

## Perhalogenierte 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Salze und 1,2,3,5-Dithiadiazole

Hans-Ulrich Höfs<sup>a</sup>, Jan W. Bats<sup>b</sup>, Rolf Gleiter<sup>c</sup>, Gabriele Hartmann<sup>a</sup>,  
Rüdiger Mews<sup>\*a</sup>, Mirjana Eckert-Maksić<sup>d</sup>, Heinz Oberhammer<sup>e</sup> und  
George M. Sheldrick<sup>a</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>a</sup>,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen,

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt<sup>b</sup>,  
Senckenberganlage, D-6000 Frankfurt,

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>c</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg,

Department für Organische Chemie und Biochemie, Institut „Rudjer Böskević“<sup>d</sup>,  
Zagreb, Jugoslawien, und

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen<sup>e</sup>,  
Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 22. Oktober 1984

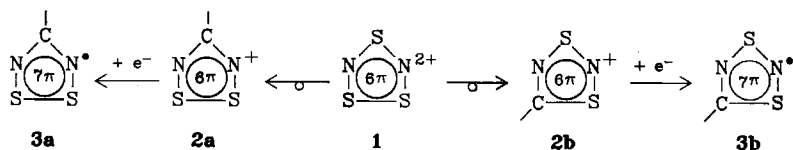
Synthesen der perhalogenierten 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Salze  $\text{FCN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  (**5**) (durch Metathese aus  $\text{ClCN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  mit  $\text{AgF}_2$ ),  $\text{FCN}_2\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$  (**5a**) (aus **5** und  $\text{AgAsF}_6$ ),  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  (**11**) (aus  $\text{CF}_3\text{CN}$  und  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  in fl.  $\text{SO}_2$  (bei dieser Reaktion werden als Nebenprodukte u.a.  $\text{S}_3\text{N}_3^+\text{FeCl}_4^-$  (**9**),  $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$  (**10**),  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  (**11a**) und  $\text{CF}_3\text{CN}_4\text{S}_3^+\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4^-$  (**12**) isoliert) und  $\text{BrCN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  (**15**) (aus **13c** und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) werden mitgeteilt. Durch Reduktion von  $\text{XCN}_2\text{S}_2^+(\text{Cl}, \text{Br})^-$  mit Zn in fl.  $\text{SO}_2$  entstehen die entsprechenden Radikale  $\text{XCN}_2\text{S}_2^\cdot$  (**13a–d**, X = F, Cl, Br,  $\text{CF}_3$ ) in hohen Ausbeuten. Diese Radikale sind im festen Zustand diamagnetisch. Durch Umsetzung von **13b** und **d** mit den ihnen zugrunde liegenden Chloriden lassen sich definierte Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{XCN}_2\text{S}_2)_3\text{Cl}$  (**16a, b**, X = Cl,  $\text{CF}_3$ ) erhalten. Bei der Umsetzung von  $\text{ClCN}_2\text{S}_2^+\text{SbCl}_6^-$  mit **13b** erfolgt dagegen Reduktion des Anions unter Bildung von  $(\text{ClCN}_2\text{S}_2)_2\text{SbCl}_5^-$  (**17**). Die Strukturen von **13d** und **16b** wurden durch Röntgen-, die von **13d** außerdem durch Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmt. Zum Verständnis der gefundenen Strukturen und der gemessenen ESR-Spektren von **13** wurden Modellrechnungen nach der MNDO-Methode an dem  $\text{RCN}_2\text{S}_2$ -System sowie an den möglichen Dimeren von **13** durchgeführt.

### Perhalogenated 1,2,3,5-Dithiadiazolium Salts and 1,2,3,5-Dithiadiazoles

Syntheses of the perhalogenated 1,2,3,5-dithiadiazolium salts  $\text{FCN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  (**5**) (by metathesis from  $\text{ClCN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  with  $\text{AgF}_2$ ),  $\text{FCN}_2\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$  (**5a**) (from **5** and  $\text{AgAsF}_6$ ),  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  (**11**) (from  $\text{CF}_3\text{CN}$  and  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  in liquid  $\text{SO}_2$  (in this reaction the by-products  $\text{S}_3\text{N}_3^+\text{FeCl}_4^-$  (**9**),  $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$  (**10**),  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  (**11a**), and  $\text{CF}_3\text{CN}_4\text{S}_3^+\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4^-$  (**12**) are isolated, too), and  $\text{BrCN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  (**15**) (from **13c** and  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) are reported. By reduction of

$\text{XCN}_2\text{S}_2^{\pm} (\text{Cl}, \text{Br})^-$  with Zn in liquid  $\text{SO}_2$  the corresponding radicals  $\text{XCN}_2\text{S}_2^{\cdot}$  (**13a–d**,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CF}_3$ ) are formed in high yields. These radicals are diamagnetic in the solid state. From **13b** and **d** and their corresponding chlorides distinct compounds of the composition  $(\text{XCN}_2\text{S}_2)_3\text{Cl}$  (**16a, b**,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3$ ) are obtained, while in the reaction of **13b** with  $\text{ClCN}_2\text{S}_2^+\text{SbCl}_6^-$  only reduction of the anion under formation of  $(\text{ClCN}_2\text{S}_2^+)_2\text{SbCl}_6^{3-}$  (**17**) occurs. Structures of **13d** and **16b** were determined by X-ray-, of **13d** also by electron-diffraction in the vapour phase. In order to understand the observed structures and ESR spectra of **13**, model calculations by the MNDO method were performed for the  $\text{RCN}_2\text{S}_2$ -system and also for possible dimers thereof.

Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen waren in den letzten Jahren Gegenstand intensiver präparativer<sup>1–3)</sup> und theoretischer<sup>4,5)</sup> Untersuchungen. Auch wenn die Synthesewege dieser Verbindungen oft verwirrend und die aufgestellten Mechanismen zu ihrer Bildung recht spekulativ sind, so ist doch das Verständnis für die Bindungsverhältnisse und die daraus resultierenden Strukturen in diesen Systemen durch theoretische Arbeiten sehr gewachsen<sup>4,5)</sup>. Ein besonders interessantes und auch systematisch gut zu behandelndes Teilgebiet der SN-Heterocyclenchemie sind die fünfgliedrigen Ringsysteme. Als Vertreter, die nur Schwefel und Stickstoff enthalten, sind vor allem das  $\text{SN}_4$  und das  $\text{S}_3\text{N}_2$  denkbar; während bisher keine Hinweise auf das zuerst genannte  $6\pi$ -System existieren, ist die zweite Möglichkeit in Form zahlreicher Salze mit dem Radikalkation  $\text{S}_3\text{N}_2^{\cdot+}$  ( $7\pi$ )<sup>6–9)</sup> realisiert worden. Für das entsprechende Dikation  $\text{S}_3\text{N}_2^{2+}$  wird als  $6\pi$ -System besondere Stabilität erwartet, das Salz  $[\text{S}_3\text{N}_2]^{2+}[\text{SbCl}_6]_2^{2-}$ <sup>10)</sup> ist zwar in der Literatur erwähnt, Strukturuntersuchungen liegen jedoch nicht vor. Aufgrund ihrer hohen Ladung sind derartige Salze jedoch äußerst reaktiv gegenüber Nucleophilen<sup>11)</sup>; ob auch ein Zerfall in die acyclischen Monokationen  $\text{NS}^+$ <sup>12)</sup> und  $\text{NS}_2^+$ <sup>13)</sup> energetisch begünstigt ist, wurde bisher nicht untersucht. Die Bindungsverhältnisse in dem  $\text{S}_3\text{N}_2$ -System werden durch eingehende theoretische Untersuchungen gut verstanden<sup>14)</sup>. Von den durch formalen Ersatz eines Schwefels „ $\text{S}^{\pm}$ “ in dem Trithiadiazolium-Dikation  $\text{S}_3\text{N}_2^{2+}$  **1** durch den isovalenzelektronischen Kohlenstoff „ $\text{C}^{\pm}$ “ erhältlichen, einfach geladenen Dithiadiazolium-Ionen **2a** bzw. **2b** werden ähnliche Struktur- und Bindungsverhältnisse erwartet, so daß sie als Modellsubstanzen für das schwer zugängliche **1** betrachtet werden können.



Die Herabsetzung der Ladung ermöglicht es, Salze dieser Art auch in Gegenwart recht nucleophiler Anionen wie  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$  zu isolieren<sup>15–19)</sup>. Die neutralen  $7\pi$ -Systeme  $\text{RCN}_2\text{S}_2$  **3a**<sup>17,20–22)</sup> und **3b**<sup>19)</sup> sind bisher in Einzelfällen in Lösung nachgewiesen worden, lediglich das Phenylderivat des Isomeren **3a** wurde isoliert und durch Röntgenbeugung untersucht<sup>20)</sup>.

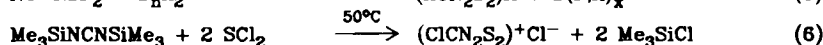
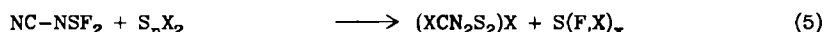
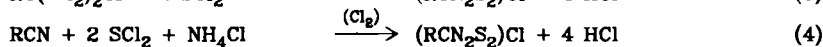
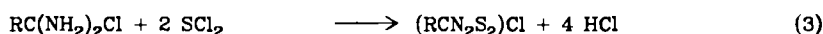
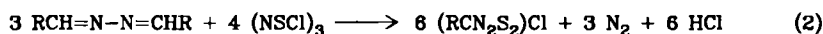
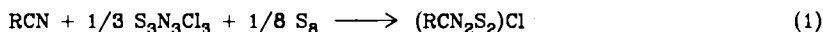
In der vorliegenden Arbeit werden neue Wege zur Synthese von perhalogenierten Dithiadiazolium-Salzen mit dem **2a** entsprechenden Kation aufgezeigt und Methoden der Reduktion zu den entsprechenden Radikalspezies **3a** entwickelt. Zur Klärung und zum Verständnis von Struktur- und Bindungsfragen wurden Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimente sowie Modellrechnungen nach der MNDO-Methode durchgeführt.

## I. Präparative Untersuchungen

### A. Synthese halogener Dithiadiazolium-Salze

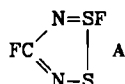
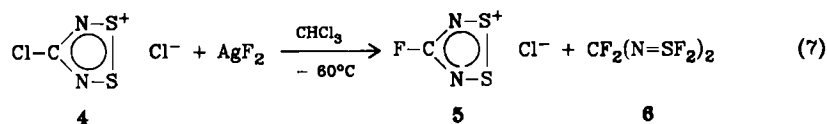
#### a) Synthese von 4-Fluor-1,2,3,5-dithiadiazolium-Salzen $\text{FCN}_2\text{S}_2^+ \text{X}^-$ **5**

1,2,3,5-Dithiadiazolium-Salze  $\text{RCN}_2\text{S}_2^+ \text{X}^-$  ( $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}^{15,16}$ ,  $\text{CH}_3^{17}$ ,  $\text{CCl}_3^{15}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^{15,16}$  und  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4^{17}$ ) sind seit einiger Zeit bekannt, Zugang zu dieser Verbindungsklasse bieten die Umsetzungen von  $(\text{NSCl})_3$  mit Nitrilen (Gl. 1)<sup>15</sup> oder Azinen (Gl. 2)<sup>16</sup>, bzw. die Umsetzung von Amidinium-Salzen mit  $\text{SCl}_2$  (Gl. 3)<sup>15</sup>. Die Reaktion von Nitrilen mit  $\text{SCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Gegenwart von überschüssigem Chlor führt ebenfalls zu den gewünschten Verbindungen (Gl. 4)<sup>17</sup>.



Die Synthese von 4-Halogen-Derivaten ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) gelang uns durch Umsetzung von  $\text{S}_n\text{X}_2$  mit  $\text{NC-NSF}_2$  (Gl. 5)<sup>18</sup>, die Chlorverbindung ist in guten Ausbeuten aus dem silylierten Carbodiimid und  $\text{SCl}_2$  zugänglich (Gl. 6)<sup>18</sup>. Wegen der Instabilität der entsprechenden Schwefelfluoride sind analoge Wege zur Synthese des Fluorderivats nicht gangbar.

In dem Chlordithiadiazolium-chlorid **4** liegt neben dem kovalent gebundenen Cl-Substituenten ein anionisches Chlorid vor. Während sich dieses ionisch gebundene  $\text{Cl}^-$  sehr leicht gegen eine Reihe anderer Anionen durch Umsetzung mit Säuren oder Silbersalzen austauschen läßt<sup>18</sup>, schlug der Ersatz durch  $\text{F}^-$  mit Hilfe gängiger Reagentien wie  $\text{AgF}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  (auch in Gegenwart von Kronenethern) fehl; lediglich  $\text{AgF}_2$  führte zum Ziel (Gl. 7).

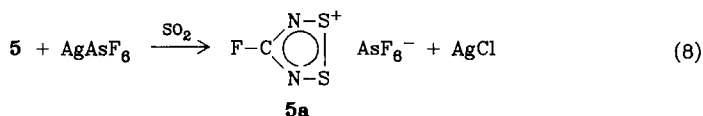


Bei  $-60^\circ\text{C}$  wird das Fluorderivat **5** in 28proz. Ausbeute erhalten, als Nebenprodukt entsteht durch Ringspaltung  $N,N'$ -(Difluormethylen)bis(schwefeldifluoridimid) (**6**)<sup>23</sup>; bei höherer Temperatur erfolgt ausschließlich Bildung von **6**. Ein vollständiger Cl/F-Austausch in **4** zu  $\text{FCN}_2\text{S}_2\text{F}$  scheint nicht möglich zu sein. Bei Ersatz des ionisch gebundenen  $\text{Cl}^-$  in **5** durch  $\text{F}^-$  ist ein kovalentes instabiles Zwischenprodukt **A** denkbar, das mit  $\text{AgF}_2$  jedoch sofort Folgereaktionen zu **6** eingeht.

**5** ist ein gelber Feststoff, Zers.-P. 122°C, der sich in gängigen organischen Lösungsmitteln entweder nicht löst oder innerhalb kurzer Zeit zersetzt. Ähnliche Eigenschaften zeigen alle anderen von uns dargestellten Dithiadiazolium-Salze. Als einziges Lösungsmittel für die Untersuchung der Chemie dieser Verbindungskategorie eignet sich flüssiges SO<sub>2</sub>.

Charakterisiert wurde **5** durch Elementaranalyse, Massen- und IR-Spektrum. Im Massenspektrum wird erwartungsgemäß als höchste Massenzahl FCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup> gefunden, Cl-haltige Bruchstücke werden nicht beobachtet. Die leichte Sublimierbarkeit von **5** (45°C, 1 Pa) deutet auf ein Vorliegen von FCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl-Molekülen in der Gasphase hin, die heterolytische Spaltung der S–Cl-Bindung erfolgt jedoch extrem leicht.

Für **5** wurde kein <sup>19</sup>F-NMR-Signal gefunden, wahrscheinlich führen Austauscheffekte zu einer starken Verbreiterung. Bei Ersatz des ionisch gebundenen Cl<sup>–</sup> durch AsF<sub>6</sub><sup>–</sup> gemäß Gl. (8) werden diese Effekte unterbunden, und außerdem wird die Löslichkeit des Salzes erhöht; für **5a** wird δ(<sup>19</sup>F) = –54.1, δ(<sup>13</sup>C) = 171.3, <sup>1</sup>J(C–F) = 274.4 Hz, gefunden.

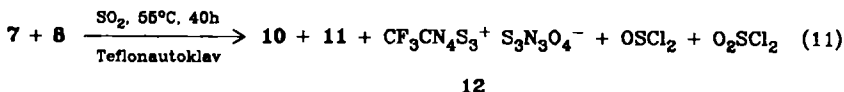
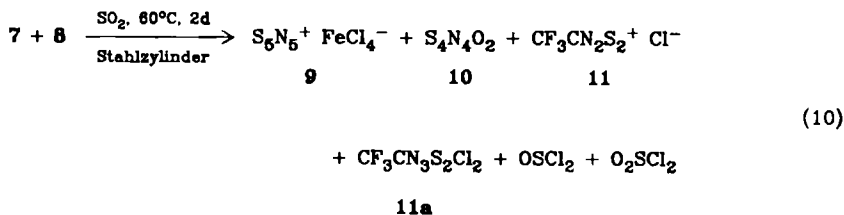
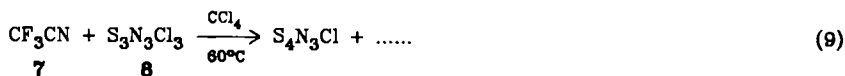


Im Vergleich zu dem neutralen 3,4-Difluor-1,2,5-thiadiazol (δ(<sup>19</sup>F) = –103.78, δ(<sup>13</sup>C) = 147.4)<sup>24)</sup> tritt zwar eine deutliche Entschirmung ein, im Vergleich zu fluorierten Carbenium-Ionen ist dieser Effekt jedoch gering.

#### b) 4-(Trifluormethyl)-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid (**11**)

Nitrile reagieren gemäß Gl. (1) mit S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (**8**) zu den entsprechenden Dithiadiazolium-chloriden RCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>–</sup> (R = Ph, CCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); entweder werden die Nitrile direkt als Lösungsmittel eingesetzt, oder die Reaktionen werden in CCl<sub>4</sub> durchgeführt. Die Ergebnisse der Umsetzung von CF<sub>3</sub>CN (**7**) mit **8** sind sehr stark abhängig von den gewählten Bedingungen.

Unter Bedingungen, die nach der Literatur zu Dithiadiazolium-chloriden führen (Gl. 9), erfolgt nur Zersetzung von **8** zu S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl. In SO<sub>2</sub> als Solvens und bei Verwendung von Stahlzylindern wird zwar die Bildung von **11** beobachtet (Ausbeute 4%), das aggressive Reaktionsmedium greift jedoch das Zylindermaterial an, **9** ist Hauptprodukt. Die Bildung von **10** läßt sich nicht durch Dechlorierung von **8** mit dem Zylindermaterial Fe und anschließende Insertion von SO<sub>2</sub> in reaktive Zwischenstufen erklären. Das Auftreten von OScI<sub>2</sub> spricht für einen Cl/O-Austausch durch das Lösungsmittel an diesen SN-Ringsystemen, die Reaktion (11) zeigt auch, daß die Bildung von **10** unabhängig ist von der Anwesenheit von Fe. Nach (11) wird **11** mit 30% und **10** mit 11% Ausbeute isoliert, **10** bildet sich auch aus **8** und SO<sub>2</sub> in Abwesenheit von **7**. **11** ist ein orangeroter Feststoff, Zers. 160°C, die spektroskopischen Daten (NMR, MS, s. exp. Teil) entsprechen der Erwartung. Für das fünfgliedrige Ringsystem mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie werden im IR-Spektrum neun Nor-



malschwingungen erwartet. In allen  $-\text{CN}_2\text{S}_2^+$ -Ringsystemen mit Ausnahme der fluorierten Derivate tauchen Banden in den folgenden fünf Bereichen auf: 1288–1340 (m–s), 1258–1302 (s–vs), 861–910 (m–s), 832–846 (m–vs), 531–560  $\text{cm}^{-1}$  (m)<sup>18)</sup>.

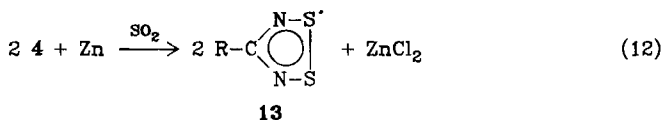
Die Verbindungen 9<sup>23)</sup> und 10<sup>26)</sup> sind aus der Literatur bekannt und konnten spektroskopisch identifiziert werden. Über 11a<sup>27a)</sup> und 12<sup>27b)</sup> haben wir bereits in anderem Zusammenhang berichtet.

## B. 1,2,3,5-Dithiadiazole 13

Während  $[\text{PhCN}_2\text{S}_2]\text{Cl}$  leicht durch Reduktionsmittel ( $\text{SCN}^-$ <sup>17,20)</sup>,  $\text{I}^-$ <sup>17)</sup>,  $\text{Na}^{21)$ ,  $\text{Zn}/\text{Cu}$ <sup>17)</sup> in THF, Tetramethyl-*p*-phenylendiamin<sup>21)</sup> und das Triphenylverdazyl-Radikal<sup>21)</sup> in das entsprechende Radikal  $\text{PhCN}_2\text{S}_2^\cdot$  übergeführt werden kann (nach Strukturuntersuchungen liegen im Feststoff Dimere vor<sup>20)</sup>), ließen sich das Trichlormethyl- und das *tert*-Butylderivat<sup>22)</sup> nur in Lösung nachweisen, Versuche zur Isolierung weiterer Dithiadiazole schlugen fehl<sup>17)</sup>.

Die Mißerfolge bei der Synthese weiterer Derivate beruhen wahrscheinlich auf der Wahl ungeeigneter Lösungsmittel. Ideal für die reduktive Dechlorierung von Dithiadiazolium-chloriden hat sich das System  $\text{Zn}/\text{SO}_2$  erwiesen. Statt Zn können auch andere Metalle, wie z. B. Hg, eingesetzt werden.

13a–d sind intensiv farbige Substanzen, die bei  $T \leq 20^\circ\text{C}$  im Vakuum sublimieren. Flüssiges 13d (Schmp.  $37^\circ\text{C}$ ) zeigt Paramagnetismus und ist intensiv rot. Werden die Verbindungen 13a–d aus der Gasphase abgeschreckt, so zeigen diese Feststoffe zunächst auch eine rot-violette Farbe. Kurze Zeit bei Raumtemperatur gelagert, bilden 13a–c iodähnliche Kristalle, 13d kristallisiert malachitgrün; diese Formen sind alle diamagnetisch. Wahrscheinlich liegen alle Verbindungen 13 im Feststoff als eine Art Dimere vor, wie an dem Phenylderivat<sup>20)</sup> und dem Trifluormethylderivat 13d (s. unten) durch Röntgenstrukturanalyse belegt ist. In Lösung ( $\text{SO}_2$ ) sind, wie die ESR-Signale beweisen, monomere Radikale vorhanden. Wäh-



**13a:** R = F (82%); Zers.-P. 112°C

**b:** R = Cl (81%); Schmp. 102°C (Zers.)

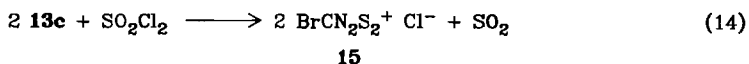
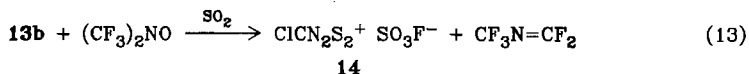
**c:** R = Br (74%); Zers.-P. 105°C

**d:** R = CF<sub>3</sub> (99%); Schmp. 37°C (Zers. 90°C)

rend aufgrund der großen Linienbreiten für **13b** und **c** keine exakte Bestimmung der Kopplungskonstanten  $a^N$  mit den beiden äquivalenten Stickstoffatomen angegeben werden kann ( $a^N$  (**13b**)  $\approx$  0.53, (**13c**)  $\approx$  0.5 mT), zeigt das Signal von **13d** deutliche Quintettstruktur (Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1,  $a^N$  = 0.51 mT). Für **13a** wird ein Septett gefunden (Intensitätsverhältnis 1:2:4:4:4:2:1), das durch Kopplung mit den beiden äquivalenten N-Atomen hervorgerufene Quintett ( $a^N$  0.506 mT) wird durch den Fluorsubstituenten ( $a^F$  1.01 mT) jeweils in Dubletts aufgespalten. Die in der Literatur angegebenen Kopplungskonstanten  $a^N$  für Di-thiadiazole RCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (0.49)<sup>21</sup>), CCl<sub>3</sub> (0.49)<sup>21</sup>), *t*-Bu (0.5 mT)<sup>22</sup>) sind etwa gleich groß wie in **13a–d**. Diese Ergebnisse lassen erwarten, daß trotz der unterschiedlichen Substituenten sehr ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen und die AO-Koeffizienten der einzelnen Ringatome für das SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) durch den Substituenten R in RCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> wenig beeinflußt werden (s. unten). Die Kopplung mit dem Fluorsubstituenten in **13a** läßt sich durch Spinpolarisation erklären.

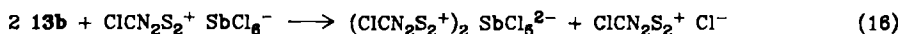
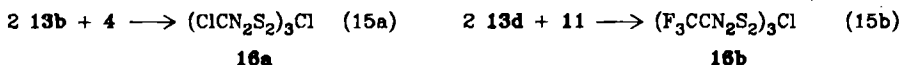
Die Massenspektren der Verbindungen **13a–d** stimmen nahezu mit denen der ihnen zugrunde liegenden Chloride überein, in den relativen Intensitäten der Bruchstücke werden nur geringe Unterschiede gefunden.

Bisher wurden nur wenige Untersuchungen zur Chemie dieser Radikale durchgeführt, aus der Umsetzung von **13b** mit Radikalen wie O<sub>2</sub>, NO, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO konnte nur das Chlorid ClCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>−</sup> isoliert werden; analoge Umsetzungen mit **13a** oder **13d** stehen noch aus. Aus der Reaktion von **13b** mit (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO in flüssigem SO<sub>2</sub> wurde daneben noch in 24proz. Ausbeute das Fluorosulfat **14**<sup>18</sup> isoliert (Gl. 13). Mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist eine milde Rückoxidation der Radikale zu den Chloriden möglich (Gl. 14).



Besonders bemerkenswert ist die Umsetzung von **13b** und **13d** mit den ihnen zugrunde liegenden Chloriden (Gl. 15a, b). Unabhängig von der gewählten Stö-

chiometrie bilden sich **16a** und **b** als definierte Verbindungen. Die Existenz von **16** scheint auf die beiden genannten Beispiele beschränkt zu sein, die Stabilität von  $(\text{RCN}_2\text{S}_2)_3\text{X}$  wird sowohl von R als auch von X beeinflusst. Einerseits können sterische, evtl. auch elektronische Einflüsse dafür verantwortlich gemacht werden (s. Strukturbestimmung von **16b**), andererseits setzt die Reaktivität der Radikale Grenzen, s. z. B. Gl. (16).



17

In den IR-Spektren der Verbindungen **16** lassen sich die Banden zwar den aufbauenden Komponenten  $\text{XCN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  und  $\text{XCN}_2\text{S}_2$  zuordnen, gegenüber den freien Verbindungen treten jedoch deutliche Verschiebungen der Banden ein. Damit ist das Vorliegen eines Substanzgemisches auszuschließen.

## II. Diskussion der Bindungsverhältnisse

Zum Verständnis der gefundenen Strukturen und der gemessenen ESR-Spektren der 1,2,3,5-Dithiadiazole haben wir Modellrechnungen an **13a,b,d,e** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ), dem Grundkörper **13** und den möglichen Dimeren von **13** ausgeführt. Wir benutzten die MNDO-Methode<sup>28)</sup>, die sich bei der Berechnung ähnlicher Systeme gut bewährt hat<sup>14,29)</sup>.

Wir interessierten uns speziell für die Symmetrieeigenschaften des durch das ungepaarte Elektron besetzten Orbitals, für die Möglichkeiten der Dimerisierung und der Beschreibung der Bindungsverhältnisse von **13** und den Dimeren von **13**.

Die Modellrechnungen an den Monomeren zeigen, daß es sich um ein  $7\pi$ -System handelt. In allen Fällen besitzt das höchste, nur mit einem Elektron besetzte Molekülorbital (SOMO)  $\text{A}_2$ -Symmetrie. Im Fall des 4-Phenyl-1,2,3,5-dithiadiazols (**13e**) sind die Koeffizienten der  $2p_\pi$ -Atomorbitale im Phenylring verschwindend klein. Mit diesem Ergebnis im Einklang ist die Beobachtung, daß sich die Kopplungskonstanten  $a^N$  bei **13a–e** sehr ähnlich sind. In Abb. 1 zeigen wir

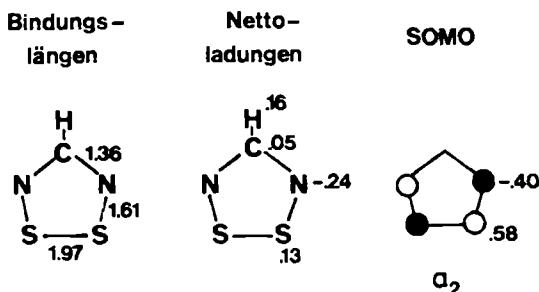


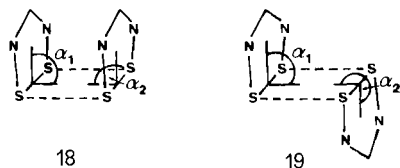
Abb. 1. Nach der MNDO-Methode berechnete Bindungslängen, Nettoladungen und AO-Koeffizienten im SOMO von **13**

die für **13** nach MNDO berechneten Bindungslängen, Nettoladungen und die AO-Koeffizienten des SOMO's.

Wie wir bereits bei den isovalenzelektronischen Trithiadiazolen diskutiert haben<sup>14)</sup>, ist eine Dimerisierung des Radikals **13** unter Ausbildung von zwei S—S-Bindungen am wahrscheinlichsten.

Zum Verständnis der Bindungsverhältnisse der dadurch resultierenden Dimeren von **13** mit zwei „langen“ S—S-Bindungen zwischen den beiden Fünfringen haben wir MNDO-Rechnungen<sup>28)</sup> ausgeführt.

Die bis jetzt vorliegenden Strukturuntersuchungen an **13e**<sup>20)</sup> und  $(S_3N_2)_2^{2+}$ <sup>6-9)</sup> legen es nahe, ein *syn*- und *anti*-Isomeres (**18** und **19**) zu betrachten. Für unsere Modellrechnungen wurden dabei die folgenden Annahmen gemacht: **18** besitzt  $C_{2v}$ - und **19**  $C_{2h}$ -Symmetrie, mit den Diederwinkeln  $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$  für **18** bzw.  $\alpha_1 = 90^\circ$  und  $\alpha_2 = 270^\circ$  für **19**. Die intramolekularen Bindungsparameter der Fünfringe waren mit denen identisch, die beim Dimeren von **13e** gefunden wurden. Der Abstand  $d$  zwischen den beiden Fünfringfragmenten in **18** und **19** wurde entweder zu  $d = 300$  pm angenommen (Modell A), oder er wurde unter Konstanthalten der restlichen Bindungsparameter so lange variiert, bis die Bildungsenthalpie ( $\Delta H_f$ ) ein Minimum war (Modell B) (**18A** 736.6, **18B** 729.4 ( $d = 331$  pm), **19A** 726.1, **19B** 726.0 kJ/mol ( $d = 297$  pm)).



Der berechnete Energieunterschied zwischen **18** und **19** ist für beide Modelle sehr klein. Es liegt deshalb nahe zu vermuten, daß Packungseffekte für das Vorliegen des *syn*- oder *anti*-Isomeren ausschlaggebend sind.

Eine Variation der Diederwinkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  weist ein sehr flaches Potential auf, so beträgt die Änderung von  $H_f$  bei **18** bei einer Variation von  $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$  auf  $\alpha_1 = \alpha_2 = 120^\circ$  nur 0.6 kJ/mol. Da bei  $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$  die Bindung zwischen den Fünfringen als reine  $3p_\sigma-3p_\sigma$ -Bindung, im Fall von  $\alpha_1 = \alpha_2 = 120^\circ$  jedoch als  $sp^3-sp^3$ -Bindung beschrieben werden kann, zeigt dieses Ergebnis, daß im Fall der „langen“ S—S- $\sigma$ -Bindung Hybridisierungseffekte nur sehr kleine Beiträge liefern.

In Abb. 2 zeigen wir für **18** und **19** (Modell A) die erhaltenen Nettoladungen und eine Energieaufteilungsanalyse<sup>30)</sup> nach der MNDO-Methode. Die erhaltenen Nettoladungen entsprechen denen, die für  $(S_3N_2)_2^{2+}$  berechnet wurden.

Wir können also, analog wie bei  $(S_3N_2)_2^{2+}$ <sup>14)</sup>, die sieben  $\pi$ -Elektronen pro Fünfring in **18** und **19** wie folgt aufteilen: 4  $\pi$ -Elektronen sind an den drei Zentren NCN lokalisiert. Das dadurch resultierende  $\pi$ -System eines Allyl-Anions mit negativen Partialladungen an den Zentren 1 und 3 wird durch die Stickstoffatome, die eine größere Elektronegativität als Kohlenstoff besitzen, zusätzlich stabilisiert. Die restlichen 3  $\pi$ -Elektronen eines Fünfringes, die an Schwefelzentren lokalisiert



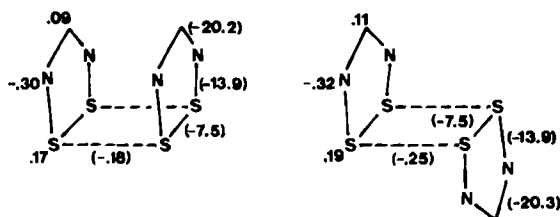


Abb. 2. Berechnete Nettoladungen (linke Seite) und Bindungsenergien nach einer Energieaufteilungsanalyse (in Klammern auf der rechten Seite in eV) für 18 und 19 nach der MNDO-Methode

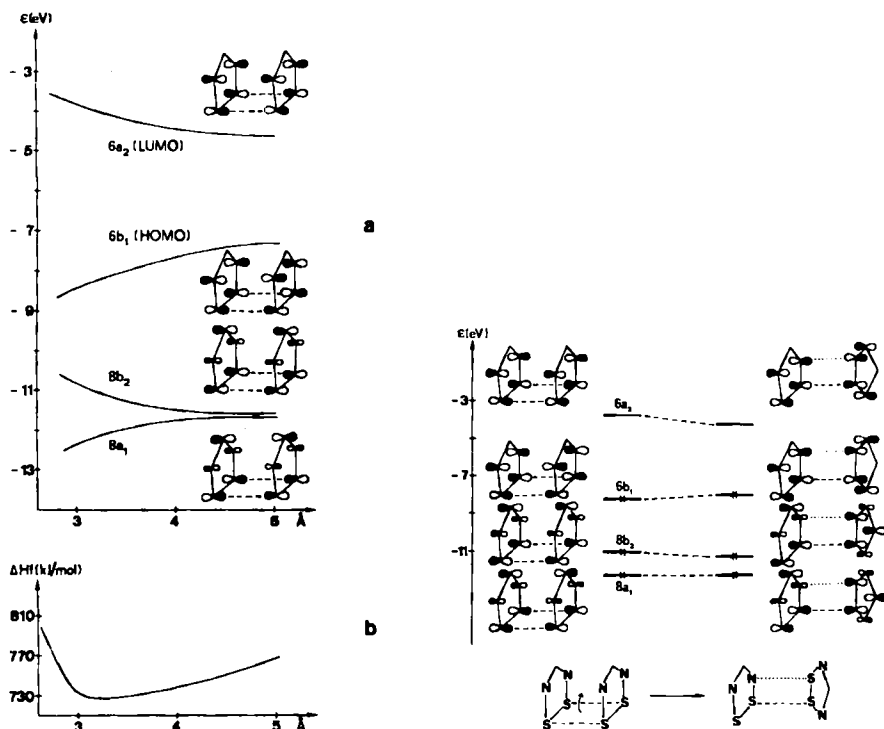


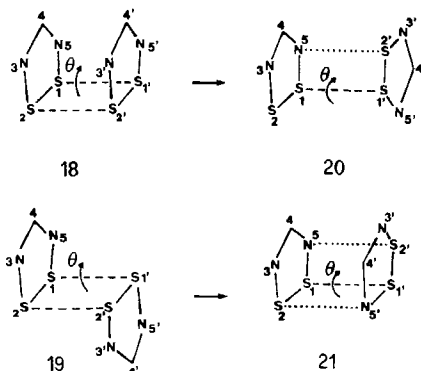
Abb. 3 (links). a) Höchste besetzte und das tiefste unbesetzte MO für 18 (Modell A) als Funktion des Abstandes zwischen den  $S_2N_2CH$ -Ringen. b) Berechnete Bildungsenthalpie ( $\Delta H_f$ ) für 18 (Modell A) als Funktion des Abstands  $d$  zwischen den Ringen

Abb. 4 (rechts). Korrelationsdiagramm zwischen den höchsten besetzten MO's von 18 (vgl. Abb. 3) mit den höchsten besetzten MO's von 20 nach einer MNDO-Rechnung

sind, bilden mit den 3  $\pi$ -Elektronen des zweiten Fünfringes eine elektronenreiche (6 Elektronen) 4-Zentrenbindung. Daß diese Aufteilung der 7  $\pi$ -Elektronen nur formalen Charakter besitzt, zeigen die Wellenfunktionen der drei höchsten besetzten Molekülorbitale und des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals von 18, die schematisch in Abb. 3 gezeichnet sind. Sie lassen sich nur durch eine starke Wechselwirkung der Wellenfunktionen beider Fragmente ( $S_4$ - und  $NCN$ -Teil) verstehen.

Zusammen mit der Gesamtenergie (Abb. 3) haben wir in Abb. 3 noch die Energieniveaus der höchsten besetzten Molekülorbitale und des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals, die zur Beschreibung der elektronenreichen Vierzentrenbindung relevant sind, als Funktion des Ringabstandes dargestellt. Man findet das erwartete Verhalten: die bindenden MO's  $8a_1$  und  $6b_1$  werden mit abnehmendem Abstand,  $d$ , stabilisiert,  $8b_2$  und  $6a_2$  werden destabilisiert. Entscheidend für das Auftreten der elektronenreichen 4-Zentrenbindung und des großen S—S-Abstandes ist die Voraussage, daß  $8b_2$  bis etwa 300 pm nur eine geringe negative Steigung aufweist, die durch die positive Steigung von  $6b_1$  und  $8a_1$  überkompensiert wird.

Als wahrscheinliche Strukturen von **13d** im Feststoff kommen **18**–**21** in Frage, von denen bisher **18** und **21** nachgewiesen werden konnten (s. Abschn. III). Die Isomeren **20** und **21** lassen sich aus **18** und **19** durch Rotation um eine „lange“ S—S-Bindung ableiten (s. die Formeln). Zur Berechnung der Energieunterschiede zwischen **18**–**21** wurde, ausgehend von **18** und **19**, der Torsionswinkel  $\Theta$  zwischen den Ebenen  $S_1'-S_1-S_2$  und  $S_1-S_1'-S_2'$  als Funktion der Bildungsenthalpie variiert. Im Fall von **20** errechnet sich das Minimum für  $\Theta = 95.6^\circ$ , und für **21** ergibt sich  $\Theta = 93.5^\circ$ . Der Energieunterschied zwischen **20** und **21** beträgt 5 kJ/mol. Dieser geringe Energieunterschied spiegelt sich auch in dem in Abb. 4 dargestellten Korrelationsdiagramm zwischen den höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten Molekülorbitalen von **18** und **20**.



Die MO's  $8a_1$  und  $6b_1$  von **18** werden leicht destabilisiert, da die bindende transannulare Wechselwirkung in **18** beim Übergang zu **20** reduziert wird. Bei  $8b_2$  und  $6a_2$ , die etwas stabilisiert werden, wird eine stark antibindende S-S-Wechselwirkung durch eine schwächere antibindende S-N-Wechselwirkung ersetzt.

In Abb. 5 haben wir die berechneten (MNDO) Nettoladungen und die Energieaufteilungsanalyse von **20** und **21** aufgeführt.

Wir finden ganz ähnliche Werte wie für **18** und **19**. Dieses Ergebnis ist verständlich, denn im Vergleich zu **18** und **19** wird bei **20** und **21** formal eine „lange“ S—S-Bindung durch eine (**20**) bzw. zwei (**21**) „lange“ S—N-Bindung(en) ersetzt. Die relativ kleinen Energiebeiträge, die für die langen transannularen S—S- bzw. S—N-Bindungen berechnet werden, erklären den geringen Energieunterschied in

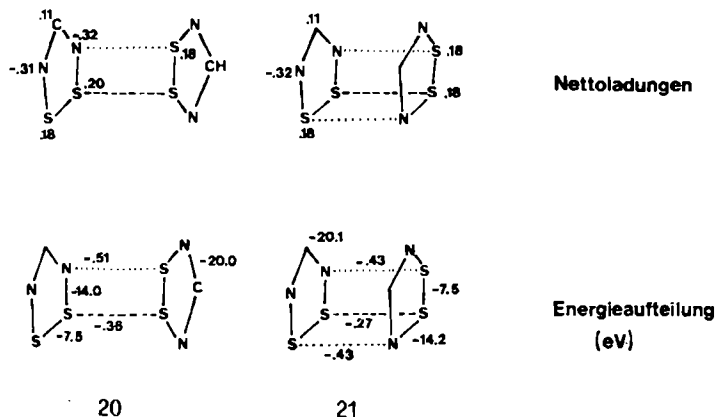


Abb. 5. Berechnete Nettoladungen und Energieaufteilung für **20** und **21** mit Hilfe der MNDO-Methode

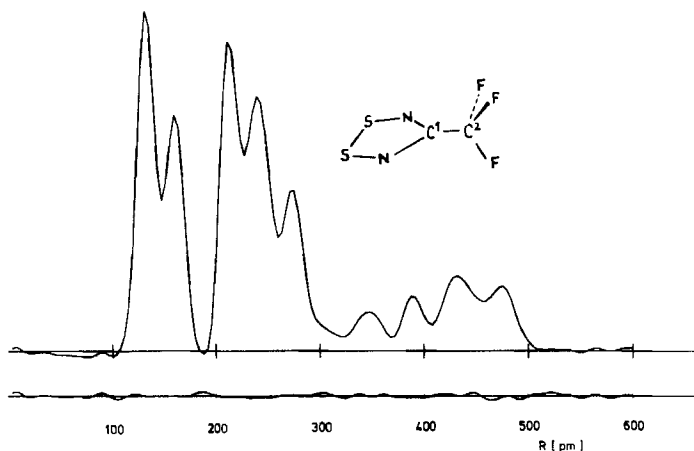
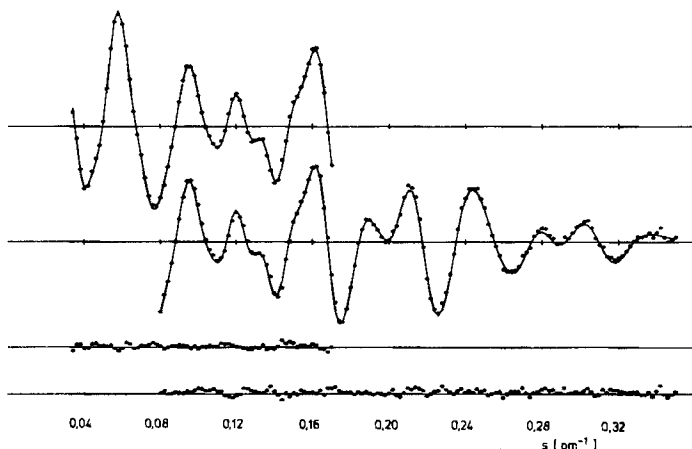
den berechneten Bildungsenthalpien zwischen **18A** und **20** (728.2 kJ/mol), **19A** und **21** (733.1 kJ/mol) bzw. zwischen **20** und **21**. Alle Unterschiede liegen unterhalb der Fehlergrenze (ca. 20 kJ/mol) der benutzten Methode<sup>28)</sup>.

### III. Strukturuntersuchungen

Die theoretischen Untersuchungen lassen erwarten, daß die Dithiadiazole **13** im festen Zustand als Dimere auftreten, aufgrund der geringen Energieunterschiede jedoch unterschiedliche Konfigurationen für diese Dimere (evtl. in Abhängigkeit von den Resten R) möglich sind. Um die theoretischen Aussagen zu prüfen, um die Änderung der Bindungsverhältnisse beim Übergang Monomeres → Dimeres festzustellen, wurden für **13d** Strukturbestimmungen sowohl in der Gasphase als auch im Festkörper vorgenommen. Die Untersuchungen an **16b** sollten einen Einblick in die Abhängigkeit der Bindungsverhältnisse beim Übergang von dem  $7\pi$ -Radikal **13** zu dem  $6\pi$ -Kation  $\text{RCN}_2\text{S}_2^+$  geben.

#### A. Strukturbestimmung an 4-(Trifluormethyl)-1,2,3,5-dithiadiazol (**13d**) in der Gasphase durch Elektronenbeugung

Vorläufige geometrische Parameter, die sich aus einer Analyse der Radialverteilungsfunktion (Abb. 6) ergeben, wurden anschließend nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate, angewandt auf die molekularen Streuintensitäten (Abb. 7), verfeinert. Dabei wurden die Intensitäten mit einer diagonalen Gewichtsmatrix<sup>31)</sup> multipliziert und die Streuamplituden und -phasen von Haase<sup>32)</sup> verwendet. Es wurde Planarität des Molekülgerüsts (siehe unten) und  $C_{3v}$ -Symmetrie für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe angenommen. Schwingungsamplituden für ähnliche interatomare Abstände wurden zusammengefaßt (siehe Tab. 1). Die Stellung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe bezüglich des Ringes wird durch den Torsionswinkel  $\tau$  um

Abb. 6. Experimentelle Radialverteilungsfunktion für **13d** und DifferenzkurveAbb. 7. Experimentelle (···) und theoretische (—) molekulare Elektronenbeugungsintensitäten für **13d** und Differenzen

die C—C-Bindung beschrieben. Für die beiden Stellungen, die  $C_s$ -Symmetrie für das Molekül ergeben, d.h. entweder mit einer C—F-Bindung senkrecht zum Ring ( $\tau = 0^\circ$ ) oder in der Ringebene ( $\tau = 30^\circ$ ), erhält man keine sehr gute Übereinstimmung mit der experimentellen Radialverteilungsfunktion in den Bereichen der N ... F- (260–350 pm) und S ... F-Abstände (420–480 pm). Nahezu gleich gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ergibt sich für eine Zwischenstellung ( $\tau = 15^\circ$ ) oder für freie innere Rotation der  $CF_3$ -Gruppe. Daraus kann man auf eine sehr niedrige Barriere für innere Rotation schließen, in Übereinstimmung mit anderen 6-zähligen Potentialfunktionen. Wegen zu hoher Korrelationen mit den Schwingungsamplituden für die ungebundenen N ... F- und S ... F-Abstände war eine Bestimmung der Potentialbarriere nicht möglich. Unter Annahme

freier Rotation für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe haben die folgenden Korrelationskoeffizienten Werte größer als  $|0.6|$ :  $\text{SS}/\text{NCN} = -0.69$ ,  $\text{SS}/\text{CC} = -0.74$ ,  $\text{CC}/\text{NCN} = 0.78$ ,  $\text{CF}/\text{CN} = -0.81$ ,  $\text{CC}/\text{FCF} = -0.63$ ,  $\text{CC}/\text{I}(\text{C}^1 \cdots \text{S}) = 0.78$ ,  $\text{SS}/\text{I}(\text{F} \cdots \text{F}) = 0.76$ ,  $\text{NCN}/\text{I}(\text{F} \cdots \text{F}) = 0.79$ ,  $\text{I}(\text{SS})/\text{I}(\text{F} \cdots \text{F}) = -0.85$ ,  $\text{I}(\text{F} \cdots \text{F})/\text{I}(\text{C} \cdots \text{F}) = 0.74$ . Die Ergebnisse der Strukturoptimierung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Fehlergrenzen sind  $3\sigma$ -Werte und enthalten einen möglichen Skalenfehler von 0.1% für die Bindungslängen.

Tab. 1. Ergebnisse der Elektronenbeugungsmessungen an gasförmigem **13d**a) Geometrische Parameter ( $r_a$ -Werte in pm und Grad)

C—F	133.3(4)	NCN	124.4(11)
C—N	131.8(6)	CNS <sup>a)</sup>	113.9(6)
C—C	151.7(12)	SSN <sup>a)</sup>	93.9(5)
S—N	162.3(3)	FCF	107.4(5)
S—S	211.3(6)		

## b) Schwingungsamplituden in pm (für Bezeichnung der Atome siehe Abb. 6)

Atom-Paar	Abst.	Ampl.	Atom-Paar	Abst.	Ampl.
C <sup>2</sup> —F	133	4.7(3)	S $\cdots$ N	275	5.9(5)
C <sup>1</sup> —N	132		S $\cdots$ C <sup>1</sup>	247	6.1(12)
C—C	152	5.0 <sup>b)</sup>	S $\cdots$ C <sup>2</sup>	390	8.5(11)
S—N	162	4.9(4)	N $\cdots$ F	259—355	10.6(27)
S—S	211	5.0(4)	S $\cdots$ F	kurz	10.1(11)
F $\cdots$ F	215	7.5(12)	S $\cdots$ F	mittel	16.1(23)
C <sup>1</sup> $\cdots$ F	236		S $\cdots$ F	lang	11.4(13)
N $\cdots$ N	233	6.5(12)			
N $\cdots$ C <sup>2</sup>	243				

## c) Güte-Faktoren

$$R_w(50 \text{ cm}) = 0.048, R_w(25 \text{ cm}) = 0.081$$

<sup>a)</sup> Abhängiger Parameter. — <sup>b)</sup> Nicht verfeinert.

Die Planarität des Molekülgerüsts wurde durch weitere Rechnungen untersucht. Dabei wurde zuerst der Ring um seine  $\text{C}_2$ -Achse verdreht (d. h. ein Schwefelatom oberhalb, das andere unterhalb der Ringebene) und dann die  $\text{CF}_3$ -Gruppe aus der Ringebene gehoben. In beiden Fällen konvergierte die Strukturoptimierung in Richtung Planarität, und die Standardabweichungen für die Abweichung von der Planarität waren größer als ihre Werte. Damit wird innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode die Planarität des Molekülgerüsts in der Gasphase bestätigt.

B. Strukturbestimmung von **13d** in festem Zustand durch Röntgenbeugung

Einkristalle von **13d** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in  $\text{SO}_2$  auf  $-60^\circ\text{C}$  erhalten. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben triklinische Symmetrie,

die Filmaufnahmen zeigten jedoch für die meisten Kristalle starke diffuse Streuung in Richtung der kristallographischen  $b^*$ -Achse, zusammen mit mehr oder weniger ausgeprägten Überstrukturreflexen der Periode  $4b$ . Dieses deutet auf eine starke Fehlordnung der Moleküle in den meisten Kristallen hin. Erst nach langem Suchen wurde ein Kristall der Abmessungen  $0.17 \times 0.17 \times 0.32 \text{ mm}^3$  gefunden, der die oben genannten Effekte nur in geringem Maße zeigte. Die Verfeinerung der Gitterparameter ergab:  $a = 881.4(3)$ ,  $b = 1079.5(4)$ ,  $c = 1250.5(5) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 97.80(4)$ ,  $\beta = 90.02(3)$ ,  $\gamma = 102.36(3)^\circ$ ,  $V = 1151(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Die Atompositionen und Temperaturfaktoren sind in Tab. 6 (exp. Teil) enthalten, Tab. 2 gibt die Bindungsabstände und -winkel, Abb. 8 die perspektivische Darstellung der vier unabhängigen Moleküle und ihre Verknüpfung wieder. Die fünfgliedrigen Ringe sind innerhalb der Meßgenauigkeit planar und haben nahezu  $C_{2v}$ -Symmetrie. Die Radikale bilden Dimere über kurze S—S-Abstände von 299.7(2) bzw. 297.8(2) pm. Darüber hinaus gibt es jedoch zwei SN-Kontaktabstände variierend zwischen 318.8(5) und 324.1(5) pm, die die Bindung innerhalb der Dimeren ergänzen. Diese Kontakte sind aber nur geringfügig verkürzt gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien für Schwefel und Stickstoff von 335 pm<sup>33)</sup> und sind entsprechend schwach. Die gefundene Struktur entspricht also

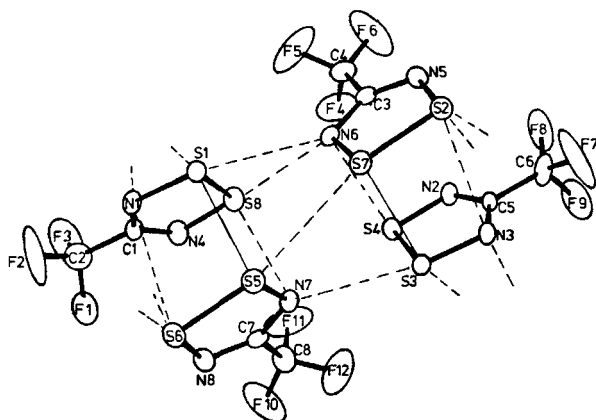


Abb. 8. Perspektivische Darstellung der vier unabhängigen Moleküle in  $\text{S}_2\text{N}_2\text{CCF}_3$  (13d) und ihre Verknüpfung

#### Kurze Kontaktabstände (pm) in 13d

innerhalb der Dimeren:

		Symmetrie
S(1)—S(5)	299.7(2)	$x \ y \ z$
S(8)—N(7)	319.7(5)	$x \ y \ z$
S(6)—N(1)	324.1(5)	$x \ y \ z$
S(3)—S(7)	297.8(2)	$x \ y \ z$
S(4)—N(6)	318.6(5)	$x \ y \ z$
S(2)—N(3)	321.4(5)	$x \ y \ z$

zwischen den Dimeren:

		Symmetrie
S(1)—N(6)	307.6(5)	$x \ y \ z$
S(3)—N(7)	305.3(5)	$x \ y \ z$
S(5)—S(7)	340.5(2)	$x \ y \ z$
S(8)—N(6)	327.5(5)	$x \ y \ z$
S(1)—S(6)	337.0(2)	$1-x \ -y \ 1-z$
S(5)—F(2)	321.5(6)	$1-x \ -y \ 1-z$
S(6)—N(1)	309.8(5)	$1-x \ -y \ 1-z$
S(2)—S(3)	337.6(2)	$2-x \ -y \ 2-z$
S(2)—N(3)	309.5(5)	$2-x \ -y \ 2-z$

Tab. 2. Bindungsabstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in **13d**

S(1)–S(8) 208,2(2)	S(5)–S(6) 209,1(2)	S(3)–S(4) 208,7(2)	S(7)–S(2) 208,8(2)
S(1)–N(11) 163,1(5)	S(5)–N(7) 161,6(5)	S(3)–N(3) 163,8(5)	S(7)–N(6) 163,9(5)
S(8)–N(4) 162,8(5)	S(6)–N(8) 163,4(5)	S(4)–N(2) 163,1(5)	S(2)–N(5) 162,1(5)
C(1)–N(1) 133,0(7)	C(7)–N(7) 134,2(7)	C(5)–N(3) 132,7(7)	C(3)–N(6) 134,3(7)
C(1)–N(4) 130,2(7)	C(7)–N(8) 131,0(7)	C(5)–N(2) 129,5(7)	C(3)–N(5) 129,3(7)
C(1)–C(2) 148,3(10)	C(7)–C(8) 148,0(9)	C(5)–C(6) 147,3(9)	C(3)–C(4) 150,2(9)
C(2)–F(1) 128,6(9)	C(8)–F(10) 122,3(8)	C(6)–F(7) 118,9(8)	C(4)–F(4) 126,3(8)
C(2)–F(2) 116,3(9)	C(8)–F(11) 125,3(8)	C(6)–F(8) 119,5(8)	C(4)–F(5) 126,8(8)
C(2)–F(3) 129,7(9)	C(8)–F(12) 130,8(9)	C(6)–F(9) 126,1(9)	C(4)–F(6) 122,9(9)
S(8)–S(1)–N(1) 94,7(2)	S(6)–S(5)–N(7) 94,6(2)	S(4)–S(3)–N(3) 94,8(2)	S(2)–S(7)–N(6) 94,8(2)
S(1)–S(8)–N(4) 94,6(2)	S(5)–S(6)–N(8) 94,9(2)	S(3)–S(4)–N(2) 93,9(2)	S(7)–S(2)–N(5) 94,5(2)
S(1)–N(1)–C(1) 111,9(4)	S(5)–N(7)–C(7) 112,6(4)	S(3)–N(3)–C(5) 111,7(4)	S(7)–N(6)–C(3) 111,1(4)
S(8)–N(4)–C(1) 112,7(4)	S(6)–N(8)–C(7) 112,1(4)	S(4)–N(2)–C(5) 113,4(4)	S(2)–N(5)–C(3) 113,3(4)
N(1)–C(1)–N(4) 126,1(6)	N(7)–C(7)–N(8) 125,8(6)	N(3)–C(5)–N(2) 126,1(5)	N(6)–C(3)–N(5) 126,3(5)
N(1)–C(1)–C(2) 113,5(6)	N(7)–C(7)–C(8) 118,5(6)	N(3)–C(5)–C(6) 115,7(6)	N(6)–C(3)–C(4) 115,7(6)
N(4)–C(1)–C(2) 120,4(6)	N(8)–C(7)–C(8) 115,7(6)	N(2)–C(5)–C(6) 118,1(6)	N(5)–C(3)–C(4) 117,9(6)
C(1)–C(2)–F(1) 111,9(6)	C(7)–C(8)–F(10) 116,8(7)	C(5)–C(6)–F(7) 118,6(6)	C(3)–C(4)–F(4) 114,3(7)
C(1)–C(2)–F(2) 120,9(7)	C(7)–C(8)–F(11) 114,0(7)	C(5)–C(6)–F(8) 117,9(7)	C(3)–C(4)–F(5) 112,9(7)
C(1)–C(2)–F(3) 110,3(8)	C(7)–C(8)–F(12) 111,3(7)	C(5)–C(6)–F(9) 110,0(8)	C(3)–C(4)–F(6) 114,2(7)
F(1)–C(2)–F(2) 108,3(9)	F(10)–C(8)–F(11) 110,2(8)	F(7)–C(6)–F(8) 100,1(1)	F(4)–C(4)–F(5) 102,5(8)
F(1)–C(2)–F(3) 93,0(7)	F(10)–C(8)–F(12) 103,6(9)	F(7)–C(6)–F(9) 110,4(8)	F(4)–C(4)–F(6) 107,2(9)
F(2)–C(2)–F(3) 109(1)	F(11)–C(8)–F(12) 99,0(7)	F(8)–C(6)–F(9) 96,3(7)	F(5)–C(4)–F(6) 104,6(8)

dem theoretischen Modell **21**. Da nur eine S–S-Bindung innerhalb eines Dimeren ausgebildet wird, sind die beiden Ringe nicht parallel, sondern bilden einen Diederwinkel von 9,1 und 8,6°. Die S–S–S–N-Torsionswinkel um die S–S-Brücke betragen 5° (dieses entspricht einem Winkel  $\Theta$  von 95°, für das Modell **21** wurde 93,5° berechnet). Wie aus den theoretischen Untersuchungen hervorging, sind die Energieunterschiede zwischen den Isomeren **18**–**21** sehr gering. **18**<sup>20)</sup> (s. auch **16b**) und **21** sind experimentell verifiziert; ob bei den geringen Energieunterschieden auch **19** und **21** durch Variation der Substituenten R in RCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Variation der chemischen Umgebung im Kristall (wie z.B. bei dem Übergang **13d**→**16b**) oder sogar nur durch Änderung der Kristallisationsbedingungen nachgewiesen werden können, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Die Dimensionen der CF<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Radikale unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der gleichen Ringe in **16b** bzw. in (PhCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>20)</sup>. Die S–S- und S–N-Abstände im Radikal sind erwartungsgemäß wesentlich länger als in den entsprechenden Ionen RCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>18,34)</sup> (s. abschließende Diskussion in Teil IV).

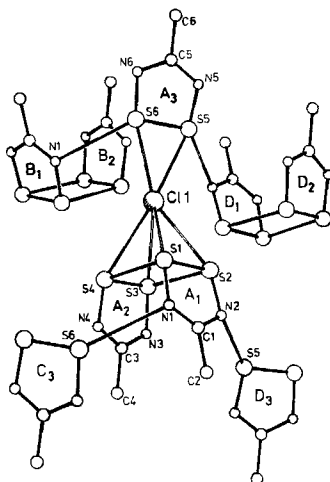
Die kurzen C–F-Abstände werden durch Libration vorgetäuscht. Die Packung zwischen den Dimeren zeigt eine Reihe von S-S- und S-N-van-der-Waals-Kontakten (s. Legende von Abb. 8). Die S–S-Abstände zwischen den Dimeren sind ungefähr 40 pm länger als die innerhalb der Dimeren. Einige SN-Kontakte sind jedoch recht kurz. Die intermolekularen Kontaktabstände führen zu einer Kettenstruktur in Richtung der kristallographischen [101]-Achse.

### C. Strukturbestimmung von Tris[4-(trifluormethyl)-1,2,3,5-dithiadiazol]ium-chlorid (**16b**)

Einkristalle von **16b** wurden durch langsames Abkühlen einer SO<sub>2</sub>-Lösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten  $a = 3182,8(10)$ ,  $b = 786,3(3)$ ,  $c = 1455,6(6)$  pm,  $\beta = 99,99(3)^{\circ}$ ,  $V = 3587,6 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Mit  $Z = 8$  ergibt sich die berechnete Dichte von  $1,922$  g · cm<sup>-3</sup>.

In Tab. 7 (exp. Teil) sind die Atompositionen und Temperaturfaktoren, in Tab. 3 die Bindungslängen und Bindungswinkel für **16b** aufgeführt, Abb. 9 zeigt als Strukturausschnitt **16b** sowie dessen Wechselwirkungen mit anderen Einheiten.

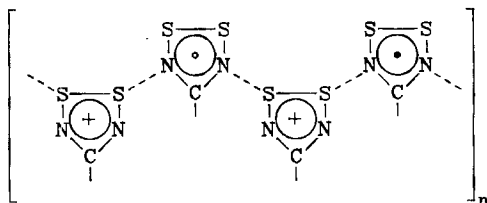
Der Ring A<sub>3</sub> (sowie C<sub>3</sub> und D<sub>3</sub>) kann als Dithiadiazol-Kation identifiziert werden, die Ringe A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> (ebenso B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>) als Radikal-Dimere, die hier –

Abb. 9. Darstellung der Struktur von  $(\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2)_3\text{Cl}$  (**16b**) ohne FluoratomeTab. 3. Bindungsabstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) in **16b**

S(1)–S(2)	208,5(2)	S(1)–N(1)	165,0(5)	S(2)–S(1)–N(1)	95,1(2)	S(1)–S(2)–N(2)	93,7(2)
S(2)–N(2)	163,8(5)	N(1)–Cl(1)	131,3(8)	S(1)–N(1)–Cl(1)	112,2(4)	S(2)–N(2)–Cl(1)	115,9(4)
N(2)–Cl(1)	131,9(7)	Cl(1)–Cl(2)	145,9(9)	N(1)–Cl(1)–N(2)	125,1(5)	N(1)–Cl(1)–Cl(2)	118,2(3)
Cl(2)–F(21)	135,5(8)	Cl(2)–F(22)	132,2(8)	N(2)–Cl(1)–Cl(2)	116,6(5)	Cl(1)–Cl(2)–F(21)	112,5(5)
Cl(2)–F(23)	129,8(8)	S(3)–S(4)	208,6(2)	Cl(1)–Cl(2)–F(22)	114,2(5)	F(21)–Cl(2)–F(22)	101,9(6)
S(3)–N(3)	162,7(5)	S(4)–N(4)	164,5(5)	Cl(1)–Cl(2)–F(23)	115,0(6)	F(21)–Cl(2)–F(23)	105,0(5)
N(3)–Cl(3)	135,2(8)	N(4)–Cl(3)	132,8(8)	F(22)–Cl(2)–F(23)	107,0(5)	S(4)–S(3)–N(3)	95,3(2)
Cl(3)–Cl(4)	146,1(9)	Cl(4)–F(41)	123,0(10)	S(3)–S(4)–N(4)	94,8(2)	S(3)–N(3)–Cl(3)	112,6(5)
Cl(4)–F(42)	125,8(9)	Cl(4)–F(43)	130,5(10)	S(4)–N(4)–Cl(3)	112,8(4)	N(4)–Cl(3)–N(4)	124,6(5)
S(5)–S(6)	198,9(3)	S(5)–N(5)	160,5(6)	N(3)–Cl(3)–Cl(4)	116,6(6)	N(4)–Cl(3)–Cl(4)	118,9(5)
S(6)–N(6)	157,3(6)	N(5)–Cl(5)	131,3(10)	Cl(3)–Cl(4)–F(41)	118,7(6)	Cl(3)–Cl(4)–F(42)	112,8(6)
N(6)–Cl(5)	133,3(9)	Cl(5)–Cl(6)	145,4(11)	F(41)–Cl(4)–F(42)	103,4(7)	Cl(3)–Cl(4)–F(43)	112,3(6)
Cl(6)–F(61)	121,2(16)	Cl(6)–F(62)	139,8(17)	F(41)–Cl(4)–F(43)	103,6(8)	F(42)–Cl(4)–F(43)	104,5(7)
Cl(6)–F(63)	128,3(12)			S(6)–S(5)–N(5)	95,2(3)	S(5)–S(6)–N(6)	95,1(2)
				S(5)–N(5)–Cl(5)	114,9(5)	S(6)–N(6)–Cl(5)	116,1(5)
				N(5)–Cl(5)–N(6)	118,6(6)	N(5)–Cl(5)–Cl(6)	119,8(7)
				N(6)–Cl(5)–Cl(6)	121,4(8)	Cl(5)–Cl(6)–F(61)	115,2(9)
				Cl(5)–Cl(6)–F(62)	108,5(9)	F(61)–Cl(6)–F(62)	101,2(10)
				Cl(5)–Cl(6)–F(63)	113,6(9)	F(61)–Cl(6)–F(63)	115,9(10)
				F(62)–Cl(6)–F(63)	100,1(10)		

im Gegensatz zu der Struktur von **13d** – in der Endoform, entsprechend dem theoretischen Modell **18**, auftreten. Im Vergleich zu den bei den reinen Kationen bzw. Radikalen ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkeln bestehen nur geringe Unterschiede, die Struktur erlaubt die direkte Ermittlung des Einflusses, den das einzelne Elektron bei Besetzung des SOMO's bewirkt (s. Abschn. IV). Zwischen dem Chlorid-Ion Cl(1) und den sechs Schwefelatomen der benachbarten Ringe A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> ( $\bar{d}(\text{S} - \text{Cl})$  316,7 pm) und A<sub>3</sub> ( $\bar{d}(\text{S} - \text{Cl})$  284,4 pm) bestehen Kontakte unterhalb der van-der-Waals-Abstände (365 pm)<sup>33</sup>. Jedes Schwefelatom der Kationen weist einen kurzen nichtbindenden Abstand zu einem N-Atom eines Radikalringes der benachbarten Einheit auf (Ring B<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>, Abstände 324,7 bzw. 315,3 pm). Bei den Radikaldimeren zeigt nur jeweils einer der Fünfringe solche Wechselwirkungen der N-Atome zu S-Atomen benachbarter Kationen (z. B. A<sub>1</sub> zu C<sub>3</sub> und D<sub>3</sub>) (324,7 bzw. 315,3 pm). Durch diese Kontakte entstehen Ketten, in denen radikalische und kationische Ringe alternieren.





Wenn dem Chlorderivat **16a** die gleiche Struktur zukommt, so ließe sich daraus dessen geringe elektrische Leitfähigkeit ( $6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , als Preßling) erklären. Die Leitfähigkeit von **16b** lag unterhalb der Meßgrenze ( $1 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

#### IV. Diskussion

Obleich, wie eingangs erwähnt, bereits einige Untersuchungen über das 1,2,3,5-Dithiadiazol-System vorliegen, so konnte doch erst durch die hier durchgeführten Untersuchungen ein einigermaßen umfassendes Bild dieses Ringsystems erhalten werden. Neben allgemein anwendbaren Synthesen wurden am Beispiel des  $\text{CF}_3$ -Derivats Strukturuntersuchungen an dem  $6\pi$ -Kation  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+$  und auch an dem  $7\pi$ -Radikal  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2\cdot$  sowohl in der Gasphase als auch in festem Zustand, in dem Dimere vorliegen, durchgeführt. Damit konnte zum einen beim Übergang von dem  $6\pi$ - zu dem  $7\pi$ -System der Einfluß der Besetzung des SOMO's auf die Bindungsverhältnisse experimentell untersucht und mit theoretischen Rechnungen verglichen werden, zum anderen sollte der Vergleich der Gasphasen- und Feststoffstruktur einen Einblick in die Änderung der intraannularen Bindungsverhältnisse bei der Dimerisierung geben.

Wie in Abb. 1 gezeigt, besitzt in dem  $7\pi$ -Radikal das höchste, nur mit einem Elektron besetzte Molekülorbital (SOMO)  $A_2$ -Symmetrie. Die Besetzung dieses Orbitals sollte – verglichen mit dem  $6\pi$ -Kation – zu einer deutlichen Verlängerung der S–S-Bindung führen. Der Effekt auf die SN-Bindung sollte weniger ausgeprägt sein, und die CN-Bindung sollte kaum beeinflusst werden. In Tab. 4 sind die Bindungslängen der Paare  $\text{HCN}_2\text{S}_2/\text{HCN}_2\text{S}_2^+$  (MNDO-Rechnungen) und  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2/\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+$  (experimentell) gegenübergestellt.

Die absolute Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Daten ist zwar nicht sehr gut (die bisher untersuchten Beispiele zeigen, daß die intraan-

Tab. 4. Vergleich der Bindungslängen  $\text{HCN}_2\text{S}_2/\text{HCN}_2\text{S}_2^+$  (MNDO)- und  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2$  (Gas)/ $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+$  (aus **16b**) [pm]

	S–S	S–N	N–C
$\text{HCN}_2\text{S}_2$	197.0	160.6	135.9
$\text{HCN}_2\text{S}_2^+$	196.7	156.5	136.1
$\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2$ (Gas)	211.3	162.3	131.8
$\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2\cdot$ (aus <b>16b</b> )	198.9	158.9	132.3

nularen Bindungslängen in  $\text{RCN}_2\text{S}_2$  bzw.  $\text{RCN}_2\text{S}_2^+$  nur geringfügig mit dem Rest R variieren), den erwarteten Trend geben die Rechnungen gut wieder, besonders deutlich aber bestätigen die experimentellen Daten das MO-Modell.

Die ermittelten Abstände für das Monomere in der Gasphase und die beiden unterschiedlichen Dimeren in kondensiertem Zustand (in **13d** bzw. **16b**) zeigen, daß bei der Dimerisierung keine grundlegenden Änderungen des Bindungssystems auftreten (Tab. 5).

Tab. 5. Vergleich der Bindungslängen von monomerem **13d** (Gas), dimerem **13d** sowie von Dimereneinheiten in **16b** [pm]

	S—S	S—N	N—C
$\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2$ (Gas)	211.3	162.3	131.8
<b>13d</b>	208.7	163.0	131.8
<b>16b</b>	208.6	164.0	132.8

Während die S—N- und N—C-Abstände im Bereich der Fehlergrenzen unverändert bleiben, scheint sich der S—S-Abstand leicht zu verkürzen. Die experimentellen Befunde an **13d** zeigen, daß — in Übereinstimmung mit den in Abschnitt II berichteten theoretischen Untersuchungen — für eine Stabilisierung der Dimeren im Feststoff nicht unbedingt die Ausbildung von 4-Zentren-6e-Bindungen (Modell **18** bzw. **19**) notwendig ist. Es erscheint nicht unmöglich, daß bei Variation der Substituenten und der Kristallisationsbedingungen auch noch ein experimenteller Nachweis für die Modelle **19** und **20** erfolgen kann.

Dem Land Niedersachsen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander von Humboldt-Stiftung (M. E.-M.) danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

### A. Zu den Umsetzungen und Messungen

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und bei den Radikalen unter Ausschluß von  $\text{O}_2$  durchgeführt. Das Umfüllen der Festsubstanzen und die Herstellung der IR-Verreibungen geschah in einer (nahezu)  $\text{O}_2$ -freien Trockenbox. Deren  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde kontinuierlich über eine Reihe von Sorptionstürmen umgewälzt: KOH,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , Aktivkohle (i. Vak. ausgeheizt), auf  $150^\circ\text{C}$  geheizter R 3-11-Katalysator (BASF) (auf Kupferbasis, mit  $\text{H}_2$  regenerierbar) zur  $\text{O}_2$ -Absorption.

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 bzw. 180 (als kap. Film bzw. als Nujol/Kel-F-Verreibung). — Massenspektren: Varian MAT CH5 bzw. Finnigan MAT System 8230 (EI,  $70\text{eV}$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Bruker 60E (in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$  int. Standard) bzw. Bruker WP 80 SY (in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CFCl}_3$  int. Standard). —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CFCl}_3$  int. Standard,  $-20^\circ\text{C}$ ). — Elektrische Leitfähigkeit: Wissenschaftlich-Technische Werkstätten LBR 40; Spindelpresse sowie Plexiglas-Meßzelle mit Stahl- bzw. Nickelstempeln (Probequerschnitt  $1\text{ cm}^2$ ), Eigenbau. — Magne-

tisches Verhalten: Magnetische Waage nach Gouy; Sartorius Balkenanalysenwaage mit untergebaute Elektronenmagnetenpaar, ohne Temperierung,  $T$  ca.  $30^{\circ}\text{C}$ , Substanzpulver lose in Plexiglasröhrchen (nur qualitative Messungen). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

**4-Fluor-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid (5):** Apparatur: 250-ml-Rundkolben mit kühlbarem Mantel, Magnetrührer, Intensivrückflußkühler mit absperbarem Vakuumverschluß sowie einem 250-ml-Rundkolben für  $\text{AgF}_2$  (in kurzer steiler Schlauchverbindung mit dem Reaktionskolben). Im Reaktionskolben werden 43.97 g (251 mmol) fein gepulvertes **4**<sup>18)</sup> vorgelegt und mit 150 ml zukondensiertem  $\text{CHCl}_3$  aufgeschlämmt; die Apparatur bleibt evakuiert. 68.8 g (469 mmol) fein gepulvertes  $\text{AgF}_2$  werden nun innerhalb von 13 h in kleinen Portionen und unter kräftigem Rühren aus dem oberen Kolben zu der auf  $-60$  bis  $-65^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension gegeben. Man rührt 12 h nach, kondensiert 35 g (550 mmol)  $\text{SO}_2$  innerhalb von 45 min zu und erwärmt dann bei Atmosphärendruck (Trockenrohr) mit einer Geschwindigkeit von  $25^{\circ}\text{C/h}$  bis auf  $+40^{\circ}\text{C}$  (Rückfluß). Nach weiteren 60 min bei  $40^{\circ}\text{C}$  zieht man i. Vak. alle flüchtigen Substanzen ab und extrahiert den Rückstand mit flüssigem  $\text{SO}_2$ . Der Extrakt wird i. Ölpumpenvak. bei Temperaturen bis  $130^{\circ}\text{C}$  sublimiert und das Sublimat aus  $\text{SO}_2$  umkristallisiert. Die Einhaltung dieser Verfahrensweise sollte Verpuffungen zuverlässig verhindern. Ausb. 11.24 g (28%), Zers.-P.  $122^{\circ}\text{C}$ , Farbe: kräftig gelb. — IR (Nujol/Kel-F): 1950 (w), 1829 (w), 1740 (s), 1437 (vs, br), 1400 (sh), 1311 (w), 1288 (m), 1105 (s), 982 (w), 915 (vs), 880 (w), 854 (vs), 845 (vs), 686 (vs), 607 (s), 586 (m), 545 (vs),  $537\text{ cm}^{-1}$  (s). — MS:  $m/e = 123$  (100%,  $\text{FCN}_2\text{S}_2^+$ ), 105 (15), 91 (42,  $\text{FCN}_2\text{S}^+$ ), 78 (65,  $\text{NS}_2^+$ ), 77 (22,  $\text{FCNS}^+$ ), 64 (13,  $\text{S}_2^+$ ), 46 (43,  $\text{NS}^+$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR: Nicht meßbar.

$\text{CClFN}_2\text{S}_2$  (142.2) Ber. Cl 22.4 F 12.0 S 40.4 Gef. Cl 23.0 F 12.5 S 39.0

**4-(Trifluormethyl)-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid (11):** In einem Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung, Nettovolumen 70 ml, werden 12.1 g (49.5 mmol) **8**, 12.8 g (135 mmol) **7** und 24.8 g (388 mmol)  $\text{SO}_2$  40 h bei  $55^{\circ}\text{C}$  gerührt.

a)  $\text{N}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CN}$  und  $\text{SO}_2$  sowie andere leicht flüchtige Produkte —  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SOCl}_2$  sind IR-spektroskopisch identifizierbar — werden i. Vak. bei Raumtemp. (weitgehend) aus dem Autoklaven abgezogen und fraktionierend kondensiert:  $-10^{\circ}\text{C}$ - und  $-190^{\circ}\text{C}$ -Falle.

b) Der klebrige orangebraune Rückstand wird im Drehschieberpumpenvakuum bei einer Kühlfingertemperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  sublimiert, wobei man die Badtemp. langsam von Raumtemp. auf  $110^{\circ}\text{C}$  erhöht.

c) Dieses primäre Sublimat und die Festsubstanz der  $-10^{\circ}\text{C}$ -Fraktion von a) werden vereinigt, zerstoßen und resublimiert: Kühlfinger  $0^{\circ}\text{C}$ , Bad  $30^{\circ}\text{C}$ . Da das Primärsublimat zusammensintert, muß es von Zeit zu Zeit erneut fein pulverisiert werden. Kommt die Sublimation von **11** trotzdem zum Stillstand, erkenntlich daran, daß sich der zunächst orangefarbene Kühlfinger mit einer dünnen Schicht des gelben **10** überzieht, wird das Sublimat sichergestellt und der Rückstand bei  $80^{\circ}\text{C}$  Badtemp. weiter sublimiert. Dieses 2. Sublimat wird dann wie oben bei  $30^{\circ}\text{C}/0^{\circ}\text{C}$  resublimiert, mit der sichergestellten Menge vereinigt und aus  $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$  umkristallisiert. Ausb. 3.10 g (30%) **11**.

d) Der Resublimationsrückstand aus c) wird aus  $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$  umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (11%) **10**. IR- und Massenspektren sind identisch mit Literaturangaben<sup>35)</sup>.

e) Der primäre Sublimationsrückstand von b) wird im Diffusionspumpenvakuum bei  $120^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt, dann mit  $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$  mehrmals gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausb. 0.46 g (4%)  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4^-$  (**12**)<sup>27b)</sup>.

**11:** Zers.-P.  $160^{\circ}\text{C}$ , Farbe: orangerot. — IR (Nujol/Kel-F): 1435 (m), 1320 (m), 1301 (m), 1203 (vs) ( $\nu\text{CF}_3$ ), 1178 (vs) ( $\nu\text{CF}_3$ ), 949 (w), 875 (s), 850 (s), 740 (s), 733 (m), 585 (m), 535 (m, sh),  $526\text{ cm}^{-1}$  (m). — MS:  $m/e = 173$  (100%,  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+$ ), 154 (41,  $\text{CF}_2\text{CN}_2\text{S}_2^+$ ), 127 (47,

$\text{CF}_3\text{CNS}^+$ , 108 (24,  $\text{CF}_2\text{CNS}^+$ ), 78 (93,  $\text{NS}_2^+$ ), 69 (95,  $\text{CF}_3^+$ ), 64 (61,  $\text{S}_2^+$ ), 58 (35,  $\text{CNS}^+$ ), 50 (38,  $\text{CF}_2^+$ ), 46 (99,  $\text{NS}^+$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta(\text{CF}_3) = -73.58$  (s) ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CFCl}_3$  int.).

$\text{C}_2\text{ClF}_3\text{N}_2\text{S}_2$  (208.6) Ber. C 11.5 Cl 17.0 S 30.7 Gef. C 11.5 Cl 17.2 S 30.4

**4-Fluor-1,2,3,5-dithiadiazolium-hexafluoroarsenat (5a):** Zum Gemisch aus 0.966 g (6.091 mmol) **5** und 1.808 g (6.091 mmol)  $\text{AgAsF}_6$ <sup>36)</sup> in einer Schaukelapparatur<sup>37)</sup> werden 30 ml  $\text{SO}_2$  kondensiert. Man läßt auftauen, rührt 15 min, filtriert vom  $\text{AgCl}$  ab, engt die Mutterlauge ein, kondensiert eine dem restlichen  $\text{SO}_2$  entsprechende Menge  $\text{SO}_2\text{ClF}$  zu, wäscht den Niederschlag mit dem  $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$ -Gemisch und evakuiert zur Trockene. Ausb. 1.67 g (88%), Schmp.  $115^\circ\text{C}$ , Zers.-P.  $190^\circ\text{C}$ , Farbe: hellgelb. — IR (Nujol/Kel-F): 1750 (w), 1483 (m), 1462 (m), 1432 (w), 1340 (w), 1308 (m), 1050 (w, br), 1130 (w), 948 (s), 910 (w), 862 (s), 844 (w), 700 (vs) ( $\nu_3\text{AsF}_6^-$ ), 678 (vs), 612 (m), 567 (m), 560 (s), 390  $\text{cm}^{-1}$  (vs) ( $\nu_4\text{AsF}_6^-$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -54.1$  ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$  int.). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 171.3$  (d),  $^1J(^{13}\text{CF}) = 274.4$  Hz. (Es bildet sich ein rotes, lösliches  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Addukt.)

$\text{CAsF}_7\text{N}_2\text{S}_2$  (312.1) Ber. F 42.6 S 20.6 Gef. F 41.0 S 20.4

**4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazol (13b):** 7.17 g (41.0 mmol) **4**<sup>18)</sup>, 2.68 g (41.0 mmol) i. Vak. ausgeheizter Zn-Staub und 30 ml  $\text{SO}_2$  werden in einer Steckfalle mit Teflonventil 1 d im Wasserbad (!) bei Raumtemp. gerührt. Das  $\text{SO}_2$  wird bei  $-30^\circ\text{C}$  i. Vak. abgezogen und der pulverige Rückstand danach im Drehschieberpumpenvakuum sublimiert, wobei man die Temp. langsam von  $85^\circ\text{C}$  auf  $110^\circ\text{C}$  erhöht. Das Sublimat wird bei Raumtemp. im statischen Drehschieberpumpenvakuum resublimiert. Ausb. 4.64 g (81%), Schmp.  $102^\circ\text{C}$  (Zers.), Farbe: bei Temp.  $<0^\circ\text{C}$  abgeschreckt violett, kristallisiert schwarz, iodartig. — IR (Nujol/Kel-F): 1350 (vs), 1297 (w), 1262 (w), 1230 (vs), 1219 (s), 1209 (s), 1200 (vs), 942 (w), 933 (w), 820 (s), 783 (s), 764 (vs), 604 (m), 511 (m), 503 (m), 448 (w), 410  $\text{cm}^{-1}$  (w). — MS:  $m/e = 139$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 93 (55,  $\text{ClCNS}^+$ ), 78 (100,  $\text{NS}_2^+$ ), 64 (41,  $\text{S}_2^+$ ), 46 (56,  $\text{NS}^+$ ). — ESR: Quintett,  $a^N$  ca. 0.53 mT (in  $\text{SO}_2$ , Raumtemp.).

$\text{CCIN}_2\text{S}_2$  (139.6) Ber. Cl 25.4 S 45.9 Gef. Cl 25.5 S 45.5

**4-Fluor-1,2,3,5-dithiadiazol (13a):** Man verfährt wie bei der Darstellung von **13b**, der Kühlfinger muß aber auf  $-25$  bis  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt werden. Einwaage: 2.90 g (18.3 mmol) **5**, 1.20 g (18.4 mmol) Zn-Staub und 30 ml  $\text{SO}_2$ . Ausb. 1.85 g (82%), Zers.-P.  $112^\circ\text{C}$ , Farbe: bei Temp.  $<0^\circ\text{C}$  abgeschreckt rot-violett, kristallisiert dunkelviolett-schwarz. — IR (Nujol/Kel-F): 1390 (vs), 1358 (s), 1259 (w), 1218 (w), 1073 (m), 858 (s), 818 (s), 791 (s), 654 (m), 590 (m), 510 (m), 503 (m), 466 (w), 428  $\text{cm}^{-1}$  (w). — MS:  $m/e = 123$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 78 (81,  $\text{NS}_2^+$ ), 77 (38,  $\text{FCNS}^+$ ), 64 (53,  $\text{S}_2^+$ ), 48 (29), 46 (69,  $\text{NS}^+$ ). — ESR: Septett (1:2:4:4:4:2:1),  $a^N = 0.506$  mT,  $a^F = 1.01$  mT (in  $\text{SO}_2$ , Raumtemp.).

$\text{CFN}_2\text{S}_2$  (123.2) Ber. F 15.4 S 52.1 Gef. F 15.8 S 51.3

**4-Brom-1,2,3,5-dithiadiazol (13c):** Man verfährt wie bei der Darstellung von **13b**. Einwaage: 3.91 g (14.8 mmol)  $\text{BrCN}_2\text{S}_2^+\text{Br}^-$ <sup>18)</sup>, 0.97 g (14.8 mmol) Zn-Staub und 25 ml  $\text{SO}_2$ . Ausb. 2.04 g (74%), Zers.-P.  $105^\circ\text{C}$ , Farbe: bei Temp.  $<0^\circ\text{C}$  abgeschreckt violett, kristallisiert dunkelrot-schwarz. — IR (Nujol/Kel-F): 1600 (w), 1337 (vs), 1292 (w), 1263 (w), 1220 (vs), 1202 (vs), 1193 (vs), 1170 (vs), 905 (m), 897 (m), 800 (vs), 773 (vs), 752 (vs), 588 (m), 509 (s), 502 (s), 500 (s), 448  $\text{cm}^{-1}$  (m). — MS (nur  $^{79}\text{Br}$ ):  $m/e = 183$  (92%,  $^{79}\text{BrCN}_2\text{S}_2^+$ ), 137 (33,  $^{79}\text{BrCNS}^+$ ), 104 (29,  $\text{CN}_2\text{S}_2^+$ ), 80 (24), 79 (25,  $^{79}\text{Br}^+$ ), 78 (100,  $\text{NS}_2^+$ ), 64 (45,  $\text{S}_2^+$ ), 58 (24,  $\text{CNS}^+$ ), 46 (71,  $\text{NS}^+$ ). — ESR: Multiplett, schlechte Auflösung, näherungsweise Septett,  $a^N$  ca. 0.5 mT (in  $\text{SO}_2$ , Raumtemp.).

$\text{CBrN}_2\text{S}_2$  (184.1) Ber. Br 43.1 S 34.8 Gef. Br 43.3 S 34.8

**4-(Trifluormethyl)-1,2,3,5-dithiadiazol (13d):** Man verfährt wie bei der Darstellung von **13b**. Einwaage: 1.27 g (6.08 mmol) **11**, 0.41 g (6.27 mmol) Zn-Staub und 15 ml  $\text{SO}_2$ . Das

Reaktionsgemisch wird im Drehschieberpumpenvakuum fraktionierend kondensiert: 0°C, -55°C- und -190°C-Fälle. **13d** in der -55°C-Fälle kann gut umkondensiert werden. Ausb. 1.05 g (99%), Schmp. 37°C, Zers.-P. 90°C, Farbe: flüssig oder bei Temp. <0°C abgeschreckt rot, kristallisiert malachitgrün. — IR (KBr, aufgeschmolzen): 1740 (w), 1665 (w), 1610 (s), 1528 (w), 1492 (w), 1418 (m), 1395 (m), 1320 (vs), 1246 (vs), 1212 (vs), 1168 (vs), 1020 (w, sh), 990 (s), 930 (m), 875 (w), 846 (w), 823 (m), 802 (m), 768 (w), 743 (m), 732 (m), 708 (m), 690 (w), 670 (w), 637 (w), 574 (m), 549 (w), 528 (m), 500 (m), 495 cm<sup>-1</sup> (m). — MS: *m/e* = 173 (100%, M<sup>+</sup>), 154 (18, CF<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 127 (24, CF<sub>3</sub>CNS<sup>+</sup>), 108 (10, CF<sub>2</sub>CNS<sup>+</sup>), 78 (76, NS<sub>2</sub><sup>+</sup>), 69 (61, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 64 (46, S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 58 (21, CNS<sup>+</sup>), 46 (55, NS<sup>+</sup>), 43 (45). — ESR: Quintett (1:2:3:2:1), *a*<sup>N</sup> = 0.51 mT (in SO<sub>2</sub>, Raumtemp.).

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (173.2) Ber. N 16.2 S 37.0 Gef. N 16.3 S 36.9

*4-Brom-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid* (**15**): 0.59 g (3.21 mmol) **13c** werden in einer Steckfalle mit Teflonventil mit zukondensierten 15 ml SO<sub>2</sub> und 1.00 g (7.41 mmol) SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C gerührt. Ist nach ca. 30 min die von der Lösungsgeschwindigkeit des BrCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> kontrollierte Reaktion beendet, zieht man die flüchtigen Substanzen i. Vak. wieder ab. Ausb. 0.70 g (99%), Zer.-P. 146°C, Farbe: orange. — IR (Nujol/Kel-F): 1303 (s), 1273 (vs), 1247 (m), 865 (s), 834 (s), 651 (m), 543 (w), 538 (m), 521 cm<sup>-1</sup> (w). — MS (nur <sup>79</sup>Br): *m/e* = 183 (98%, <sup>79</sup>BrCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 151 (13, <sup>79</sup>BrCN<sub>2</sub>S<sup>+</sup>), 137 (66, <sup>79</sup>BrCNS<sup>+</sup>), 111 (13, <sup>79</sup>BrS<sup>+</sup>), 104 (68, CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 79 (25, <sup>79</sup>Br<sup>+</sup>), 78 (100, NS<sub>2</sub><sup>+</sup>), 64 (69, S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 58 (40, CNS<sup>+</sup>), 46 (96, NS<sup>+</sup>).

CBrClN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (219.5) Ber. Br 36.4 Cl 16.2 S 29.2

Gef. Br 36.0 Cl 16.0 S 29.3

*Bis(4-chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium)-pentachloroantimonat(III)* (**17**): In einer Schaukelapparat<sup>37)</sup> werden 0.350 g (0.783 mmol) ClCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup> SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> <sup>18)</sup> und 0.206 g (1.48 mmol) **13b** zusammen vorgelegt, mit 20 ml zukondensiertem SO<sub>2</sub> bei Raumtemp. über die Fritte extrahiert und das Gemisch dann unter gelegentlichem Schütteln innerhalb von 10 h langsam auf -75°C abgekühlt. In der Kälte wird vom rotbraunen Niederschlag abfiltriert und das SO<sub>2</sub> dann i. Vak. abgesaugt. Die Fällung darf nicht nachgewaschen werden. Ausb. 0.28 g (66%), Zers.-P. 78°C. — IR (Nujol/Kel-F): 1767 (w), 1716 (w), 1333 (s), 1290 (s), 1230 (m), 887 (vs), 837 (vs), 666 (vs), 546 (vs), 516 (w), 433 (s), 379 (m), 314 cm<sup>-1</sup> (m). — MS (nur <sup>121</sup>Sb und <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 226 (19%, <sup>121</sup>Sb<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub><sup>+</sup>), 191 (43, <sup>121</sup>Sb<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>), 156 (6, <sup>121</sup>Sb<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>), 139 (63, ClCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 121 (9, <sup>121</sup>Sb<sup>+</sup>), 93 (29, ClCNS<sup>+</sup>), 78 (100, NS<sub>2</sub><sup>+</sup>), 64 (18, S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 46 (46, NS<sup>+</sup>).

C<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Sb (578.2) Ber. C 4.2 Cl 42.9 N 9.7 S 22.2 Sb 21.1

Gef. C 3.9 Cl 41.9 N 9.2 S 21.0 Sb 19.9

*Tris(4-chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium)-chlorid* (**16a**): In einer Schaukelapparat<sup>37)</sup> werden 0.414 g (2.97 mmol) **13b** und 0.520 g (2.97 mmol) **4**<sup>18)</sup> zusammen vorgelegt, mit 30 ml SO<sub>2</sub> über die Fritte extrahiert und unter gelegentlichem Schütteln 20 h bei -70°C gehalten. Eventuell auftretende gelbe, auf dem Glas haftende Niederschläge lassen sich durch Schütteln wieder in der Mutterlauge lösen. Man filtriert vom Niederschlag ab und zieht dann das SO<sub>2</sub> bei -70°C i. Vak. ab. Ausb. 0.50 g (74%) dunkelgrüne, glitzernde, kleine Schuppen, Schmp. 93°C, Zers.-P. 110°C. — IR: 1338 (m), 1313 (s), 1298 (vs), 1261 (s), 1241 (s), 1213 (s), 935 (w), 920 (w), 880 (s), 841 (m), 834 (m), 805 (s), 787 (m), 750 (vs), 725 (w, sh), 666 (w), 609 (m), 539 (m), 492 (s), 453 (m), 435 (w), 421 cm<sup>-1</sup> (w). — MS: Entspricht Ausgangsverbindungen. — Elektrische Leitfähigkeit: 6 × 10<sup>-8</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (Raumtemp., Preßling unter Druck). Magnetisches Verhalten: Paramagnetisch.

C<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>6</sub>S<sub>6</sub> (454.3) Ber. Cl 31.2 Gef. Cl 31.2

*Tris[4-(trifluormethyl)-1,2,3,5-dithiadiazolium]-chlorid* (**16b**): Man verfährt wie bei der Darstellung von **16a**. Einwaage: 0.50 g (2.89 mmol) **13d**, 0.31 g (1.49 mmol) **11** und 10 ml

SO<sub>2</sub>. Ausb. 0.73 g (91%) dunkelgrüne, glitzernde, kleine Schuppen, Schmp. 124°C (Zers.). — IR: 1437 (w), 1419 (m), 1408 (m, sh), 1391 (w), 1360 (m), 1296 (m), 1205–1170 (vs, br), 1039 (vs), 953 (w), 931 (m), 880 (s), 849 (s), 823 (s), 803 (s), 768 (vs), 742 (s), 733 (s), 700 (w), 576 (w), 530 (w), 495 (m), 437 cm<sup>-1</sup> (w). — MS: Entspricht Ausgangssubstanzen. — Magnetisches Verhalten: Paramagnetisch.

C<sub>6</sub>ClF<sub>9</sub>N<sub>6</sub>S<sub>6</sub> (554.9) Ber. Cl 6.4 S 34.7 Gef. Cl 6.6 S 34.3

### B. Zur Strukturuntersuchung an 13d in der Gasphase durch Elektronenbeugung

Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit dem Balzers Gasdiffraktographen KD-G2 bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) und bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Der Sublimationsdruck bei Raumtemp. genügte für die Aufnahme der Beugungsbilder. Bei einer Düsenöffnung von 0.7 mm betrugen die Belichtungszeiten 15–25 s für den langen und 50–70 s für den kurzen Kameraabstand. Die Wellenlänge der Elektronen wurde durch Beugung an ZnO bestimmt. Für jeden Kameraabstand wurden zwei Platten nach den üblichen Verfahren<sup>31)</sup> ausgewertet. Die gemittelten molekularen Streuintensitäten für die Streuwinkelbereiche  $s = 0.034–0.170$  pm<sup>-1</sup> und  $s = 0.080–0.350$  pm<sup>-1</sup> sind in Abb. 7 wiedergegeben.

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  $U$  (berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors (pm<sup>2</sup>  $\times 10^{-1}$ )) in 13d

	x	y	z	U
S(1)	5276(3)	1513(3)	6538(2)	52(1)
S(2)	7252(3)	422(2)	10546(2)	55(1)
S(3)	10505(3)	1571(2)	8841(2)	47(1)
S(4)	9917(3)	3358(2)	8378(2)	54(1)
S(5)	8012(3)	281(2)	6208(2)	56(1)
S(6)	8003(4)	459(3)	4565(2)	61(1)
S(7)	7160(3)	293(2)	8865(2)	52(1)
S(8)	6791(4)	3296(3)	6854(2)	63(1)
F(1)	6850(10)	3140(10)	3366(7)	194(5)
F(2)	4720(10)	2032(8)	3268(6)	224(4)
F(3)	5190(10)	3922(9)	3757(7)	200(5)
F(4)	6562(9)	4264(6)	9584(8)	138(4)
F(5)	4430(10)	3198(8)	9410(10)	198(5)
F(6)	5370(10)	3742(8)	10877(7)	248(4)
F(7)	10690(20)	1866(8)	12271(6)	224(6)
F(8)	10120(10)	3525(9)	12415(6)	209(4)
F(9)	12150(10)	3420(10)	12179(7)	247(6)
F(10)	11830(10)	3634(8)	5092(7)	203(4)
F(11)	10667(9)	4285(8)	6373(9)	181(4)
F(12)	12140(10)	3220(9)	6568(9)	176(4)
N(1)	4987(9)	1612(7)	5267(6)	54(3)
N(2)	10121(9)	3610(7)	10292(6)	48(3)
N(3)	10831(9)	1629(7)	10138(6)	46(3)
N(4)	6720(10)	3610(8)	5620(2)	63(3)
N(5)	6606(9)	1730(7)	10748(6)	52(3)
N(6)	6504(8)	1602(7)	8856(6)	44(3)
N(7)	9330(9)	1570(7)	6544(6)	48(3)
N(8)	9350(10)	1777(8)	4689(6)	60(3)
C(1)	5780(10)	2707(8)	4989(7)	46(3)
C(2)	5550(20)	2830(10)	3838(9)	81(4)
C(3)	6310(10)	2145(8)	9865(8)	43(3)
C(4)	5690(10)	3340(10)	9950(10)	71(4)
C(5)	10600(10)	2708(8)	10690(7)	38(3)
C(6)	10770(10)	2816(9)	11873(9)	73(4)
C(7)	9830(10)	2162(9)	5693(8)	48(3)
C(8)	11090(10)	3330(10)	5876(9)	75(4)

Tab. 7. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  $U$  (berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors (pm<sup>2</sup>  $\times 10^{-1}$ )) in 16b

	x	y	z	U
Cl(1)	2109(1)	3288(2)	1493(1)	59(1)
S(1)	2716(1)	6429(2)	1253(1)	46(1)
S(2)	2744(1)	4667(2)	195(1)	41(1)
N(1)	3165(2)	7394(6)	1149(3)	46(2)
N(2)	3194(2)	5420(6)	-38(3)	45(2)
C(1)	3351(2)	6693(7)	505(4)	37(2)
C(2)	3753(2)	7415(8)	338(4)	49(2)
F(21)	3705(2)	8356(7)	-454(4)	108(2)
F(22)	4037(1)	6273(6)	184(4)	98(2)
F(23)	3942(2)	8417(8)	990(4)	121(2)
S(3)	3051(1)	2030(2)	1665(1)	51(1)
S(4)	3034(1)	3937(2)	2654(1)	49(1)
N(3)	3564(2)	2128(6)	1698(4)	56(2)
N(4)	3549(2)	4315(7)	2815(3)	49(2)
C(3)	3754(2)	3305(8)	2309(4)	45(2)
C(4)	4216(2)	3472(8)	2394(5)	58(2)
F(41)	4396(2)	2733(11)	1827(5)	157(4)
F(42)	4414(2)	2958(14)	3169(5)	184(5)
F(43)	4336(2)	5051(10)	2343(7)	190(5)
S(5)	1255(1)	2583(2)	637(1)	62(1)
S(6)	1269(1)	3615(2)	1889(1)	53(1)
N(5)	745(2)	2454(9)	390(4)	76(2)
N(6)	771(2)	3569(9)	1842(4)	70(2)
C(5)	543(2)	3003(9)	1046(5)	61(3)
C(6)	81(3)	2838(18)	927(7)	102(5)
F(61)	-46(2)	1669(13)	1348(8)	218(5)
F(62)	-80(2)	4235(15)	1350(7)	195(5)
F(63)	-109(2)	3042(11)	82(5)	148(3)

### C. Zur Strukturuntersuchung an 13d durch Röntgenbeugung<sup>41)</sup>

Die Messungen wurden auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator) durchgeführt. 3112 Reflexe, davon 2138 unabhängige, wurden gemessen bis zu einem Grenzwinkel  $2\Theta = 40^\circ$  mit einer  $\omega$ -scan-Technik. Wegen der großen Reflexbreite wurde ein Bereich von  $\Delta\omega = 3.7^\circ$  verwendet. Drei wiederholt gemessene Referenzreflexe zeigten eine kontinuierliche Intensitätsabnahme von 10%. Die Daten wurden entsprechend normiert. Eine empirische Absorptionskorrektur ergab eine maximale Kor-

rektur von 1.04. Mittelung äquivalenter Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.038$ ) führte zu 1828 Reflexen mit  $I > 1\sigma$ , die zur Strukturanalyse verwendet wurden. Die Strukturbestimmung erfolgte mit MULTAN/82<sup>38)</sup> und anschließenden Fourier-Synthesen. Eine Kleinste-Quadrate-Verfeinerung unter Verwendung von anisotropen Temperaturparametern führte zu  $R(F) = 0.073$  und  $R_w(F) = 0.075$ . Eine abschließende Differenzsynthese ergab Restdichten bis zu  $0.9 \text{ e/Å}^{-3}$  in der Nähe der F-Atome, was auf Unordnung dieser Atome schließen läßt, in Übereinstimmung mit den unrealistisch großen thermischen Parametern dieser Atome. Die Rechnungen wurden mit dem SDP-Programm-System<sup>39)</sup> durchgeführt.

#### D. Zur Strukturuntersuchung an **16b** durch Röntgenbeugung<sup>41)</sup>

Ein Plättchen mit den ungefähren Abmessungen  $0.5 \times 0.5 \times 0.1 \text{ mm}^3$  wurde auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer (Mo- $K_\alpha$ , Graphit-Monochromator, Steuerprogramm *W. Clegg*<sup>40)</sup>) vermessen. 6489 Reflexe im Bereich  $7^\circ < 2\theta < 50^\circ$  ergaben 2629 unabhängige Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ , die für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur konnte mit automatischen Direkten Methoden gelöst werden. Die abschließende Verfeinerung (alle Atome anisotrop, Kleinste-Quadrate-Methode) führte zu  $R(F) = 0.066$  und  $R_w(F) = 0.076$ . Alle Berechnungen erfolgten auf einem DG-Eclipse S/250-Minarechner mit dem SHELXTL-System von G.M.S.

- <sup>1)</sup> H. W. Roesky, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **22**, 239 (1979).
- <sup>2)</sup> H. G. Heal, in The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulphur, Nitrogen and Phosphorus, Academic Press, New York 1980.
- <sup>3)</sup> T. Chivers und R. T. Oakley, Top. Curr. Chem. **102**, 117 (1982).
- <sup>4)</sup> B. M. Gimarc und N. Trinajstić, Pure Appl. Chem. **52**, 1443 (1980).
- <sup>5)</sup> R. Gleiter, Angew. Chem. **93**, 442 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 444 (1981).
- <sup>6)</sup> A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment und H. M. M. Shearer, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10**, 647 (1974).
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> R. J. Gillespie, P. R. Ireland und J. E. Vekris, Can. J. Chem. **53**, 3147 (1975). — <sup>7b)</sup> R. J. Gillespie, J. P. Kent und J. F. Sawyer, Inorg. Chem. **20**, 3784 (1981).
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> H. W. Roesky und A. Hamza, Angew. Chem. **88**, 226 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 226 (1976). — <sup>8b)</sup> H. W. Roesky, M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **94**, 541 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 538 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1273. — <sup>8c)</sup> B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl und H. W. Roesky, Chem. Ber. **113**, 226 (1980).
- <sup>9)</sup> U. Thewalt und M. Burger, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 293 (1981).
- <sup>10)</sup> H. W. Roesky und M. Dietl, Chem. Ber. **106**, 3101 (1973).
- <sup>11)</sup>  $\text{S}_3\text{N}_2\text{F}^+ \text{AsF}_6^-$  reagiert mit  $\text{AsF}_5$  bei  $-30^\circ\text{C}$  in fl.  $\text{SO}_2$  unter Bildung eines Produkts der Zusammensetzung „ $[\text{S}_3\text{N}_2]^+ + (\text{AsF}_6)^-$ “. Die Eigenschaften des Kations dieser Substanz unterscheiden sich erheblich von denen des unter Lit.<sup>10)</sup> genannten (R. Mews, noch unveröffentlicht).
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> O. Glemser und W. Koch, Angew. Chem. **83**, 145 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 127 (1971); An. Asoc. Quim. Argent. **59**, 127 (1971). — <sup>12b)</sup> R. Mews, Angew. Chem. **88**, 757 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 691 (1976). — <sup>12c)</sup> W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B **37**, 548 (1982).
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. J. L. Lock und J. D. Tyrer, Inorg. Chem. **17**, 2975 (1978). — <sup>13b)</sup> A. J. Banister, R. G. Hey, G. K. Mac Lean und J. Passmore, Inorg. Chem. **21**, 1679 (1982). — <sup>13c)</sup> U. Thewalt, K. Berhalter und P. Müller, Acta Crystallogr., Sect. B **38**, 1280 (1982).
- <sup>14)</sup> R. Gleiter, R. Bartetzko und P. Hofmann, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1166 (1980).
- <sup>15)</sup> G. G. Alange, A. J. Banister, B. Bell und P. W. Millen, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **13**, 143 (1977); J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1979**, 1192.
- <sup>16)</sup> H. W. Roesky und T. Müller, Chem. Ber. **111**, 2960 (1978).
- <sup>17)</sup> A. J. Banister, N. R. M. Smith und R. G. Hey, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1983**, 1181.
- <sup>18)</sup> H.-U. Höfs, R. Mews, W. Clegg, M. Noltemeyer, M. Schmidt und G. M. Sheldrick, Chem. Ber. **116**, 416 (1983).

- <sup>19)</sup> Das Methylderivat des Isomeren **2b** wurde als Hexafluoroarsenat isoliert: G. K. MacLean, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, D. Bethell, R. S. Pilkington und L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 807.
- <sup>20)</sup> A. Vegas, A. Pérez-Salazar, A. J. Banister und R. G. Hey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1812.
- <sup>21)</sup> L. N. Markovski, O. M. Polumbrik, V. S. Talanov und Yu. G. Shermolovich, *Tetrahedron Lett.* **23**, 761 (1982).
- <sup>22)</sup> T. Müller, Dissertation, Univ. Frankfurt 1979.
- <sup>23)</sup> O. Glemser und U. Biermann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 223 (1967).
- <sup>24)</sup> M. Geisel und R. Mews, *Chem. Ber.* **115**, 2135 (1982).
- <sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> A. J. Banister und P. J. Dainty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2658. — <sup>25b)</sup> A. J. Banister und H. G. Clarke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2661.
- <sup>26)</sup> <sup>26a)</sup> H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen und T. Müller, *Chem. Ber.* **110**, 2695 (1977). — <sup>26b)</sup> M. Witt, Dissertation, Univ. Frankfurt 1980.
- <sup>27)</sup> <sup>27a)</sup> H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 1389 (1984). — <sup>27b)</sup> H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews und G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **96**, 1001 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 988 (1984).
- <sup>28)</sup> <sup>28a)</sup> M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977). — <sup>28b)</sup> M. J. S. Dewar, M. L. Mc Kee und H. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3607 (1978). — <sup>28c)</sup> P. Bischof und G. Friedrich, *J. Comp. Chem.* **3**, 486 (1982).
- <sup>29)</sup> R. Gleiter und R. Bartetzko, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 492, 956 (1981).
- <sup>30)</sup> E. Clementi und H. Popkie, *J. Chem. Phys.* **57**, 4870 (1972).
- <sup>31)</sup> H. Oberhammer, W. Gombler und H. Willner, *J. Mol. Struct.* **70**, 273 (1981).
- <sup>32)</sup> J. Haase, *Z. Naturforsch., Teil A* **23**, 1000 (1960).
- <sup>33)</sup> A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964); *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Comp., Cleveland 1975/76.
- <sup>34)</sup> O. Andreassen, A. C. Hazell und R. Grønbaek Hazell, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 1109 (1977).
- <sup>35)</sup> H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen und T. Müller, *Chem. Ber.* **110**, 2695 (1977); M. Witt, Dissertation, Univ. Frankfurt 1980.
- <sup>36)</sup> P. A. W. Dean, D. G. Ibbot und J. M. Stothers, *Can. J. Chem.* **54**, 166 (1976).
- <sup>37)</sup> G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1234 (1982).
- <sup>38)</sup> P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 82, a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, University of York, England 1982.
- <sup>39)</sup> SDP: Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft 1982.
- <sup>40)</sup> W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A* **37**, 22, 437 (1981).
- <sup>41)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 224, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[326/84]