Persäureoxidation von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen zu Sulfoxiden¹

Oxidation of Sulfur-Nitrogen Compounds
to Sulfoxides by Peroxyacids¹

RALF STEUDEL und FRITZ ROSE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **33b**, 122–123 [1978];
eingegangen am 7. November 1977)

Sulfur-nitrogen Compounds, Oxidation,
Trifluoroperoxyacetic Acid,
Heptasulfur Imide, Thionyl Compounds

Trifluoroperoxyacetic acid reacts in 80% yield with $(S_7N)_2S$ to give colorless crystals of the known $(S_7N)_2SO$, and with S_7NH to give the formerly unknown unstable heptasulfurimide 3-oxide, S_7NHO , the properties and vibrational spectra of which are reported.

Kürzlich haben wir² und andere³ gezeigt, daß Thionylchlorid mit Heptaschwefelimid oder Heptaschwefelimidophenylquecksilber zu farblosen Kristallen von Bisheptaschwefelimidosulfoxid reagiert:

Wir haben jetzt gefunden, daß man $(S_7N)_2SO$ wesentlich eleganter und mit höherer Ausbeute (85%) durch Oxidation von $(S_7N)_2S$ mit Trifluorperessigsäure bei 20 °C darstellen kann:

Die Eigenschaften des so erhaltenen $(S_7N)_2SO$ (Schmelzpunkt, Zusammensetzung und IR-Spektrum) stimmen mit denen des aus Thionylchlorid erhaltenen Produktes überein. Diese Reaktion ist unseres Wissens die erste gezielte Oxidation einer Schwefel-Stickstoff-Verbindung durch Verwendung von Persäuren, die seit langem zur Darstellung organischer und anorganischer Sulfoxide verwendet werden.

Die analoge Oxidation von Heptaschwefelimid mit Trifluorperessigsäure bei –30 °C in Dichlormethan liefert Heptaschwefelimidoxid in 78% Ausbeute als farbloses, bei Raumtemperatur unbeständiges Pulver:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. STEUDEL, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Sekr. C 2, D-1000 Berlin-12.

S_7NHO ist nur unterhalb –25 °C längere Zeit haltbar; bei –15 °C tritt innerhalb von zwei Wochen Braunfärbung ein. An der Luft zersetzt sich S_7NHO bei 25 °C augenblicklich in exothermer Reaktion und unter Braunfärbung, Gas- und Rauchentwicklung. Im evakuierten Kolben verläuft die Zersetzung bei 25–60 °C quantitativ nach

Das entwickelte Gas ist dem Massen- und Infrarotspektrum zufolge reines SO_2 . Der zähflüssige, rotbraune Zersetzungsrückstand hat exakt die angegebene Zusammensetzung und enthält S_7NH , S_4N_4 und andere Verbindungen.

S_7NHO kann aus viel CS_2 durch Lösen bei –35 °C und Einengen der Lösung bei dieser Temperatur umkristallisiert werden. Die Löslichkeit in CS_2 , CH_2Cl_2 und $(C_2H_5)_2O$ ist jedoch sehr gering und reicht für eine Molmassenbestimmung nicht aus.

Die bei –50 bis –80 °C aufgenommenen Infrarot- und Raman-Spektren von S_7NHO sind am besten mit folgender Struktur vereinbar:

Die NH-Valenzschwingung (3229 cm^{-1}) sowie die beiden SN-Valenzschwingungen (800 , 690 cm^{-1}) sind gegenüber denen von S_7NH (3258 , 816 , 694 cm^{-1})⁴ nur wenig verschoben, woraus man auf das Vorliegen eines analogen Achtringes schließen kann. Die SO-Valenzschwingung (1110 cm^{-1}) entspricht der Gruppierung –S–SO–S–, während das Strukturelement –S–SO–NH– mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, da ν_{SO} in diesem Fall bei etwa 1140 cm^{-1} auftreten müßte⁵. Die beiden SSO-Deformationsschwingungen werden bei 402 und 431 cm^{-1} zugeordnet. Der vom S_8O ⁶ und $(C_6H_4Cl)_2S_3O$ ⁷ her bekannte Einfluß des Sauerstoffatoms auf die benachbarten Schwefel-Schwefel-Bindungen führt zu einer sehr langen und einer kurzen SS-Bindung, deren Valenzschwingungen bei 313 und 525 cm^{-1} liegen, während bei den denkbaren isomeren Oxiden mit dem Sauerstoffatom in 4- oder 5-Stellung zur NH-Gruppe zwei lange und eine bzw. zwei kurze SS-Bindungen, charakterisiert durch intensive Raman-Linien bei 300 – 340 cm^{-1} bzw. schwache Raman-Linien bei 500 – 530 cm^{-1} , auftreten müßten.

Der S_7N -Ring im S_7NHO wird weiterhin durch die beiden äußerst intensiven Raman-Linien bei $148/166\text{ cm}^{-1}$ bewiesen, die beim S_7NH bei 158 und 162 cm^{-1} beobachtet wurden⁴ und die mit ähnlichen Wellenzahlen auch bei anderen S_7N -Derivaten auftreten⁸.

Experimentelles

Herstellung der Persäurelösung: 872 mg H_2O_2 -Lösung (78 Gew.-%) werden in 50 ml trockenem

CH_2Cl_2 suspendiert und bei 0 °C mit 6,44 g Trifluoressigsäureanhydrid tropfenweise versetzt. Nach dem Verdünnen mit CH_2Cl_2 auf genau 100 ml bei 25 °C enthalten 5 ml Lösung genau 1 mmol $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$.

Darstellung von $(\text{S}_7\text{N})_2\text{SO}$: 510 mg (1 mmol) $(\text{S}_7\text{N})_2\text{S}$ werden in 200 ml trockenem CS_2 bei 20 °C mit 5 ml Persäurelösung tropfenweise versetzt, 15 min gerührt und nach Zugabe von 300 ml Diethylether im Vakuum auf 200 ml eingengt. Der flockige, leicht gelbe Niederschlag wird abfiltriert und aus CS_2 -Diethylether-Gemisch (2:1) umkristallisiert. Ausbeute 450 mg (85% der Theorie), Schmp. 136 °C.

Darstellung von S_7NHO : 4,79 g (20 mmol) S_7NH werden in 800 ml trockenem CH_2Cl_2 bei -30 °C mit 100 ml Persäurelösung tropfenweise versetzt, 30 min gerührt und anschließend bei -50 °C im Hochvakuum auf 250 ml eingengt. Der pulverförmige, farblose Niederschlag wird bei -30 °C abfiltriert,

zweimal mit je 100 ml kaltem Diethylether gewaschen und bei -30 °C/10⁻⁵ Torr 5 h lang getrocknet. Ausbeute 4 g (78% der Theorie).

Raman-Spektrum (krist., -85 °C; cm^{-1} , rel. Int.): 3229(1), 1112(13), 804(2), 697(2), 574(2), 525(9), 503(14), 478(73), 469(42), 450(30), 432(14), 404(20), 351(6), 335(7), 313(57), 307(sh), 295(sh), 277(18), 252(83), 218(44), 210(27), 192(33), 181(19), 166(100), 148(76), 96(38), 87(55), 69(>100), 56(82), 49(63), 32(>100).

IR-Spektrum (in CsI, -50 °C; cm^{-1} , rel. Int.): 1104 vs, 796 vs, 683 m, 544 m, 509 m-s, 493 m, 465 m, 443 m, 431 m, 401 vs.

Analysen: S_7NHO : Gewichtsverlust durch SO_2 -Entwicklung bei der Zersetzung: Ber. 12,55%, Gef. 12,12%.

$\text{S}_{13}\text{N}_2\text{H}_2$:

N Ber. 6,28% Gef. 6,26% (nach KJELDAHL),
H Ber. 0,45% Gef. 0,59% (gaschromatogr.).

¹ 52. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. Diese Arbeit wurde vom Verband der Chem. Industrie sowie vom Senator für Wirtschaft des Landes Berlin unterstützt. 51. Mitt.: R. STEUDEL u. F. SCHUSTER, J. Mol. Struct., im Druck.

² R. STEUDEL u. F. ROSE, Z. Naturforsch. **30b**, 810 [1975].

³ R. J. RAMSEY, H. G. HEAL u. H. GARCIA-FERNANDEZ, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976**, 237.

⁴ R. STEUDEL, J. Phys. Chem. **81**, 343 [1977].

⁵ R. STEUDEL, Z. Naturforsch. **25b**, 156 [1970]; der

Wert 1140 cm^{-1} ergibt sich als Mittel aus 1120 cm^{-1} für die Gruppe -S-SO-S- (z.B. in Trisulfanoxiden) und 1166 cm^{-1} für die Gruppe >N-SO-N< in $(\text{S}_7\text{N})_2\text{SO}$.

⁶ P. LUGER, H. BRADACZEK, R. STEUDEL u. M. REBSCH, Chem. Ber. **109**, 180 [1976].

⁷ R. STEUDEL, P. LUGER u. H. BRADACZEK, Chem. Ber. **110**, 3553 [1977].

⁸ Abbildungen der Spektren und weitere Einzelheiten finden sich in der Dissertation von F. Rose (Techn. Univ. Berlin 1977).