Beiträge zur Chemie des Schwefels, 97¹**S₆CH₂, ein neuer heterocyclischer Schwefelring**

F. FEHÉR, J. LEX und K.-H. LINKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
(Z. Naturforsch. **24 b**, 1485 [1969]; eingegangen am 21. August 1969)

S₇CH₂ (Schmp. 72–75 °C), ein heterocyclischer Schwefelring², wandelt sich bei längerem Stehen in S₆CH₂ (Schmp. 90 °C) um. Diese in der Literatur bisher noch nicht beschriebene Verbindung dürfte ebenfalls ringförmig aufgebaut sein.

Das Massenspektrum der Substanz zeigt als stärksten Peak den Molekelpeak bei der Massenzahl 206. Intensive Peaks werden für die Fragmentationen S₄CH₂⁺ und S₂CH₂⁺, wenig ausgeprägte für S₅CH₂⁺ und S₃CH₂⁺ beobachtet.

¹ 96. Mitt.: F. FEHÉR u. D. KÜRZ, Z. Naturforsch. **24 b**, 1089 [1969].

² F. FEHÉR u. W. BECHER, Z. Naturforsch. **20 b**, 1125 [1965].

Durch Umkristallisation aus Methylenchlorid werden gut ausgebildete Einkristalle erhalten. S₆CH₂ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Drehkristall-, Goniometer- und Präzessionsaufnahmen führen zu den Gitterkonstanten $a = 8,17_2 \text{ \AA}$, $b = 7,67_3 \text{ \AA}$, $c = 12,34_9 \text{ \AA}$, $\beta = 117,2^\circ$. Die Elementarzelle ist mit 4 Molekeln besetzt. Die Dichte läßt sich danach zu $1,990 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ berechnen. Nach der Schwebemethode wurde die Dichte dieser Substanz zu $2,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt. Aus den Auslöschungsbedingungen ergibt sich die Raumgruppe P2₁/c. Eine röntgenographische Strukturuntersuchung dieser im Vergleich zu S₇CH₂ und S₅CH₂³ sehr stabilen Verbindung wird zur Zeit durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für eine finanzielle Unterstützung.

³ F. FEHÉR, B. DEGEN u. B. SÖHNEN, Angew. Chem. **80**, 320 [1968].

Bis-(trimethylsilyl-methansulfonsäure)-imid

A. BLASCHETTE

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität,
Braunschweig(Z. Naturforsch. **24 b**, 1485–1486 [1969]; eingeg. am 18. September 1969)

Die Umsetzung von Methansulfochlorid mit Natriums-bis-(trimethylsilyl)-amid in Äther oder Petroläther bei –50° liefert neben Hexamethyldisilazan als einzigem löslichem Produkt einen gelblich-weißen Niederschlag (A), der außer NaCl und noch nicht identifizierten Schwefelverbindungen niederer Oxydationsstufe das Natriumsalz des Bis-(trimethylsilyl-methansulfonsäure)-imids (1) enthält. Zur vollständigen Umsetzung ist ein Molverhältnis von CH₃SO₂Cl : NaN[Si(CH₃)₃]₂ = 1 : 1,3 erforderlich; bei Anwendung von weniger Amid (beispielsweise 1:1) findet sich ein Teil des Sulfochlorids im Filtrat wieder. Pro Mol eingesetztem Amid wird ca. 0,7 Mol Hexamethyldisilazan gebildet.

Der Niederschlag A löst sich in Wasser mit gelber Farbe und stark alkalischer Reaktion vollständig auf, wobei noch etwas Hexamethyldisilazan entsteht. Beim

Ansäuern der wäßrigen Lösung mit starker Mineralsäure (nicht mit Essigsäure) wird schwer lösliches 1 ausgeschieden.

Bei 1 handelt es sich ebenso wie bei dem von HELFERICH et al.^{1–3} durch Kondensation von Methansulfochlorid mit Ammoniak oder mit Methansulfonamid erhaltenen Dimethansulfonsäureimid (3) um eine mittelstarke Säure. Aus dem Halbneutralisations-Potential bei der NaOH-Titration ihrer Lösungen in Methanol/Wasser (2:1) bei 25,0° wurden für 1 bzw. 3 pK_a-Werte von 3,00 bzw. 2,75 erhalten. In reinem Wasser als Lösungsmittel ergibt sich für 3 nach der gleichen Methode ein pK_a-Wert von 2,85. Die Acidität beider Verbindungen ist damit etwa der von Monochloressigsäure (pK_a 2,85) oder Methansulfonsäure⁴ (pK_a 2,28) vergleichbar. Im Gegensatz zu 3³ bildet 1 bei der Kristallisation aus Wasser kein Hydrat.

Erwartungsgemäß lassen sich 1 und 3 mit Diazomethan glatt zu 2 bzw. 4 methylieren. 2 konnte auch ohne vorherige Isolierung von 1 durch Einwirkung von Methyljodid auf das Produktgemisch A erhalten werden. Zur Darstellung größerer Mengen 4, das erstmalig von HELFERICH und GRÜNERT² als Nebenprodukt bei der Kondensation von CH₃SO₂Cl mit CH₂NH₂ zum CH₃SO₂NHCH₃ erhalten wurde, empfiehlt sich die Umsetzung des Silbersalzes von 3 mit Methyljodid.

Bei längerer Behandlung mit starker Säure oder Lauge in siedender alkoholisch-wäßriger Lösung wird 1 quantitativ unter Bildung von 3 desilyliert. Das SO₂NHSO₂-Gerüst von 3 erweist sich unter diesen Bedingungen als sehr solvolysebeständig. Durch Kochen mit Jod in Benzol (30 Stdn.) wird 1 nicht verändert.

¹ B. HELFERICH u. H. GRÜNERT, Liebigs Ann. Chem. **545**, 178 [1940].

² B. HELFERICH u. H. GRÜNERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1131 [1940].

³ B. HELFERICH u. H. FLECHSIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 532 [1942].

⁴ F. WUDL, D. A. LIGHTNER u. D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4099 [1967].