anorganische Vertreter ($\text{R} = \text{F}$ bzw. Cl^2) bekannt sind. Die Abwesenheit des Ions $[\text{R'-S}]^+$ im Massenspektrum von *I d* deutet ebenfalls darauf hin, dass dieses Ion von den stickstofffreien Verunreinigungen $\text{R-SO}_2\text{-S-R'}$ und R-S-S-R' stammt.

Betrachtet man die chemischen Eigenschaften von *I*, so fällt vor allem die im Vergleich zu den *N,N'*-Disulfonylschwefeldiimiden stark herabgesetzte Reaktivität auf. Dies spielt unter anderem bei der Isolierung der Verbindungen eine Rolle, wo sich eventuell anwesendes *N,N'*-Disulfonylschwefeldiimid oder *N*-Sulfonylsulfonamid durch Behandlung mit Äthanol entfernen lässt.

I d wird z.B. von Wasser nur langsam hydrolysiert, während 1 N NaOH zu *p*-Toluolsulfonamid, *o*-Nitrobenzolsulfenamid und Sulfid abbaut.

I d reagiert bei Zimmertemperatur weder mit Brom in Chloroform noch mit Ozon.

Bestrahlt man *I d* in Acetonlösung 20 Stunden mit ultraviolettem Licht ($\lambda > 310 \mu$), lässt sich dünnschichtchromatographisch nur die Ausgangsverbindung nachweisen.

Tabelle 1. N-Sulfonyl-N'-sulfenylschwefeldiimide, R-SO₂-N=S=N-S-R'.

Verbindung	R	R'	F: (Lsgm.)	Summenformel	
<i>I a</i>	Phenyl	Phenyl	139–140° (Acetonitril)	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₂	
<i>I b</i>	4-Chlorphenyl	4-Chlorphenyl	156–159° (Äthylacetat)	C ₁₂ H ₉ Cl ₂ N ₂ O ₂ S ₂	
<i>I c</i>	<i>p</i> -Tolyl	<i>p</i> -Tolyl	144–146° (Acetonitril)	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	
<i>I d</i>	<i>p</i> -Tolyl	2-Nitrophenyl	198–199,5° (Chloroform/ Äther)	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₄ S ₂	
<i>I e</i>	<i>p</i> -Tolyl	4-Chlorphenyl	146–148° (abs. Äthanol)	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ O ₂ S ₂	
<i>I f</i>	<i>p</i> -Tolyl	2-Benzthia- zoly	199–201° (Dioxan)	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₂ S ₄	
<i>I g</i>	Phenyl	2-Nitrophenyl	196,5–197,5° (Acetonitril)	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₄ S ₂	
<i>I h</i>	Phenyl	4-Chlorphenyl	143,5–146° (Benzol)	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₂ S ₂	
<i>I i</i>	Chlormethyl	2-Nitrophenyl	176–179° (Benzol)	C ₇ H ₆ ClN ₃ O ₄ S ₂	
Verbindung	C (% gef./ber.)	H (% gef./ber.)	Cl (% gef./ber.)	N (% gef./ber.)	S (% gef./ber.)
<i>I a</i>	46,68/46,43	3,15/3,25	—	9,16/ 9,03	30,71/30,99
<i>I b</i>	37,82/38,00	2,05/2,13	20,26/18,69	7,33/ 7,39	26,63/25,36
<i>I c</i>	49,56/49,67	4,06/4,17	—	8,31/ 8,28	26,34/28,43
<i>I d</i>	42,25/42,25	2,75/3,00	—	11,45/11,37	—
<i>I e</i>	43,4 /43,4	3,2 /3,31	—	7,6 /7,79	—
<i>I f</i>	—	—	—	10,81/11,01	33,09/33,62
<i>I g</i>	—	—	—	11,98/11,83	27,34/27,06
<i>I h</i>	—	—	10,04/10,28	—	27,43/27,90
<i>I i</i>	—	—	9,78/10,82	—	—
Verbindung	νSO ₂ (cm ⁻¹) ^a		νS=N (cm ⁻¹) ^b		λ _{max} (mμ) ^c
<i>I a</i>	1138	1310	957		416
<i>I b</i>	1140	1312	970		372
<i>I c</i>	1140	1310	970		426
<i>I d</i>	1155	1325	970		380
<i>I e</i>	1138	1312	960		386
<i>I f</i>	1140	1312	985		417 ³
<i>I g</i>	1140	1315	950		381
<i>I h</i>	1150	1315	954		377
<i>I i</i>	1144	1320	972		380

^a gemessen in KBr (Pressling). ^b gemessen in Äthanol. ^c gemessen in Dioxan.

Nach der Pyrolyse von *I d* bei 220° erhält man nur ein schwarzes, schlecht definiertes (vermutlich hochpolymeres) Produkt, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Tabelle 2. Die Massenspektren von *I a*, *I d* und *I e*.

<i>I a</i>			Strukturvorschlag	<i>I d</i>	<i>I e</i>
<i>m/e</i> gef.	<i>m/e</i> ber.	<i>I</i> (<i>m/e</i> 77=100 %)		<i>m/e</i>	<i>m/e</i>
309,9903	309,9904	3,75	[R-SO ₂ -N=S=N-S-R'] ⁺	369	358
264,0156	264,0153	1,44	[R-SO ₂ -NS-R'] ⁺	323 ^a	312
250,0112	250,0122	1,00	[R-SO ₂ -S-R'] ⁺	—	298
218,0229	218,0224	4,48	[R-S-S-R'] ⁺	—	266
201,9870	201,9870	0,73	[R-SO ₂ -N=S=N-H] ⁺	216	216
200,0531	200,0533	0,77	[R-NS-R'] ⁺	259	248
168,9891	168,9892	27,1	[R'-S-N=S=N] ⁺	214	203
157,0197	157,0197	3,93	[R-SO ₂ -NH ₂] ⁺	171	171
141,0006	141,0009	12,1	[R-SO ₂] ⁺	155	155
137,0172	137,0172	4,14	[R'-SN ₂] ⁺	182	171
125,0062	125,0061	29,8	[R-SO] ⁺	139	139
123,0145	123,0145	57,2	[R'-S≡N] ⁺	168	157
109,0111	109,0111	40,15	[R'-S] ⁺	—	143

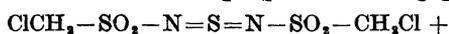
^a nicht [C₁₃H₁₁N₂O₄S₂]⁺, sondern [C₇H₇-SO₂-N=S=N-S-C₆H₄]⁺.

I a geht mit 2,3-Dimethylbutadien-1,3 in siedendem Benzol keine Diels-Alder-Reaktion ein.

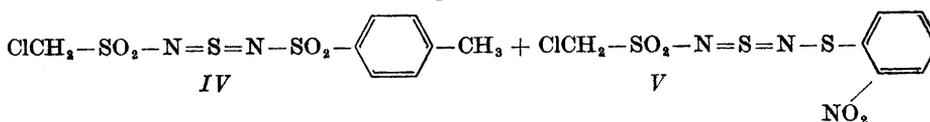
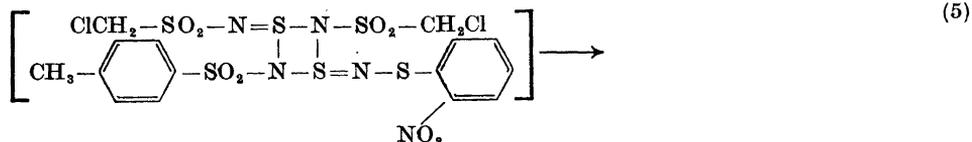
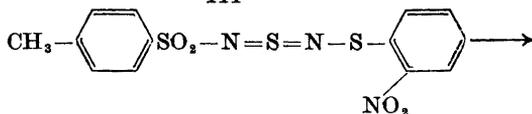
Bei der Oxidation von *I d* mit Blei(IV)acetat (in Acetonitril bei Zimmertemperatur), mit Kaliumpermanganat (in Aceton) oder Selendioxyd (in siedendem Xylol) wurden ausser *p*-Toluolsulfonamid und 2,2'-Dinitrodiphenylsulfid keine wohldefinierten Produkte erhalten.

Nach Rückflusskochen von *I d* mit *o*-Nitrobenzolsulfenamid oder Chlormethansulfonamid in Benzol war keine Reaktion festzustellen.

In der Quasi-Wittig-Reaktion zwischen *I d* und *N,N'*-Bis-(chlormethansulfonyl)-schwefeldiimid *III* lässt sich durch überschüssiges *III* eine 92 %-ige Ausbeute der Disproportionierungsprodukte *IV* und *V* erzwingen.



III



I f liefert beim Rückflussskochen mit Äthanol *p*-Toluolsulfonamid und Bis-(2-benzthiazolyl)-disulfid.

I d lässt sich ohne Reaktion 1 Stunde mit überschüssigem Phenylisocyanat auf 160° erhitzen.

Erhitzt man *I d* mit überschüssigem Benzaldehyd auf 160–180°, erhält man als einziges wohldefiniertes Produkt 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid.

Von besonderem Interesse ist die Reaktion von *I* mit organischen Basen:

Erwärmt man *I d* und 2-Naphthylamin unter Rückfluss in Benzol, erhält man *p*-Toluolsulfonamid (99 % Ausbeute) und 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid (97 % Ausbeute).

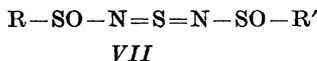
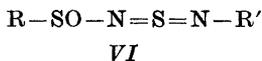
Rückflussskochen von *I d* mit Isobutylamin liefert neben *p*-Toluolsulfonamid 38 % *N,N'*-Bis-(2-nitrobenzolsulfenyl)-schwefeldiimid *II* (R = 2-C₆H₄-NO₂).

Bei der entsprechenden Reaktion mit Morpholin beträgt die Ausbeute an *II* 70 %.

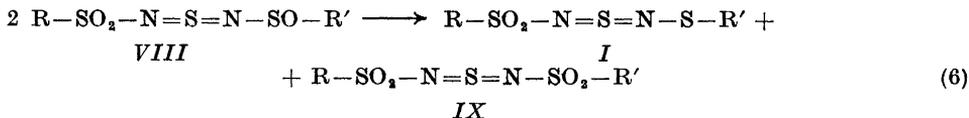
Die Umsetzung von *I d* mit Triäthylamin liefert *p*-Toluolsulfonamid und 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid.

Mit *N,N*-Dimethylhydrazin reagiert *I d* bereits bei Zimmertemperatur unter Bildung von *p*-Toluolsulfonamid und einem wenig haltbaren Produkt, das unter Gasentwicklung 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid bildet.

Unsere Versuche zur Darstellung von *N*-Sulfinylschwefeldiimiden *VI* und *N,N'*-Disulfinylschwefeldiimiden *VII* blieben erfolglos.

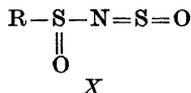


Bei der Umsetzung von *N,N'*-Bis-(*p*-toluolsulfonyl)-schwefeldiimid mit *p*-Chlorbenzolsulfinamid isoliert man hauptsächlich *I e*, was man sich durch Disproportionierung der ursprünglich gebildeten Verbindung *VIII* erklären kann.

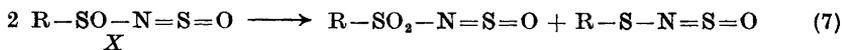


Das unsymmetrische Disulfonylschwefeldiimid *IX* kann dann nochmals mit R'-SO-NH₂ reagieren; wobei im obigen Falle unter anderem *I b* resultiert, dass sich massenspektrometrisch nachweisen lässt (siehe Versuchsteil).

Auch die Bildung von *I* nach (1) ist wohl als Disproportionierung von ursprünglich gebildetem *VII* (R=R') aufzufassen.



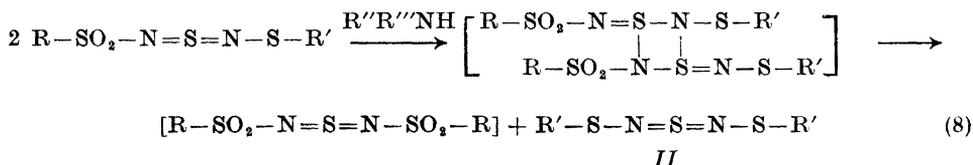
Bei den *N*-Sulfinylsulfinamiden *X*, die sowohl als solche als auch als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von *N*-Sulfinylschwefeldiimiden *VI* bzw. *VII* von Interesse wären, muss man ebenfalls eine quantitative Disproportionierung (7) annehmen.



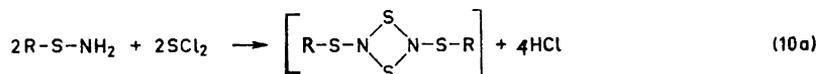
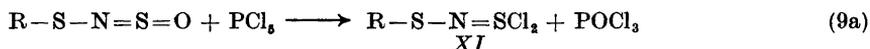
So erhielt bereits Maschke¹⁸ bei der Umsetzung von Sulfinamiden mit *N*-Sulfinylsulfonamiden lediglich *N*-Sulfinylsulfenamid.

Auch unter den schonenden Bedingungen, die Olah *et al.*¹⁹ für die Darstellung des *N*-Sulfinylbenzamids angaben, erhält man nach unseren Versuchen aus Sulfinamiden und Thionylchlorid ebenfalls kein *X*, sondern nur *N*-Sulfinylsulfenamid.

N,N'-Disulfinylschwefeldiimide *II* wurden erstmals 1963 von Weiss und Piechaczek⁶ aus Tetraschwefeltetranitrid und Grignardreagenz erhalten. Wie bereits oben erwähnt, erhielten wir *II* ($R = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$) bei der Umsetzung von *I d* mit primären oder sekundären aliphatischen Aminen. Wir nehmen an, dass diese Reaktion nach (8) als Disproportionierung aufzufassen ist und dass das Amin die Rolle eines Katalysators spielt.



II ($R = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$) liess sich darüber hinaus auch nach (9) und (10) darstellen. Das labile Zwischenprodukt *XI* wurde nicht isoliert, sondern unmittelbar weiter umgesetzt.



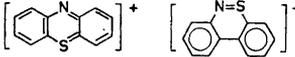
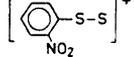
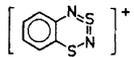
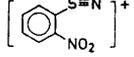
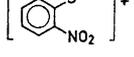
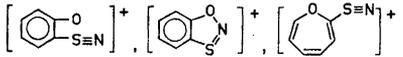
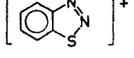
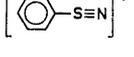
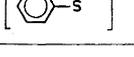
N,N'-Bis-(2-nitrobenzolsulfinyl)-schwefeldiimid schmilzt unter Zersetzung bei 221,5–222,5°, ist tiefrot ($\lambda_{\text{max}} = 471 \text{ m}\mu$, gemessen in Dioxan) und recht unreaktiv. Im Infrarotspektrum tritt eine charakteristische Bande bei 1125 cm^{-1} (gemessen in KBr) auf. Die im Massenspektrum auftretenden charakteristischen Fragmente sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Wieweit die Schwefel-Schwefel-Bindungen enthaltenden Fragmente bei *m/e* 308 und 186 wirklich Folgeprodukte des Molekülions sind oder auf eine Verunreinigung mit 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid zurückzuführen sind, sei dahingestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die hier wiedergegebenen Massenspektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ MS9 der Firma A.E.I. Ltd. (Manchester) aufgenommen. Temperatur der Ionisationskammer 150° (Direkteinlasssystem), Ionisationsenergie 70 eV.

Tabelle 3. Das Massenspektrum von *o*-NO₂-C₆H₄-S-N=S=N-S-C₆H₄-NO₂-*o*.

<i>m/e</i> (gemessen)	Summenformel <i>m/e</i> (berechnet)	Strukturvorschlag
368	[C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₄ S ₂] ⁺ 368	[<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -S-N=S=N-S-C ₆ H ₄ -NO ₂ - <i>o</i>] ⁺
336	[C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₄ S ₂] ⁺ 336	[<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -S-N=N-S-C ₆ H ₄ -NO ₂ - <i>o</i>] ⁺
322	[C ₁₂ H ₈ N ₃ O ₄ S ₂] ⁺ 322	[<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -S-N=S-C ₆ H ₄ -NO ₂ - <i>o</i>] ⁺
308	[C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄ S ₂] ⁺ 308	[<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -S-S-C ₆ H ₄ -NO ₂ - <i>o</i>] ⁺
199,9722	[C ₆ H ₄ N ₂ O ₂ S ₂] ⁺ 199,9714	[<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -S-N=S] ⁺
198,0376	[C ₁₂ H ₈ NS] ⁺ 198,0377	
186	[C ₆ H ₄ NO ₂ S ₂] ⁺ 186	
167,9821	[C ₆ H ₄ N ₂ S ₂] ⁺ 167,9815	
167,9995	[C ₆ H ₄ N ₂ O ₂ S] ⁺ 167,9994	
153,9964	[C ₆ H ₄ NO ₂ S] ⁺ 153,9963	
138	[C ₆ H ₄ NOS] ⁺ 138	
136	[C ₆ H ₄ N ₂ S] ⁺ 136	
122,0064	[C ₆ H ₄ NS] ⁺ 122,0064	
108	[C ₆ H ₄ S] ⁺ 108	

Wir sind den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, für Chemikalien-spenden zu Dank verpflichtet.

N-Sulfonyl-*N'*-sulfenylschwefeldiimide I. Nach (1): 0,1 Mol Sulfamid, 5,5 ml (0,05 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid und 100 ml Tetrachloräthylen wurden 6–7 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Ammoniumchlorids wurde eingengt. Nach Versetzen des hinterbleibenden Öls mit Äther wurden Kristalle von I (R = R') erhalten, die zur Analyse mehrmals umkristallisiert wurden. Aus der Ätherphase erhielt man weiterhin auch noch das entsprechende Disulfid R-S-S-R. Nach dieser

Methode wurden die Verbindungen *I a* (Ausbeute 7,3 %), *I b* (Ausbeute 4,7 %) und *I c* (Ausbeute 6,5 %) erhalten.

Nach (2): 0,1 Mol Sulfenamid, 0,25 Mol *N*-Sulfinylsulfonamid, 2 ml trockenes Pyridin und 200 ml trockenes Benzol wurden bei Zimmertemperatur 2 Stunden gerührt. Anschliessend wurde noch 6–8 Stunden am Rückfluss gekocht (SO₂-Entwicklung). Nach dem Einengen im Vakuum wurde der flüssige braune Rückstand mit kaltem absolutem Äthanol (*I d–f*) bzw. kaltem absolutem Methanol (*I g–i*) versetzt. Die so erhaltenen orangegelben Kristalle wurden abgesaugt und zur Analyse umkristallisiert. Nach dieser Methode wurden erhalten (Ausbeute in %): *I d* (91), *I f* (79), *I g* (43) und *I i* (54).

Nach (3): 0,1 Mol *N*-Sulfinylsulfenamid, 0,25 Mol *N*-Sulfinylsulfonamid, 3 ml trockenes Pyridin und 200 ml trockenes Benzol wurden bei Zimmertemperatur 24 Stunden gerührt (*I e*) bzw. 6 Stunden am Rückfluss gekocht (*I d*). In beiden Fällen liess sich SO₂-Entwicklung beobachten. Nach Einengen im Vakuum wurde absolutes Äthanol zugesetzt, abgesaugt und zur Analyse umkristallisiert. Nach dieser Methode wurden erhalten (Ausbeute in %): *I d* (10) und *I e* (17).

Nach (4): 0,13 Mol *N*-Sulfinylsulfonamid, 0,14 Mol Phosphorpentachlorid und 140 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden bei Zimmertemperatur 1 Stunde gerührt. Anschliessend wurde eine heisse Lösung von 0,1 Mol Sulfenamid und 0,2 Mol trockenem Pyridin in 90 ml trockenem Benzol zugegeben. Nach 12-stündigem Rühren ohne äussere Erwärmung wurde im Vakuum eingengt, mit absolutem Äthanol versetzt, abgesaugt und zur Analyse umkristallisiert. Nach dieser Methode wurde erhalten (Ausbeute in %): *I d* (67). Daneben isolierte man noch 10 % *II* (R = 2-C₆H₄-NO₂).

Umsetzungen mit Sulfinamiden. Ersetzte man in den Vorschriften (2) und (4) das Sulfenamid durch Sulfinamid, erhielt man auf Grund der Disproportionierung nach (6) dieselben Produkte.

So erhielten wir nach (2) mit den entsprechenden Sulfinamiden 46 % *I e* und 41 % *I h*. Im Massenspektrum von *I e* lassen sich Spuren des Molekülions von *I b* nachweisen. Berechnet für C₁₂H₈³⁵Cl₂N₂O₂S₃: *m/e* 377,9125; gef. 377,91286. Berechnet für C₁₂H₈³⁵Cl³⁷ClN₂O₂S₃: *m/e* 379,9095; gef. 379,9086.

Nach (4) erhielten wir bei Einsatz des entsprechenden Sulfinamids 30 % *I e*.

Umsetzung von I d mit N,N'-Bis-(chlormethansulfonyl)-schwefeldiimid II. 3,5 g (0,02 Mol) *N*-Sulfinylchloromethansulfonamid wurden in 10 ml trockenem Benzol gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen Pyridin 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Danach wurden 30 ml trockenes Benzol und 1,08 g (0,003 Mol) *I d* zugesetzt und 6,5 Stunden am Rückfluss gekocht. Die benzolische Lösung wurde von einem schwarzen Bodenkörper abdekantiert und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde mit Methanol digeriert und aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt 0,90 g (93 %) *I i*, F: 176–179°. Ein Kontrollversuch zeigte, dass nach 6,5 Stunden Rückflusskochen von *I d* mit Chloromethansulfonamid in Benzol keine Reaktion festzustellen war.

N,N'-Bis-(2-nitrobenzolsulfonyl)-schwefeldiimid II. Nach (8): 1,85 g (0,005 Mol) *I d*, 0,45 g (0,0052 Mol) Morpholin und 50 ml trockenes Benzol wurden 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Einengen im Vakuum und Digerieren mit Aceton hinterblieben 0,65 g (Rohausbeute 70 %) *II* (R = 2-C₆H₄NO₂), F: 209–212°. Ein analysenreines Präparat (aus Dioxan umkristallisiert) schmolz bei 221,5–222,5° und bildete tiefrote Kristalle. (Gef. N 15,17; S 25,58. Ber. für C₁₂H₈N₂O₂S₃: N 15,21; S 26,11).

Nach (9): 9,0 g (0,0416 Mol) *N*-Sulfinyl-2-nitrobenzolsulfenamid, 9,0 g (0,0431 Mol) Phosphorpentachlorid und 50 ml Kohlenstofftetrachlorid wurden 30 Min am Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde eine aus 5,0 g (0,0294 Mol) 2-Nitrobenzolsulfenamid, 7,5 ml trockenem Pyridin und 30 ml trockenem Benzol hergestellte Lösung zugesetzt und weitere 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde von den abgeschiedenen Kristallen abfiltriert. Nach Digerieren mit Methanol und Umkristallisieren aus Dioxan wurden 0,5 g (5 %) *II* (R = 2-C₆H₄NO₂) erhalten. Nach Einengen der Benzolphase und Zusatz von Methanol wurde 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid isoliert.

Nach (10): Zu einer Lösung von 8,5 g (0,0500 Mol) 2-Nitrobenzolsulfenamid und 7,9 g Pyridin in 200 ml trockenem Äther wurde unter Eiskühlung 5,2 g (0,0505 Mol) frisch destilliertes Schwefeldichlorid (in 100 ml absolutem Äther gelöst) zugesetzt. Nachdem alles zugesetzt war, wurde noch weitere 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der dunkelfarbene Bodenkörper wurde abfiltriert, nacheinander mit Äther, Methanol und Aceton digeriert und wie oben aufgearbeitet. Ausbeute 3,0 g *II* (R = 2-C₆H₄NO₂) (33 %).

LITERATUR

1. Ulrich, H. *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Academic, New York und London 1967.
2. Becke-Goehring, M. und Fluck, E. In Colburn, C. B. *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, London und New York 1966, Bd. 1, S. 150.
3. Kresze, G. und Wucherpfennig, W. *Angew. Chem.* **79** (1967) 109.
4. Scherer, O. J. und Hornig, P. *Angew. Chem.* **78** (1966) 776.
5. Hörhold, H.-H. und Flossmann, K.-D. *Z. Chem.* **7** (1967) 345.
6. Weiss, J. und Piechaczek, H. *Z. Naturforsch.* **18b** (1963) 1139.
7. Haas, A. und Schott, P. *Angew. Chem.* **79** (1967) 322.
8. Fluck, E. *Z. anorg. allgem. Chem.* **312** (1961) 195.
9. Levchenko, E. S. und Sheinkman, I. E. *Zh. Obshch. Khim.* **34** (1964) 1145; *Chem. Abstr.* **61** (1964) 1787.
10. Levchenko, E. S., Bal'on, Ya. G. und Kirsanov, A. V. *Zh. Org. Khim.* **3** (1967) 2068; *Chem. Abstr.* **68** (1968) 39568.
11. Senning, A. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1958.
12. Senning, A. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1755.
13. Senning, A. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 1293.
14. Senning, A. *Angew. Chem.* **78** (1966) 1100.
15. Senning, A. und Kelly, P. *Chem. Commun.* **1967** 844.
16. Senning, A. *Chem. Commun.* **1967** 64.
17. Kresze, G., Maschke, A., Albrecht, R., Bederke, K., Patzschke, H. P., Smalla, H. und Trede, A. *Angew. Chem.* **74** (1962) 135.
18. Maschke, A., Dissertation, Technische Universität Berlin 1961.
19. Olah, G. A., Friedman, N., Bollinger, J. M. und Lukas, J. *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5328.

Eingegangen am 13. August 1968.