

Salze des S₄N₄O₂ – Beispiele für die Abhängigkeit der Struktur von cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen von der Elektronendichte

Herbert W. Roesky*^a, Michael Witt^a, Bernt Krebs^b, Gerald Henkel^b
und Hans-Jürgen Korte^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt am Main^a,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^b,
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Eingegangen am 22. April 1980

Die Umsetzung von S₄N₄O₂ mit Nucleophilen (Alkoholate, Alkohole, Azide und Isocyanate) in alkoholischem Medium führt zu den Salzen **1a** – **h**. Für **1h** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. **1h** kristallisiert in der Raumgruppe P₂₁/n und enthält eine transannulare S – S-Bindung mit 248.2 (2) pm. Die Struktur von **1h** wird im Zusammenhang mit der Zunahme der Elektronendichte betrachtet und mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von CH₃Si(NSN)₃SiCH₃ (**2**) verglichen. **2** kristallisiert kubisch (Raumgruppe P₄32). Das bicyclische Molekül (S – N 150.4 (2), Si – N 173.7 (2) pm) hat praktisch D_{3h}-Symmetrie und zeigt keine S – S-Bindungen im Ring.

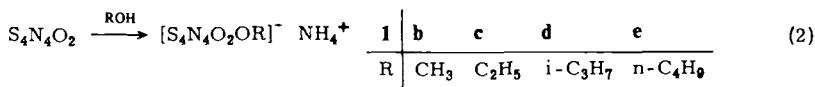
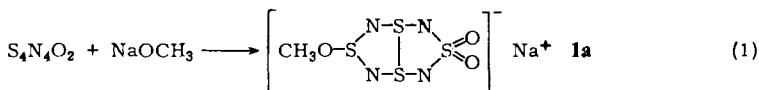
Salts of S₄N₄O₂ – Examples for the Dependence of the Structure of Cyclic Sulfur-Nitrogen Compounds on the Electron Density

The reaction of S₄N₄O₂ with nucleophiles (alcoholates, alcohols, azides, and isocyanates) in alcoholic solution leads to the salts **1a** – **h**. The structure of **1h** was determined by means of an X-ray analysis. **1h** crystallizes in the space group P₂₁/n and contains a transannular S – S-bond with 248.2 (2) pm. The structure of **1h** is considered in connection with the increase of electron density and compared with the results of the X-ray analysis of CH₃Si(NSN)₃SiCH₃ (**2**). **2** is cubic (space group P₄32). The bicyclic molecule (S – N 150.4 (2), Si – N 173.7 (2) pm) has approximate D_{3h} symmetry and shows no S – S bonds across the rings.

Es ist gut bekannt, daß nucleophile Substitutionen am S₈- oder S₄N₄-Ring zu Abbauprodukten führen, in denen die Schwefelatome in der Regel die Koordinationszahl 2 haben. So lassen sich beispielsweise bei der Einwirkung von Sulfid-Ionen auf elementaren Schwefel in Lösung keine verzweigten Sulfide isolieren¹⁾. Die Reaktion von S₄N₄ mit Tris(trimethylstannylyl)amin führt zu Schwefel und Bis(trimethylstannylyl)schwefeldiimid. Reaktionsmechanismen ließen sich auf diese Weise deuten²⁾.

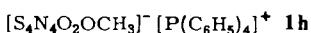
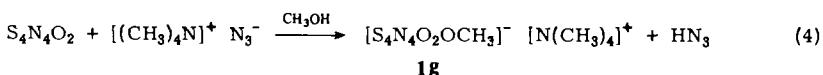
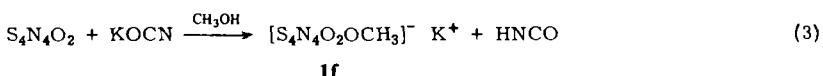
Es sind jedoch keine Reaktionen bei cyclischen S – N-Verbindungen bekannt, in denen ein nucleophiler Angriff auf ein Schwefelringatom als einleitender Schritt nachgewiesen wurde. Mit der Reaktion (1)³⁾ konnte zum ersten Mal ein solches Reaktionsprodukt isoliert werden. Die Bildung ähnlicher Anionen wurde bei der Umsetzung von S₄N₄O₂ mit Alkoholen bei 80 °C beobachtet. Als Kation bildete sich hierbei das NH₄⁺.

aus [Gl. (2)]. Die Ausbeute beträgt etwa 50%, bezogen auf eingesetztes $S_4N_4O_2$. Nahezu quantitative Ausbeuten an NH_4^+ -Salzen erhält man bei der Zugabe von gasförmigem Ammoniak zur alkoholischen $S_4N_4O_2$ -Lösung.



In **1** kann der Alkoholatrest reversibel ausgetauscht werden. Die Austauschbarkeit hängt lediglich von der eingesetzten Alkoholmenge ab und nicht von der Größe des Alkohols. Versuche, andere Nucleophile in das Ringsystem einzuführen, waren nicht erfolgreich, da Alkohol als Lösungsmittel verwendet werden mußte wegen der geringen Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln.

KOCN und $(CH_3)_4NN_3$ reagieren in Methanol unter Bildung von HNCO und HN_3 [Gl. (3) und (4)].



Vergleichsweise erhält man bei der Umsetzung von S_4N_4 und Aziden in Alkohol das $S_4N_5^-$ -Anion⁴⁾; dabei wird formal ein Nitren-Ion in eine Schwefel-Schwefel-Bindung des S_4N_4 eingeschoben. Durch Austausch des Na^+ -Kations von **1a** in Methanol gegen das Tetraphenylphosphonium-Ion ließen sich geeignete Kristalle (**1h**) für eine Röntgenstrukturanalyse gewinnen.

Eigenschaften

1a – h sind in trockenem Zustand hellgelbe bis hellviolette Feststoffe, die sich in polaren Lösungsmitteln mit violetter Farbe lösen. In Aceton und Acetonitril wird Zersetzung beobachtet. Die Massenspektren zeigen vom Anion nur Bruchstücke von $S_4N_4O_2$ und der zugehörigen Alkoxygruppe. **1a – h** sind bemerkenswert luftstabil, ihre thermische Belastbarkeit ist jedoch gering. Beim Erwärmen auf 70 °C tritt Zersetzung unter Dunkelviolettfärbung ein.

Beschreibung und Diskussion der Molekülstrukturen von **1h** und $CH_3Si(NSN)_3SiCH_3$ (**2**)

Kristalldaten

1h kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 1586.6(8)$, $b = 1127.7(6)$, $c = 1590.7(8)$ pm, $\beta = 108.78(4)^\circ$, $V = 2694.6 \cdot 10^6$ pm 3 , $d_x = 1.446$ g · cm $^{-3}$, $Z = 4$. **2** hat eine kubische Elementarzelle (Räumgruppe $P4_332$) mit $a = 1024.5(2)$ pm, $V = 1075.3 \cdot 10^6$ pm 3 , $d_x = 1.646$ g · cm $^{-3}$, $Z = 4$.

Die Kristallstrukturen von **1h** und **2** wurden durch vollständige Röntgenstrukturanalysen aus Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und für **1h** bis zu $R_1 = 0.047$, $R_2 = 0.048$, für **2** bis zu $R_1 = 0.026$, $R_2 = 0.025$ verfeinert. Die Atomkoordinaten und Temperaturparameter sind in Tab. 1 und 3, die Bindungsparameter in Tab. 2 und 4 zusammengefaßt, während Abb. 1 und 2 das Anion in **1h** bzw. ein Molekül in **2** zeigen.

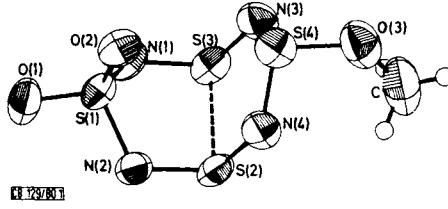


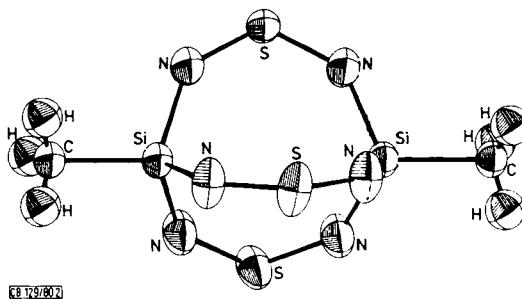
Abb. 1. Molekülstruktur des $[S_4N_4O_2OCH_3]^-$ -Anions in **1h** mit Atombezeichnungen und 50%-Schwingungsellipsoiden

Tab. 1. $[(C_6H_5)_4P]^+ [S_4N_4O_2OCH_3]^-$ (**1h**): Atomkoordinaten und Temperaturparameter mit Standardabweichungen

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S(1)	0.43496(8)	0.12402(9)	0.24499(7)	4.77(6)	4.14(5)	3.00(4)	-0.29(4)	1.67(4)	-0.19(4)
S(2)	0.46215(7)	0.20212(9)	0.41393(7)	5.13(6)	3.80(5)	4.31(5)	0.50(5)	1.87(4)	-0.58(4)
S(3)	0.51930(8)	0.00174(9)	0.39675(7)	6.06(6)	2.66(4)	3.96(5)	0.15(4)	2.15(4)	0.35(4)
S(4)	0.64171(8)	0.19059(10)	0.41903(8)	4.92(6)	4.18(5)	5.64(6)	-0.18(5)	1.64(5)	-0.04(5)
O(1)	0.36057(18)	0.10666(26)	0.16629(16)	5.93(17)	7.72(19)	3.34(13)	-0.35(4)	0.60(12)	-0.05(13)
O(2)	0.51297(17)	0.17635(22)	0.23311(16)	5.54(15)	4.63(14)	4.39(13)	-0.44(12)	2.90(11)	-0.51(10)
O(3)	0.71790(19)	0.20615(28)	0.51349(22)	4.92(16)	6.26(18)	6.98(16)	-0.31(14)	0.09(14)	-0.55(15)
N(1)	0.45778(21)	-0.00323(25)	0.29640(18)	5.85(15)	3.17(14)	3.03(13)	-0.28(14)	2.16(13)	-0.54(12)
N(2)	0.39957(19)	0.20154(26)	0.31111(19)	3.33(16)	3.92(15)	1.81(14)	1.67(12)	-0.10(12)	
N(3)	0.61350(20)	0.19084(28)	0.41621(21)	4.93(18)	3.59(16)	5.95(18)	0.97(14)	1.16(15)	-0.19(14)
N(4)	0.58523(20)	0.26044(25)	0.42271(20)	4.75(18)	2.88(15)	5.73(18)	0.34(13)	0.83(14)	-0.89(13)
C	0.59858(33)	0.17938(48)	0.59195(35)	7.16(31)	7.85(35)	6.37(28)	0.06(25)	-1.28(24)	-0.05(26)
H(1)	0.6452(22)	0.2196(29)	0.5937(21)						
H(2)	0.7442(21)	0.1906(29)	0.6413(21)						
H(3)	0.6801(22)	0.0947(29)	0.5871(23)						
P	0.14133(6)	0.19781(8)	0.48207(6)	3.29(4)	2.64(4)	3.01(4)	-0.11(4)	1.37(3)	-0.20(3)
C(1)	0.23740(22)	0.29277(29)	0.51216(21)	3.55(18)	2.47(16)	3.13(16)	-0.21(14)	1.35(14)	-0.59(14)
C(2)	0.31781(24)	0.25224(32)	0.57116(23)	3.76(19)	3.20(17)	3.98(19)	0.01(15)	1.28(15)	-0.59(14)
C(3)	0.39294(25)	0.32388(38)	0.59164(25)	3.62(19)	4.92(22)	4.26(20)	-0.04(17)	0.81(16)	-0.65(17)
C(4)	0.38823(27)	0.43504(38)	0.55394(27)	4.21(21)	4.38(21)	4.88(21)	-1.91(18)	1.79(19)	-1.74(18)
C(5)	0.30980(29)	0.47463(34)	0.49502(27)	5.02(23)	3.29(19)	5.14(21)	-1.04(17)	1.57(18)	-0.44(17)
C(6)	0.23409(25)	0.40406(32)	0.47362(23)	4.15(20)	3.17(19)	4.02(19)	-0.07(16)	1.26(15)	-0.21(15)
C(7)	0.138856(22)	0.11379(30)	0.38547(21)	3.11(17)	3.01(17)	3.01(16)	0.09(14)	1.31(14)	-0.14(13)
C(8)	0.20027(24)	0.13383(33)	0.34268(23)	3.95(20)	3.97(19)	3.83(19)	-0.76(15)	1.92(15)	-0.79(16)
C(9)	0.19274(26)	0.07045(37)	0.26391(25)	4.98(21)	4.91(21)	4.29(20)	-0.68(17)	2.58(18)	-0.83(17)
C(10)	0.25097(27)	-0.00599(36)	0.23071(23)	4.94(21)	4.78(21)	3.72(20)	-0.46(18)	1.03(16)	-0.37(17)
C(11)	0.06346(24)	0.03668(32)	0.27375(25)	3.91(19)	3.94(19)	3.20(20)	-0.51(16)	1.06(16)	-1.15(16)
C(12)	0.05051(24)	0.03363(31)	0.30520(23)	3.10(18)	3.11(18)	4.13(19)	-0.37(15)	1.58(15)	-0.53(15)
C(13)	0.51392(21)	0.10255(30)	0.57573(21)	3.17(18)	3.23(17)	2.89(16)	-0.20(14)	1.16(13)	-0.13(13)
C(14)	0.15713(23)	-0.01859(31)	0.57084(22)	3.78(18)	2.93(18)	3.88(18)	-0.17(14)	1.62(15)	0.02(14)
C(15)	0.16852(25)	-0.08682(35)	0.64595(27)	4.88(21)	3.36(19)	5.21(22)	-0.17(15)	2.06(18)	1.01(17)
C(16)	0.17398(26)	-0.03402(39)	0.72510(26)	4.30(21)	5.43(26)	4.00(20)	0.43(18)	1.38(17)	1.49(18)
C(17)	0.16845(26)	0.08776(40)	0.73085(24)	4.89(22)	5.87(24)	3.01(18)	0.31(18)	1.38(16)	-0.12(16)
C(18)	0.15797(24)	0.15701(32)	0.65573(24)	4.16(20)	3.81(19)	3.42(18)	0.18(15)	1.03(15)	-0.02(15)
C(19)	0.03984(21)	0.28189(29)	0.45345(21)	2.87(16)	2.85(17)	3.12(16)	-0.11(13)	0.97(13)	-0.21(13)
C(20)	0.01004(23)	0.33686(32)	0.36998(22)	3.60(18)	4.08(19)	3.24(18)	-0.14(15)	0.33(15)	0.27(14)
C(21)	-0.06558(25)	0.40541(34)	0.34612(24)	3.80(19)	4.19(20)	3.72(18)	0.39(17)	0.74(16)	0.74(16)
C(22)	-0.11405(24)	-0.41843(34)	0.40396(27)	3.44(19)	3.87(20)	4.68(21)	0.84(15)	0.97(16)	-0.38(17)
C(23)	-0.08638(25)	0.36379(36)	0.48597(24)	3.90(20)	5.06(21)	3.92(19)	0.51(17)	1.85(16)	-0.77(16)
C(24)	-0.00969(23)	0.29553(34)	0.51080(21)	3.97(19)	4.06(19)	2.86(16)	0.26(17)	1.29(14)	-0.35(15)

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] des Anions in **1h**

S(1) - O(1)	143.1(3)	O(1) - S(1) - O(2)	116.3(2)
S(1) - O(2)	143.7(3)	O(1) - S(1) - N(1)	107.8(2)
S(1) - N(1)	163.4(3)	O(1) - S(1) - N(2)	107.1(2)
S(1) - N(2)	163.4(3)	O(2) - S(1) - N(1)	111.4(2)
S(2) - N(2)	158.3(3)	O(2) - S(1) - N(2)	111.4(2)
S(2) - N(4)	159.8(4)	N(1) - S(1) - N(2)	101.7(2)
S(3) - N(1)	158.1(3)	N(2) - S(2) - N(4)	116.2(2)
S(3) - N(3)	160.4(4)	N(1) - S(3) - N(3)	117.1(2)
S(4) - N(3)	162.0(4)	N(3) - S(4) - N(4)	107.1(2)
S(4) - N(4)	161.5(4)	S(1) - N(1) - S(3)	116.1(2)
S(4) - O(3)	160.6(4)	S(1) - N(2) - S(2)	115.9(2)
O(3) - C	142.5(7)	S(3) - N(3) - S(4)	122.5(2)
S(2)...S(3)	248.2(2)	S(2) - N(4) - S(4)	123.3(2)
		N(3) - S(4) - O(3)	103.1(2)
		N(4) - S(6) - O(3)	102.9(2)
		S(4) - O(3) - C	118.8(3)

Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{H}_3\text{CSi}(\text{NSN})_3\text{SiCH}_3$ (**2**) mit 50%-SchwingungsellipsoidenTab. 3. $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NSN})_3\text{SiCH}_3$ (**2**): Atomkoordinaten und Temperaturparameter mit Standardabweichungen

Punkt-	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃	
S	12d	0.21238(8)	0.53762	3.48	3.45(3)	3.45	5.06(5)	1.30(3)	-1.61(3)	-1.61
Si	8c	0.48196(6)	0.48196		2.65(3)	2.65	2.65	-0.29(2)	-0.29	-0.29
N	24e	0.33828(20)	0.56426(20)	0.44570(22)	3.53(9)	3.50(9)	4.80(10)	0.35(7)	-1.39(8)	-1.17(9)
C	8c	0.58478(22)	0.58478		2.80(7)	2.80	2.80	-0.28(8)	-0.28	-0.28
H	24e	0.5425(23)	0.5877(28)	0.6590(25)	3.6(6)					

Tab. 4. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] in **2**

S1 - N	173.7(2)	(3x)	N - S1 - N	109.5(1)	(3x)
S1 - C	182.4(2)		N - S1 - C	109.4(1)	(3x)
S - N	150.4(2)	(2x)	N - S - N	122.9(1)	
C - H	88.0(3)	(3x)	S1 - N - S	137.9(2)	
			S1 - C - H	104(2)	(3x)
			H - C - H	115(3)	(3x)

Die Struktur des Anions in **1h** (Abb. 1 und Tab. 2) zeigt fast ideale C₃-Symmetrie mit der Alkoxygruppe gegenüber der SO₂-Gruppe. Der Angriff des Nucleophils erfolgt also nicht an einem der SO₂-Gruppe benachbarten Schwefelatom, wie man aufgrund der Elektronendichtevertteilung einer CNDO/2-Rechnung erwarten sollte⁵⁾. Im Gegensatz hierzu kann bei der Reaktion von S₄N₄O₂ mit polyfunktionellen Silylaminen⁶⁾ ein sinnvoller intramolekularer Mechanismus nur aufgestellt werden, wenn der Angriff des Aminstickstoffs an einem der SO₂-Gruppe benachbarten Schwefelatom erfolgt. Die dabei auftretende zusätzliche Elektronendichte wird durch Ringkontraktion und Eliminierung von substituierten Schwefeldiimiden kompensiert. Im Falle der Alkoxygruppe als Nucleophil ist eine solche Ringverengung nicht möglich, da keine geeignete Abgangsgruppe vorhanden ist. Hier wird die zusätzliche negative Ladung durch Ausbildung einer Schwefel-Schwefel-Bindung kompensiert. Der Abstand S(2) – S(3) liegt mit 248 pm zwischen dem des Dithionits⁷⁾ (239 pm) und dem des S₄N₄⁸⁾ (258 pm). In diesen Verbindungen haben die Schwefelatome, die an der S – S-Bindung beteiligt sind, alle die Koordinationszahl 3. Ähnliche Verhältnisse werden im S₅N₆⁹⁾ und im S₅N₆(CH₃)₂¹⁰⁾ beobachtet. Durch den Einbau einer Schwefeldiimidgruppe im S₄N₄, die man formal als Pseudoallengruppe bezeichnen kann, wird die Elektronendichte im S₄N₄-Teil des Moleküls erhöht und der S – S-Abstand im S₅N₆ auf 242.5 pm verkürzt. Um diesen Befund besser zu verstehen, haben wir die Struktur einer ähnlichen Verbindung untersucht. Danach zeigen Moleküle¹¹⁾, die anstelle der verbrückenden elektronenreichen Schwefelatome Si-Atome enthalten, daß die S – S-Wechselwirkung ein Minimum erreicht, und man findet für 2 D_{3h}-Symmetrie ohne die geringste Tendenz zu transannularen S – S-Bindungen (Abb. 2 und Tab. 4). Anhand dieser Beispiele kann man zeigen, daß sich die Strukturen von cyclischen und bicyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen durch Pseudoallengruppen beschreiben lassen. Eine empfindliche Sonde für die Elektronendichte in diesen Systemen ist die transannulare S – S-Wechselwirkung. Die S – N-Bindungslängen in **2** sind mit 150.4 pm erheblich kürzer als in **1h**; parallel dazu sind sowohl die Si – N – S- als auch die N – S – N-Bindungswinkel gegenüber den entsprechenden S – N – S- und N – S – N-Werten in **1h** signifikant vergrößert. Die unterschiedlichen Typen von S – N-Bindungslängen in **1h** sind mit abnehmenden Koordinationszahlen der beteiligten S-Atome nach kleineren Werten abgestuft.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sehr für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet. – IR-Spektren: Gerät 457 Perkin-Elmer, Nujol- und CCl₄-Verreibungen.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **1b – e**

a) 4.32 g (20 mmol) S₄N₄O₂ werden in der Hitze in 60 ml trockenem Benzol gelöst und 10 ml wasserfreier Alkohol in 10 ml Benzol schnell zugetropft. Die Lösung färbt sich sofort intensiv dunkelrot. Beim Abkühlen fallen die Ammonium-Salze in seidig schimmernden Blättchen aus. Die Feststoffe werden abfiltriert, mit Benzol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist, und i. Vak. getrocknet.

b) 4.32 g (20 mmol) $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ werden in 100 ml Alkohol aufgeschlämmt, und unter Rühren wird gasförmiges Ammoniak eingeleitet, bis kein Feststoff mehr vorhanden ist. Die violette Lösung wird i. Vak. auf die Hälfte eingeengt, und die Salze werden mit 200 ml Benzol ausgefällt. Die Reinigung erfolgt wie unter a).

Ammonium-7-methoxy-1 λ^4 ,3 λ^2 ,5 λ^4 ,7 λ^4 -tetra thia |-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octatrienid-3,3-dioxid (1b): Ausb. (nach der Reinigung) a) 2.6 g (49%), b) 4.0 g (75%). – IR: 3220 sst, 3050 Sch, 2910 Sch, 1446 st, 1422 Sch, 1418 sst, 1298 sst, 1238 Sch, 1151 sst, 1022 sst, 999 sst, 959 sst, 949 sst, 857 m, 722 st, 708 s, 690 cm^{-1} st.

$\text{CH}_7\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_4$ (265.4) Ber. C 4.53 H 2.66 N 26.39 S 48.33
Gef. C 4.4 H 2.7 N 26.4 S 47.4

Ammonium-7-ethoxy-1 λ^4 ,3 λ^2 ,5 λ^4 ,7 λ^4 -tetra thia |-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octatrienid-3,3-dioxid (1c): Ausb. a) 2.2 g (40%), b) 4.4 g (80%). – IR: 3210 sst, 3090 sst, 2850 Sch, 1460 Sch, 1430 sst, 1380 Sch, 1262 sst, 1149 st, 1090 s, 1030 sst, 982 m, 940 sst, 886 m, 874 m, 821 st, 728 st, 690 cm^{-1} st.

$\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_4$ (279.4) Ber. C 8.60 H 3.25 N 25.07 S 45.90
Gef. C 8.7 H 3.4 N 25.1 S 45.6

Ammonium-7-isopropoxy-1 λ^4 ,3 λ^2 ,5 λ^4 ,7 λ^4 -tetra thia |-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octatrienid-3,3-dioxid (1d): Ausb. a) 2.4 g (40%), b) 4.7 g (80%). – IR: 3200 sst, 3050 sst, 2850 Sch, 1460 Sch, 1428 sst, 1380 m, 1330 s, 1270 sst, 1150 sst, 1100 sst, 1032 sst, 950 sst, 930 s, 911 sst, 839 st, 820 st, 740 m, 722 s, 708 m, 682 cm^{-1} m.

$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_4$ (293.4) Ber. C 12.28 H 3.78 N 23.87 S 43.71
Gef. C 12.9 H 3.8 N 23.8 S 43.4

Ammonium-7-butoxy-1 λ^4 ,3 λ^2 ,5 λ^4 ,7 λ^4 -tetra thia |-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octatrienid-3,3-dioxid (1e): Ausb. a) 1.2 g (20%), b) 3.1 g (50%). – IR: 3190 sst, 3050 sst, 2950 st, 2850 Sch, 1460 Sch, 1440 Sch, 1425 sst, 1262 sst, 1148 sst, 1120 Sch, 1030 sst, 990 st, 928 sst, 859 m, 824 m, 765 s, 730 st, 701 cm^{-1} m.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_4$ (307.4) Ber. C 15.64 H 4.27 N 22.78 S 41.90
Gef. C 15.9 H 4.5 N 22.1 S 41.0

Arbeitsvorschrift für 1a, f, g

c) 4.32 g (20 mmol) $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ werden in 60 ml Benzol und 10 ml Methanol vorgelegt, und die stöchiometrische Menge Nucleophil wird über eine Feststoffbirne portionsweise zugegeben. Im Fall der Azide erfolgt die Reaktion erst bei höheren Temperaturen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben.

d) 4.32 g (20 mmol) $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ werden in 60 ml Methanol vorgelegt, und das Nucleophil, in wenig Methanol gelöst, wird zugetropft.

Zur Synthese von 1a wurden NaN_3 (c) und NaOCH_3 (c und d) eingesetzt; für 1f wurden KN_3 und KOCN (c) und für 1g $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{N}_3^-$ (c und d) verwendet. Zur Reinigung werden die Feststoffe in Methanol gelöst und bei -70°C zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute bezieht sich auf das Produkt vor der Umkristallisation.

Natrium-7-methoxy-1 λ^4 ,3 λ^2 ,5 λ^4 ,7 λ^4 -tetra thia |-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octatrienid-3,3-dioxid (1a): Ausb. 4.9 g (90%). – IR: 2920 s, 1452 m, 1422 s, 1278 sst, 1162 sst, 1028 sst, 991 st, 950 sst, 920 sst, 815 m, 738 st, 705 m, 690 st, 662 cm^{-1} st.

$\text{CH}_3\text{N}_4\text{NaO}_3\text{S}_4$ (270.3) Ber. C 4.44 H 1.12 N 20.43 Na 8.51 S 47.44
Gef. C 4.6 H 1.2 N 20.6 Na 8.4 S 46.3

Kalium-7-methoxy-1λ⁴,3λ²,5λ⁴,7λ⁴-tetrathia-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octatrienid-3,3-dioxid (1f): Ausb. 5.0 g (85%).

CH ₃ KN ₄ O ₃ S ₄ (286.4)	Ber.	C 4.16	H 1.06	K 13.65	N 19.56	S 44.78
	Gef.	C 4.4	H 1.1	K 13.5	N 19.7	S 44.4

Tetramethylammonium-7-methoxy-1λ⁴,3λ²,5λ⁴,7λ⁴-tetrathia-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octatrienid-3,3-dioxid (1g): Ausb. 4.3 g (68%). – IR: 3060 s, 2870 s, 1495 st, 1459 st, 1424 s, 1410 s, 1302 st, 1262 sst, 1141 sst, 1005 sst, 975 sst, 912 st, 862 s, 748 st, 729 st, 698 cm⁻¹ st.

C ₅ H ₁₅ N ₅ O ₃ S ₄ (321.5)	Ber.	C 18.68	H 4.70	N 21.79	S 39.90
	Gef.	C 18.7	H 4.7	N 21.8	S 39.7

Tetraphenylphosphonium-7-methoxy-1λ⁴,3λ²,5λ⁴,7λ⁴-tetrathia-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octatrienid-3,3-dioxid (1h)

e) 3.75 g (10 mmol) [(C₆H₅)₄P]⁺Cl⁻, gelöst in Methanol, werden zu 2.70 g (10 mmol) 1a, gelöst in Methanol, getropft. Das ausgefallene NaCl wird abfiltriert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach a) oder d).

f) 3.75 g (10 mmol) [(C₆H₅)₄P]⁺Cl⁻ werden in wenig Wasser von 0°C gelöst und unter kräftigem Rühren 2.70 g (10 mmol) 1a zugegeben, wobei unter Rosafärbung der Lösung ein feiner nadliger Niederschlag entsteht, der sofort abfiltriert, mit Dioxan und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Zur weiteren Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (60%). – IR: 3110 s, 3090 s, 1583 s, 1482 s, 1438 st, 1318 s, 1288 sst, 1190 s, 1170 s, 1137 sst, 1111 sst, 1005 sst, 946 sst, 928 s, 916 s, 861 s, 762 m, 709 sst, 695 m, 683 s, 661 cm⁻¹ m.

C ₂₅ H ₂₃ N ₄ O ₃ PS ₄ (586.7)	Ber.	C 51.18	H 3.95	N 9.55	P 5.28	S 21.86
	Gef.	C 51.2	H 4.0	N 9.7	P 5.2	S 21.9

Analog wird aus [(C₆H₅)₄As]⁺Cl⁻ das Arsoniumsalz hergestellt.

1,5-Dimethyl-3λ⁴,7λ⁴,10λ⁴-trithia-2,4,6,8,9,11-hexaaza-1,5-disilabicyclo[3.3.3]undecan-2,3,6,7,9,10-hexatetraen (2) wurde nach Lit.¹¹⁾ hergestellt.

Experimentelles zu den Strukturanalysen

Für die Strukturbestimmungen wurden mit einem Syntex P2₁-Diffraktometer (20°C, Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator, 2Θ – Θ-Methode) an Einkristallen mit den Dimensionen 1h: 0.12 × 0.32 × 0.16 mm³, 2: 0.15 × 0.15 × 0.15 mm³ Röntgenbeugungsdaten für 1h von 4751 (für 2 von 1525, nach Mittelung 303 unabhängigen) Reflexen gemessen. Dies entspricht vollständigen nichtäquivalenten Datensätzen im Bereich bis $(\sin \Theta)/\lambda = 60$ (für 2: 65) pm⁻¹. Davon wurden für 1h 1691 (für 2: 23 gemittelte) Reflexe mit $I < 1.96 \sigma(I)$ als nicht beobachtet behandelt; ihnen wurde für die Verfeinerung das Gewicht $w = 0$ zugeordnet. Absorptionskorrekturen waren nicht notwendig ($\mu = 4.4$ bzw. 8.5 cm⁻¹). Beide Strukturen wurden nach direkten Methoden mit dem Programmsystem MULTAN von Main, Germain und Woolfson gelöst und nach Kleinste-Quadrat-Methoden (volle Matrix) verfeinert. Als Gewichtsschema wurde verwendet: $1/w = [\sigma(F_0)]^2$ mit $\sigma(F_0) = \sigma(I)/(2 \cdot |F_0| \cdot Lp)$ mit $I = \text{Netto-Zählrate}$ und $Lp = \text{Lorentz- und Polarisationsfaktor}$. Die Atomformfaktoren für S, P, Si, O, N, C und H wurden den International Tables¹²⁾ entnommen und nicht auf anomale Dispersion korrigiert. Die Koordinaten der H-Atome konnten für beide Strukturen aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und zusammen mit isotropen Temperaturfaktoren (für 1h: mit fixiertem $B = 5.0$) verfeinert werden. Die R-Faktoren sind definiert als: $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum F_o$ und $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$; die anisotropen Temperaturfaktoren werden verwendet in der Form $\exp[-5 \cdot 10^3 (B_{11}a^*{}^2 h^2 + B_{22}b^*{}^2 k^2 + B_{33}c^*{}^2 l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$. Die Rechnungen wurden mit teilweise modifizierten Programmen des Syntex EXTL-Systems auf einem Data General Eclipse-

Rechner und mit dem Programm ORTEP von *C. Johnson* auf einer IBM 3032-Anlage ausgeführt. Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind von den Autoren (B. K.) erhältlich.

- 1) *H. Ziemann* und *W. Bues*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **455**, 69 (1979).
- 2) *H. W. Roesky* und *H. Wiezer*, *Chem. Ber.* **107**, 3186 (1974).
- 3) *H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs* und *H. J. Korte*, *Angew. Chem.* **91**, 444 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 415 (1979).
- 4) *J. Bojes, P. M. Boorman* und *T. Chivers*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 551 (1976).
- 5) *M. V. Andreoccia, M. Bossa, V. DiCastro, C. Furlani, G. Mattogno* und *H. W. Roesky*, *Z. Phys. Chem.* **118**, 137 (1979).
- 6) *H. W. Roesky, M. Witt, M. Diehl, J. W. Bats* und *H. Fuess*, *Chem. Ber.* **112**, 1372 (1979).
- 7) *J. D. Dunitz*, *Acta Crystallogr.* **9**, 579 (1956).
- 8) *B. D. Sharma* und *J. Donohue*, *Acta Crystallogr.* **16**, 891 (1963).
- 9) *H. W. Roesky, M. N. S. Rao, T. Nakajima* und *W. S. Sheldrick*, *Chem. Ber.* **112**, 3531 (1979); *T. Chivers* und *J. Proctor*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 642.
- 10) *W. S. Sheldrick, M. N. S. Rao* und *H. W. Roesky*, *Inorg. Chem.* **19**, 538 (1980).
- 11) *H. W. Roesky* und *H. Wiezer*, *Angew. Chem.* **86**, 130 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 146 (1974).
- 12) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, pp. 99 ff., Kynoch Press, Birmingham 1974.

[129/80]