

# Über die Umsetzung von Polysulfiden mit Stickstoffmonoxid in nichtwäßrigen Lösungsmitteln – Nitrosodisulfide

The Reaction of Polysulfides with Nitrogen Monoxide in Non-Aqueous Solvents – Nitrosodisulfides

F. Seel\* und M. Wagner

Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken, D-6600 Saarbrücken

Z. Naturforsch. **40b**, 762–764 (1985); eingegangen am 22. Februar 1985

Nitrosodisulfides, Perthionitrites, Non-Aqueous Solvents

Polysulfides dissolved in non-aqueous solvents react under anaerobic conditions with nitric oxide to yield solutions of nitrosodisulfides. Through the action of NO upon  $(PNP)_2S_{12}$  **1** [ $P = P(C_6H_5)_3$ ] in acetone a stable compound  $PNP \cdot SSNO$  **2** could be obtained. **2** proved to be identical with a red  $PNP$ -salt which had been isolated as a product of the reaction of  $PNP \cdot NO_2$  with sulfur in acetone, hitherto taken for  $PNP \cdot SSNO_2$ . Clearly the product **3** of the action of triphenylphosphane upon **2** has to be regarded as  $PNP \cdot SNO$ .

## Einleitung

Es ist bekannt, daß die für die Chemie in wäßrigen Lösungen sehr charakteristischen gelben Polysulfid(-2)-Ionen in dipolaren Lösungsmitteln mit abgeschirmtem positivem Dipolende, wie z. B. Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) – in denen die Anionen gelöster Salze „nackt“, d. h. nur schwach solvatisiert vorliegen – in intensiv blaue und rote Polysulfid(-1)-Ionen,  $S_3^-$  und  $S_4^-$ , dissoziieren [1]. In Acetonitril sowie insbesondere in Aceton und anderen Ketonen lösen sich auch die Kronenether-Verbindungen der Alkalimetallpolysulfide(-2) und Polysulfide des Bistriphenylphosphaniminium-Kations,  $PNP^+$  [ $P = P(C_6H_5)_3$ ], unter Bildung der farbigen Schwefelradikalanionen. Die chemische Individualität dieser Spezies und der Lösungen, die sie enthalten, ist bisher kaum untersucht worden – wohl wegen der keineswegs einfachen analytischen Probleme, die bei einem derartigen Vorhaben erwachsen, und weil es sich herausgestellt hat, daß Teilchen, die in nichtwäßrigen Lösungen optisch oder auch auf andere Weise gefunden werden können, oftmals äußerst schwer als Bestandteile reiner Stoffe zu fassen sind. So hat ja die Identifizierung des  $S_3^-$ -Ions, des Farbträgers des Ultramarin-Blaus, Jahrzehnte benötigt, und viele, die es wagten, sich mit diesem Problem zu beschäftigen, sind Opfer von Irrtümern geworden (vgl. hierzu [1]).

Im folgenden wird über Umsetzungen von Stickstoffmonoxid mit  $S_3^-$  und  $S_4^-$  enthaltenden Lösungen berichtet, deren Ablauf visuell und UV/VIS- sowie auch  $^{15}N$ -NMR-spektrometrisch eindrucksvoll verfolgt werden kann.

## Versuchsergebnisse

Zunächst haben wir gefunden, daß eine tief blaue Lösung von Natriumtrisulfid(-1) in DMF – die sich durch Auflösen von Natriumsulfid oder -polysulfiden und Schwefel in entsprechender Menge unter anaeroben Bedingungen herstellen läßt – im Kontakt mit NO innerhalb von Sekunden orange-farbig wird. Die Ursache der Farbänderung ist auf

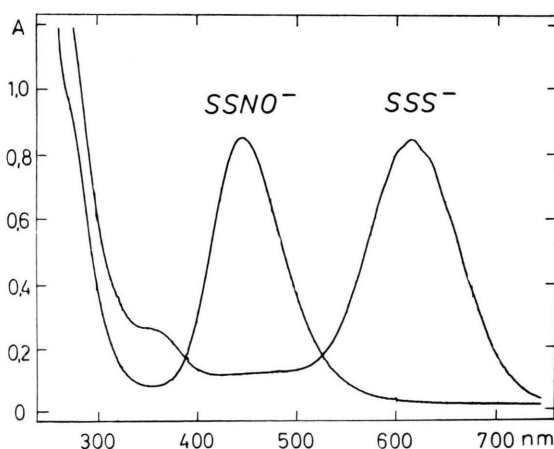


Abb. 1. Absorptionsbanden des Trisulfid(-1)-Ions und des Nitrosodisulfid-Ions in Dimethylformamid.  $c = 0,0025 \text{ mol/l}$ .

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Seel.

die Entstehung einer neuen Bande ( $\lambda_{\text{max}} = 448 \text{ nm}$ ) zurückzuführen, die etwa ebenso intensiv wie die verschwindende Bande des Trisulfid-Radikalions ( $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$  [1]) ist (vgl. Abb. 1). Eine weitere spektralphotometrische Untersuchung ergab, daß sich der neu entstandene Farbträger auch bei schonendem Eindampfen der Lösung unter Rückbildung von Polysulfid teilweise zersetzt, wodurch sich der neu gebildete Stoff der Analyse entzieht.

Erfolgreicher hinsichtlich der Isolierung eines reinen Stoffes war die Umsetzung eines tief rotvioletten Polysulfides  $(\text{PNP})_2\text{S}_{12}$  (**1**) mit Stickoxid in Aceton, die visuell und spektralphotometrisch ebenfalls gut zu beobachten ist. (**1** löst sich in Aceton infolge Disproportionierung des Anions in  $\text{S}_3^-$  sowie  $\text{S}_4^-$  und offensichtlich sehr lange Ketten bildende Polysulfid(-2)-Ionen mit intensiv blau-violetter Farbe.) Der 448-nm-Farbträger überstand in diesem Falle das Eindampfen der Lösung und nachfolgendes Wiederauflösen des Rückstandes. Bei einem präparativen Ansatz mit einer gesättigten Lösung von **1** ( $c = 0,005 \text{ mol/l}$ ) kristallisierte Schwefel aus. Nach dem Konzentrieren der Lösung (bis  $c = 0,2 \text{ mol/l}$ ) konnte durch Übersichten mit Diethylether eine tief rote Verbindung der Zusammensetzung  $\text{PNP} \cdot \text{S}_2\text{NO}$  (**2**) kristallin abgeschieden werden, die beim Wiederauflösen eine den 448-nm-Farbträger enthaltende Lösung ergab. Darauf, daß es sich bei diesem nicht um das Dithionitrat, sondern das Nitrosodisulfid- oder Perthionitrit-Ion,  $\text{SSNO}^-$ , handelt, deutet eine isolierte Bande bei  $595/\text{cm}$  im IR-Spektrum von **2**, die im Falle des bereits bekannten Perthiothionitrits  $\text{PNP} \cdot \text{SSNS}$  bei  $574/\text{cm}$  auftritt [2] und einer S–S-Schwingung zuzuordnen ist.

Der bei der Umsetzung von  $\text{NaS}_3$  mit NO zu  $\text{NaSSNO}$  in DMF entstehende Schwefel gibt sich im UV des Absorptionsspektrums dadurch zu erkennen, daß die kurzwellige Absorptionskante gegenüber der des Lösungsmittels in Richtung auf das sichtbare Gebiet verschoben ist. Wenn man den Eindampfrückstand der Umsetzung von  $\text{NaS}_3$  mit NO in DMF wieder auflöst und die Lösung abermals mit Stickoxid behandelt, ergibt sich wieder ein Spektrum, das (außer Schwefel) nur noch  $\text{SSNO}^-$  indiziert. Die Titelreaktion ist offensichtlich eine Gleichgewichtsreaktion: Lösungen von  $\text{NaSSNO}$ , die aus Natriumpolysulfiden in abgeschmolzenen Glasampullen hergestellt worden sind, werden beim Erwärmen zunächst grünstichig und dann blaugrün; beim

Abkühlen kehrt die orangerote Farbe wieder zurück, deren „Brillanz“ darauf zurückzuführen ist, daß sich an die 448-nm-Bande nicht unmittelbar ein Anstieg im UV anschließt.

Die Umsetzung von **1** mit Stickoxid wurde von uns auch unter Einsatz von  $^{15}\text{NO}$  kernresonanzspektrometrisch verfolgt. Sowohl die primär entstandene als auch die Lösung des isolierten mit  $^{15}\text{N}$  markierten Produktes **2** ergaben ein Signal bei  $334 \text{ ppm}$  bezogen auf  $\text{PNP} \cdot \text{NO}_3$  als internem Standard.

Lösungen von Nitrosodisulfiden sind wie alle Polysulfidlösungen sauerstoffempfindlich. Beim Verdünnen mit mehr oder weniger Wasser werden die orangegelben Lösungen rasch oder auch langsamer hydrolytisch unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Orientierende Untersuchungen haben ergeben, daß man für den Einstieg in die allgemeine und die Komplex-Chemie des  $\text{SSNO}^-$ -Anions geeignete Lösungen von Nitrosodisulfiden in Aceton dadurch sehr leicht erhalten kann, daß man Natrium- oder Kaliumpolysulfide durch Komplexbildung mit Kronenethern zur Lösung bringt und danach mit Stickstoffmonoxid umsetzt. Lösungen von Nitrosodisulfiden ergeben stets ein  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signal bei  $334 \text{ ppm}$  bez. auf  $^{15}\text{NO}_3^-$  als innerem Standard.

### Berichtigung

Überraschenderweise stellte sich auf Grund UV/VIS- und NMR-spektrometrischer Untersuchungen an Vergleichsproben heraus, daß das aus **1** hergestellte  $\text{PNP}$ -Nitrosodisulfid identisch mit einem früher erhaltenen roten  $\text{PNP}$ -Salz ist, das als eines der vielen Produkte der Umsetzung von  $\text{PNP}$ -Nitrit mit Schwefel in Aceton isoliert werden konnte, und in Ermangelung vollständiger Strukturdaten auf Grund seiner Bildungsweisen aus  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_2$  sowie Zersetzung unter Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  als  $\text{PNP}$ -Perthionitrat angesehen worden war [3]. (Die Verbindung entsteht auch aus  $\text{PNP} \cdot \text{NO}_2$  und **1** sowie durch Einwirkung von  $\text{NO}_2$  auf **1**.) Auf Grund dieser Tatsache muß es sich bei dem Umsetzungsprodukt von **2** mit Triphenylphosphan um ein Monothionitrit  $\text{PNP} \cdot \text{SNO}$  (**3**), nicht um ein Monothionitrat handeln [4]. Im Einklang mit dieser Vermutung steht die chemische Verschiebung des  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signales von **3** in Aceton,  $529 \text{ ppm}$  (bez. auf  $\text{PNP}^{15}\text{NO}_3$ ), die im Bereich der für  $\text{SNO}$ -Stickstoff gefundenen  $\delta$ -Werte ( $430$  bis  $550 \text{ ppm}$  [5]) liegt.

## Experimenteller Teil

### *Bistriphenylphosphaniminium-polysulfid (1)*

In einem früher beschriebenen, evakuierbaren Glasgefäß mit Filtriereinrichtung für Umsetzungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln unter anaeroben Bedingungen [6] mit einem Fassungsvermögen von 200 ml wurden 2 g wasserfreies Kaliumcarbonat, 2 g Schwefel und 1 g PNP-Chlorid nach vorherigem Pulverisieren gut vermischt, daraufhin nach dem Evakuieren des Gefäßes durch Aufkondensieren mit 10 ml wasserfreien Acetons überschichtet und 1 h lang magnetisch gerührt. Nach 3 d langem ruhigem Stehen wurde die zunächst blau, später violett und schließlich rot gewordene, über einem tief violette Kristalle enthaltendem Bodensatz stehende Lösung abdekantiert bzw. abfiltriert. Zur Isolierung der entstandenen hydrophoben Kristalle – es handelt sich hierbei um **1** – wurden zunächst durch zweimaliges je 5 min langes Digerieren mit je 100 ml Wasser darin lösliche Anteile des Bodensatzes abgetrennt. Nach dem Gefriertrocknen wurde nicht umgesetzter Schwefel durch fünfmaliges Rühren in jeweils 50 ml Benzol extrahiert. Isolierte Ausbeute 0,5 g. Die in Aceton schwer lösliche Verbindung ist nicht sehr luftempfindlich, sollte aber unter trockenem Stickstoff bzw. Argon oder im Vakuum aufbewahrt werden.

Gef. C 59,30 H 4,05 N 2,44 S 26,18,  
Ber. C 59,15 H 4,14 N 1,92 S 26,32.

Die Umsetzung ist eine interessante, durch Desolvatisierung der Anionen in den Bereich der Normaltemperatur verlegte Variante des „Schwefelleber“-Prozesses. In ähnlicher Weise läßt sich auch ein Dibenzokrone(18)-kaliumpolysulfid herstellen.

### *Bistriphenylphosphaniminium-nitrosodisulfid (2)*

Zur Darstellung von **2** konnte das gleiche Reaktionsgefäß verwendet werden, das zur Gewinnung von **1** eingesetzt worden war. Jedoch wurde mittels einer Schliffverbindung als Vorlage ein Rohr mit den Dimensionen eines (normalen) Reagenzglases angesetzt. 0,350 mg (0,5 mmol) **1** wurden durch Einkondensieren von 100 ml Aceton gelöst und bis zu einem Druck von 100 hPa der Einwirkung trockenen Stickoxids ausgesetzt, das einem Vorratsgefäß, welches einen Quecksilbertropfen enthielt, entnommen worden war. Dabei schied sich aus der tief violetten Lö-

sung sofort ein gelber Schwefelniederschlag ab und es bildete sich eine hell orangerote Lösung von **2**. Diese wurde durch Abkondensieren des Acetons bis auf etwa 5 ml eingengt und danach in die Vorlage eingefiltriert. Schließlich wurde mit 10 ml absoluten Ethers überschichtet. Im Verlaufe von einer Woche bildeten sich an den Wänden orthorhombische Kristalle von **2**, die bei raschem Arbeiten an der Luft nach Abgießen der überstehenden orangefelben (noch **2** enthaltenden) Lösung ohne Schwierigkeiten separiert und mit trockenem Ether gewaschen werden konnte. Isolierte Ausbeute 0,25 g. Aufbewahrung wie **1**.

Gef. C 68,37 H 4,78 N 4,62 S 10,30,  
Ber. C 68,35 H 4,78 N 4,43 S 10,14.

### *NMR-spektrometrische Untersuchungen*

Diese wurden mittels eines Bruker-Spektrometers AM-400 durchgeführt, das es gestattete,  $^{15}\text{N}$ -Spektren noch bei Konzentrationen unterhalb von  $0,005 \text{ mol } ^{15}\text{N/l}$  zu vermessen. Da es sich herausstellte, daß die notwendigerweise sehr dünnwandigen Probenröhrchen beim Auftauen darin enthaltener, mit flüssigem Stickstoff ausgefrorener Lösungen leicht springen, wurden die Röhrchen durch ein angeschmolzenes Rohr aus normalem Geräteglas, das auf der einen Seite zu einer kleinen Kugel aufgeblasen war und an der anderen einen Kernschliff besaß, zu einem Tergänzt. Der Kernschliff und das NMR-Probenrohr konnten durch Abschmelzkapillaren abgetrennt werden. **1** wurde mittels eines Trichters in die Kugel eingefüllt, daraufhin wurde das 10%  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  enthaltende Lösungsmittel in der erforderlichen Menge einkondensiert, und schließlich die Verbindung mit dem Vorratsgefäß für  $^{15}\text{NO}$  an der „Vakuumlinie“ hergestellt. ( $^{15}\text{NO}$  wurde durch Umsetzung von  $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$  mit KI und verd. Schwefelsäure gewonnen.) Nach dem Abgießen der erhaltenen Lösung von **2** vom ausgeschiedenen Schwefel in das Probenrohr wurde dieses vor dem Abschmelzen lediglich mit Trockeneis gekühlt.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise finanziell vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Auch danken wir Herrn Michael Schommer für die Aufnahme der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren.

Inzwischen wurde die Identität von **3** unabhängig von uns durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse auch von B. Krebs (Münster) sichergestellt.

- [1] F. Seel, H.-J. Güttler und A. Wieckowski, *Pure Appl. Chem.* **49**, 45 (1977), vgl. auch hier angegebene Literatur.
- [2] J. Bojes, T. Chivers, W. G. Laidlaw und M. Trisc, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4837 (1982).
- [3] F. Seel, *Chimia* **37**, 301 (1983); *Stud. Inorg. Chem.* **5**, 55 (1984).

- [4] F. Seel, R. Kuhn und G. Simon, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1622 (1984).
- [5] G. C. Levy und R. L. Lichter, „Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Spectroscopy“, J. Wiley, New York 1979.
- [6] F. Seel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **250**, 331 (1943).
- [7] F. Seel und H.-J. Güttler, *Angew. Chem.* **85**, 416 (1973); *Int. Ed. Engl.* **12**, 421 (1973).