

## Kristallstruktur von 5-Oxo-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO, und seine Addukte mit Lewis-Säuren

Herbert W. Roesky\*, Erwin Wehner, Ernst-Jürgen Zehnder,  
Hans-Jörg Deiseroth und Arndt Simon

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50, und

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,  
Büsener Straße, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 3. August 1977

Es wird eine einfache Synthese für 5-Oxo-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO, **1**) beschrieben. **1** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca-D*<sub>2n</sub><sup>15</sup> und ist ein fünfgliedriger planarer Ring. Reaktionen von **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit den Lewis-Säuren A ergeben die Mono- und Bisaddukte S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO · A und (S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub> · A, wobei A = BF<sub>3</sub> (**2a**), SO<sub>3</sub> (**2b**), SbCl<sub>5</sub> (**2c**), SbF<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (**2d**), SnCl<sub>4</sub> (**3a**) und TiCl<sub>4</sub> (**3b**) ist. IR- und Raman-Spektren werden mitgeteilt und mögliche Strukturen der Addukte diskutiert.

### The Crystal Structure of 5-Oxo-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiazole, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO, and its Adducts with Lewis Acids

A simple synthesis of 5-oxo-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazole (S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO, **1**) is reported. **1** crystallizes in the space group *Pbca-D*<sub>2n</sub><sup>15</sup> and is a five-membered planar ring. Reactions of **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with the Lewis acids A yield the mono- and bisadducts S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO · A and (S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub> · A, where A = BF<sub>3</sub> (**2a**), SO<sub>3</sub> (**2b**), SbCl<sub>5</sub> (**2c**), SbF<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (**2d**), SnCl<sub>4</sub> (**3a**), and TiCl<sub>4</sub> (**3b**). IR and Raman spectra are reported and possible structures of the adducts are discussed.

Das Verhalten von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Basen ist ausgiebig untersucht worden. Dabei wird beobachtet, daß S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit Lewis-Säuren stabile Addukte bildet, deren stöchiometrische Zusammensetzung von 1:1 bis 1:4 variieren kann<sup>1)</sup>. Die Stickstoffatome im S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> fungieren dabei in der Regel als Donatoren. Röntgenstrukturuntersuchungen am S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> · SbCl<sub>5</sub><sup>2)</sup> und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> · SO<sub>3</sub><sup>3)</sup> zeigen, daß der Schwefel-Stickstoff-Ring in diesen Verbindungen eine Konformationsänderung erfährt. Dabei wird die Elektronendichte im Ring durch die Lewis-Säure verringert, so daß es nicht mehr zu transanularen Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen kommt<sup>4)</sup>. Eine Koordination über die Schwefelatome beobachtet man dagegen im Addukt des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit Bicyclo[2.2.1]heptadien<sup>5)</sup>. Wir sind deshalb interessiert, über welche Atome S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO **1** mit Lewis-Säuren koordiniert.

<sup>1)</sup> I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Wiley-Interscience, London 1970.

<sup>2)</sup> D. Neubauer und J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **303**, 28 (1960).

<sup>3)</sup> A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin und O. Petersen, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

<sup>4)</sup> R. Gleiter, J. Chem. Soc. A **1970**, 3174.

<sup>5)</sup> G. Ertl und J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 155 (1976).

In einer Kurzmitteilung haben wir die Synthese des fünfgliedrigen heterocyclischen Ketons **1** beschrieben<sup>6)</sup>. **1** wird hergestellt, indem  $\text{COF}_2$  in eine Suspension von  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}_2\text{S}_4\text{N}_4$ <sup>7)</sup> in Methylchlorid geleitet wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels ist **1** im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur sublimierbar. Phosgen reagiert auf analoge Weise, jedoch ist die Trennung von Dimethylzinndichlorid und **1** erheblich schwieriger.

### Röntgenographische Strukturbestimmung von **1**

Die Intensitäten von 2762 Reflexen ( $\text{Mo-K}\alpha$ ;  $\omega$ -scan mit 0,5 bis 29,3°/min; Untergrund zu Reflexmeßzeit 1) wurden gemessen, davon 955 mit  $I > 1,96 \sigma(I)$ . Direkte Methoden zur Vorzeichenbestimmung der Strukturformfaktoren ergeben die Positionen der stark streuenden Schwefelatome ( $R = 0,38$ ). Aus Differenz-Fourier-Synthesen können die Lagen der übrigen Atome O, N und C entnommen werden. Verfeinerungen der Atompositionen mit isotropen Temperaturfaktoren (Full Matrix Least Squares) senken den  $R$ -Faktor für die 955 Reflexe auf  $R = 0,16$ . Unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren konvergiert der  $R$ -Wert bei  $R = 0,065$  ( $R' = 0,212$ , konventioneller  $R$ -Wert für alle Reflexe). Die Gitterkonstanten bei Raumtemp. unter Benutzung von sieben Reflexen ergeben sich zu:  $a = 13063$  (6);  $b = 13108$  (16);  $c = 926,7$  (6) pm. **1** kristallisiert in der Raumgruppe  $Pbca-D_{2h}^{15}$ ,  $Z = 16$ ,  $d_{r0} = 2,011 \text{ g cm}^{-3}$ .

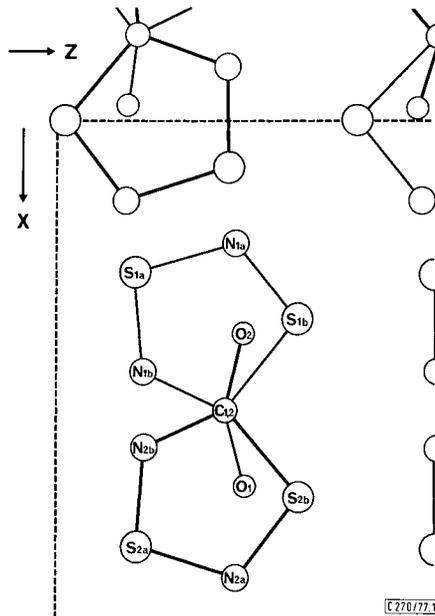


Abb.: Anordnung von **1** innerhalb der Elementarzelle

<sup>6)</sup> H. W. Roesky und E. Wehner, *Angew. Chem.* **87**, 521 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 498 (1975).

<sup>7)</sup> H. W. Roesky und H. Wiezer, *Angew. Chem.* **85**, 722 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 674 (1973).

Tab. 1. Parameter der Atomlagen in  $S_2N_2CO$  (I): alle Atome besetzen die Punktlage 8(c) in der Raumgruppe  $Pbc\alpha-D_{2h}^{15}$  (Nr. 61), Standardabweichungen der beiden letzten Stellen in Klammern

	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
S1a	0.20064 (13)	0.12419 (18)	0.17755 (23)	3.45 (09)	6.12 (11)	3.42 (10)	0.05 (11)	-0.10 (08)	0.34 (13)
S1b	0.25800 (11)	0.12891 (20)	0.45196 (20)	2.89 (07)	6.13 (11)	3.18 (08)	0.12 (08)	0.18 (07)	-0.62 (15)
N1a	0.16315 (31)	0.13425 (52)	0.33800 (65)	2.57 (25)	6.71 (35)	3.51 (33)	0.39 (28)	-0.04 (20)	0.26 (40)
N1b	0.32138 (39)	0.11322 (53)	0.18362 (71)	3.38 (27)	6.91 (39)	3.34 (32)	0.08 (28)	0.23 (24)	-0.35 (37)
C1	0.36079 (44)	0.11579 (62)	0.32125 (93)	2.84 (37)	4.62 (41)	4.00 (43)	-0.22 (35)	1.16 (28)	-0.22 (47)
O1	0.45102 (30)	0.10862 (38)	0.35464 (52)	2.40 (19)	8.84 (37)	5.00 (33)	0.32 (23)	0.34 (18)	-0.85 (25)
S2b	0.46747 (11)	0.36621 (19)	0.45113 (22)	2.88 (07)	7.22 (13)	3.38 (10)	0.40 (10)	-0.45 (06)	-0.06 (10)
S2a	0.02633 (12)	0.36731 (17)	0.32210 (22)	3.47 (08)	6.57 (11)	3.69 (11)	0.49 (11)	-0.19 (07)	0.20 (13)
N2b	0.40564 (37)	0.37789 (48)	0.18322 (69)	3.48 (27)	6.55 (36)	2.92 (29)	0.22 (32)	-0.31 (22)	0.03 (41)
N2a	0.06323 (37)	0.35950 (46)	0.16106 (70)	3.03 (26)	7.74 (38)	3.89 (38)	0.75 (31)	0.08 (23)	-0.19 (38)
C2	0.36545 (43)	0.37665 (54)	0.32006 (77)	3.25 (36)	3.75 (33)	3.17 (35)	0.01 (34)	-0.33 (25)	0.16 (43)
O2	0.27507 (29)	0.38189 (41)	0.35024 (53)	2.70 (21)	7.42 (31)	5.13 (31)	0.22 (25)	-0.19 (17)	-0.22 (32)

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt den fünfgliedrigen Ring mit alternierenden Schwefel- und Stickstoffatomen. In der Tabelle 2 werden die Abstände und Winkel zusammengefaßt.

Tab. 2. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) in **1**

S1a–N1a	157.1 (6)	S2a–N2a	157.2 (7)
S1a–N1b	158.5 (5)	S2a–N2b	158.3 (5)
S1b–N1a	163.0 (5)	S2b–N2a	162.9 (6)
S1b–C1	181.7 (7)	S2b–C2	180.8 (7)
N1b–C1	137.6 (11)	N2b–C2	137.3 (9)
C1–O1	122.2 (7)	C2–O2	121.5 (7)
N1b–S1a–N1a	106.52 (33)	N2b–S2a–N2a	106.35 (32)
N1a–S1b–C1	97.70 (33)	N2a–S2b–C2	98.13 (31)
S1a–N1a–S1b	111.88 (36)	S2a–N2a–S2b	111.53 (36)
S1a–N1b–C1	113.77 (52)	S2a–N2b–C2	114.11 (48)
N1b–C1–S1b	110.11 (53)	N2b–C2–S2b	109.85 (48)
N1b–C1–O1	126.42 (69)	N2b–C2–O2	125.70 (62)
S1b–C1–O1	123.46 (58)	S2b–C2–O2	124.45 (52)

Ein Vergleich der Röntgenstrukturdaten von *cis-cis*-konfigurierten SN<sub>2</sub>-Verbindungen macht deutlich, daß man den S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Teil des Moleküls als delokalisiertes 6  $\pi$ -Elektronensystem beschreiben kann<sup>8)</sup>. In diesem  $\pi$ -System liefert jedes Schwefelatom 2 Elektronen und jedes Stickstoffatom ein Elektron. Während SN<sub>2</sub>-Verbindungen mit einer *cis-cis*-Konfiguration innerhalb der Meßgenauigkeit stets gleichlange S–N-Abstände haben – solange keine elektronische Wechselwirkung mit den Substituenten an den Stickstoffatomen eintritt<sup>9, 10)</sup> –, beobachtet man hier im S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> den Einfluß des zusätzlichen Schwefelatoms, die S–N-Abstände werden unterschiedlich. Der Durchschnittswert der drei S–N-Bindungen beträgt 159.5 pm. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung, wie er für andere S–N-Fünfringe gefunden wurde, z. B. in P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>F<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 159.7 pm. Eine Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen benachbarter Moleküle tritt nicht ein, obwohl, wie aus der Abbildung ersichtlich, die Kohlenstoffatome übereinander liegen.

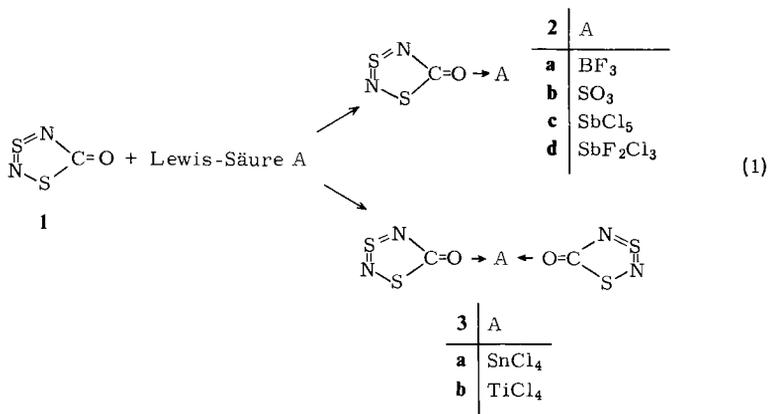
Aufgrund der Strukturanalyse haben wir zunächst vermutet, daß eine Lewis-Säure bevorzugt mit dem Stickstoffatom zwischen den beiden Schwefelatomen koordiniert, weil hier der kleinere SNS-Winkel von 111.5° vorliegt. Darüber hinaus wollten wir feststellen, wie sich das 6 $\pi$ -Elektronengerüst ändert, wenn sich die Koordinationszahl an einem Stickstoffatom erhöht. Es sollte eine Beziehung bestehen zwischen dem Strukturtyp und seinen Reaktionsprodukten. Beim S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und seinen Addukten beobachtet man ebenfalls unterschiedliches Reaktionsverhalten<sup>11)</sup>. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Gleichung (1) zusammengefaßt.

<sup>8)</sup> H. W. Roesky, Angew. Chem., im Druck.

<sup>9)</sup> H. W. Roesky, W. Grosse-Böwing, I. Rayment und H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 735.

<sup>10)</sup> A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky und E. Janßen, Angew. Chem. **88**, 853 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 783 (1976).

<sup>11)</sup> G. G. Alange und A. J. Banister persönl. Mitteilung.



**1** reagiert mit den Lewis-Säuren BF<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub> und SbF<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> zu den 1:1-Addukten **2a–d**, während SnCl<sub>4</sub> und TiCl<sub>4</sub> sich mit **1** im Molverhältnis 1:2 zu **3a,b** verbinden. SbF<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> entsteht durch eine Austauschreaktion zwischen SbF<sub>5</sub> und Methylenchlorid. Um den Aufbau dieser Koordinationsverbindungen aufzuklären, haben wir IR- und Raman-Messungen durchgeführt.

### IR- und Raman-Untersuchungen

Für den freien Liganden **1** findet man im IR-Spektrum (Aufnahme in Nujol) bei 1727 cm<sup>-1</sup> eine starke C=O-Valenzschwingung. Der Lösungsmiteleinfluß auf die C=O-Schwingung<sup>12)</sup> wird durch die Verschiebung auf 1700 cm<sup>-1</sup> deutlich, wenn man **1** in Chloroform löst. Weiterhin konnten wir beobachten, daß in Chloroform die ursprünglich breiten Banden verschwinden und dafür teilweise scharfe Banden an anderer Stelle auftreten. Die polare Wechselwirkung von **1** mit dem Lösungsmittel macht sich sowohl auf die exocyclische C=O-Gruppe als auch auf das Ringgerüst stark bemerkbar. Aus den IR- und Raman-Spektren von beispielsweise **2a** und **3b** wird deutlich, daß die C=O-Valenzschwingung um 197 und 177 cm<sup>-1</sup> gegenüber **1** bathochrom verschoben ist. Diese starken Verschiebungen können nur durch eine Komplexbildung der Lewis-Säuren am Sauerstoffatom erklärt werden. Eine noch stärkere Verschiebung auf 1450 cm<sup>-1</sup> wird in **2b** beobachtet. In den Antimon-Addukten **2c** und **2d** treten starke Absorptionen jeweils bei 1660 und 1460 cm<sup>-1</sup> auf. Man könnte zunächst vermuten, daß das Antimon über ein Stickstoffatom des Rings koordiniert sein könnte. Ein Vergleich der Ringschwingungen im Bereich von 560–980 cm<sup>-1</sup> ergibt eine so gute Übereinstimmung mit den am Sauerstoff koordinierten Derivaten, daß diese Möglichkeit mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann. Wir nehmen deshalb an, daß die C=O-Schwingungen in **2c** und **2d** auf 1660 cm<sup>-1</sup> erniedrigt sind.

Anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß alle Komplexe außer **3b** in der Gasphase in die Ausgangskomponenten zerfallen, so daß eine relative Stabilität der Produkte nicht angegeben werden kann. Die Fragmentierung von **3b** deutet darauf hin, daß man OCNS<sup>+</sup> mit TiCl<sub>4</sub> stabilisieren kann.

<sup>12)</sup> L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, London 1968.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten führten wir in sorgfältig getrockneten Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre durch. — Raman-Messungen: Coderg LRT 800 mit einem Argon-Laser an rotierenden Proben in Substanz. — IR-Spektren: Kapillarer Film in Nujol zwischen Silberchloridplatten, Gerät 457 Perkin-Elmer. — <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum: Varian XL 100, CFCl<sub>3</sub> als äußerer Standard. — Massenspektren: Varian CH 7. — Kristallstruktur: Syntex P<sub>2</sub>1 Diffraktometer; XTL-Programm-System.

5-Oxo-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (**1**) wurde nach Lit.<sup>6)</sup> dargestellt, Schmp. 40.5°C.

Raman (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1702 s, 1500 s, 1265 s, 1065 m, 905 sst, 785 st, 610 sst, 598 st, 570 s, 542 s, 525 st, 425 s, 377 cm<sup>-1</sup> st. — IR (Nujol): 1727 sst, 1172 s, 1158 s, 1065 m, 780 m, 725 st, 640 s, 520 s, 423 cm<sup>-1</sup> s. — MS (70 eV): *m/e* = 120 (12%, M<sup>+</sup>), 92 (1%, M<sup>+</sup> - CO).

CN<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (120.2) Ber. C 10.0 N 23.31 O 13.32 S 53.37  
Gef. C 10.1 N 23.5 O 13.3 S 53.1

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von **2a**–**d**: 10 mmol **1** werden in 50 ml trockenem Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren gibt man bei Raumtemp. die äquimolare Menge der Lewis-Säure zu. Aus der Lösung fällt ein farbloser Niederschlag aus, der über eine geschlossene Fritte abgesaugt und mit 10 ml Methylenchlorid gewaschen wird. Das Produkt kann in 40 ml Methylenchlorid mittels eines Soxhlet-Apparats umkristallisiert werden. Anschließend trocknet man i. Ölpumpenvak.

Addukt von BF<sub>3</sub> an **1** (**2a**): Das BF<sub>3</sub> wird bei Raumtemp. im Überschuß eingeleitet. Ausb. 1.1 g (59%), Zers.-P. 101°C.

Raman (in Substanz): 1218 s, 1006 s, 952 st, 920 s, 803 st, 790 s, 756 s, 650 s, 626 st, 560 st, 297 m, 288 s, 246 s, 222 s, 154 s, 93 sst, 75 sst, 43 cm<sup>-1</sup> sst. — IR (Nujol): 1530 sst, 1225 st, 1150 sst, 1010 st, 960 s, 870 sst, 815 st, 760 st, 675 s, 650 st, 630 s, 560 s, 440 cm<sup>-1</sup> s. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -148.4. — MS: *m/e* = 120 (62%, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO).

CBF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (187.8) Ber. C 6.38 B 5.75 N 14.91 S 34.08  
Gef. C 6.5 B 5.6 N 14.8 S 33.9

Addukt von SO<sub>3</sub> an **1** (**2b**): 10 mmol SO<sub>3</sub> werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und langsam zugetropft. Ausb. 1.8 g (90%), Zers.-P. 145°C.

Raman (in Substanz): 1218 s, 1048 st, 985 st, 952 m, 918 s, 800 sst, 696 s, 683 s, 645 m, 605 s, 592 s, 576 sst, 560 m, 520 m, 310 m, 265 st, 256 m, 168 s, 155 s, 93 sst, 91 sst, 74 sst, 56 sst, 45 cm<sup>-1</sup> sst. — IR (Nujol): 1725 s, 1670 s, 1450 sst, 1320 sst, 1290 sst, 1218 m, 1052 sst, 985 st, 952 m, 795 st, 696 m, 680 st, 650 sst, 630 s, 600 sst, 585 sst, 560 sst, 440 cm<sup>-1</sup> m. — MS: *m/e* = 120 (100%, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CO).

CN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (200.2) Ber. C 6.00 N 14.00 S 48.04 Gef. C 6.3 N 14.0 S 47.2

Addukt von SbCl<sub>5</sub> an **1** (**2c**): 10 mmol SbCl<sub>5</sub> werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und langsam zugetropft. Ausb. 2.8 g (67%), Zers.-P. 135°C.

Raman (in Substanz): 1187 s, 973 st, 940 s, 800 sst, 663 s, 625 s, 618 s, 563 m, 455 m, 373 m, 355 st, 333 sst, 295 m, 190 st, 178 st, 153 st, 125 s, 88 st, 67 sst, 48 cm<sup>-1</sup> sst. — IR (Nujol): 1660 st, 1460 sst, 1265 s, 1187 m, 1083 s, 973 st, 940 m, 800 m, 781 s, 660 s, 648 s, 629 s, 620 st, 610 m, 565 st, 535 s, 452 s, 431 cm<sup>-1</sup> st. — MS: *m/e* = 263 (58%, SbCl<sub>4</sub>).

CCl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Sb (419.2) Ber. C 2.87 Cl 42.29 N 6.68 S 15.30 Sb 29.05  
Gef. C 3.0 Cl 42.3 N 6.7 S 15.2 Sb 28.8

*Addukt von  $SbF_2Cl_3$  an **1** (2d):* 15 mmol  $SbF_5$  werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und langsam zugetropft. Der sich zuerst bildende Niederschlag löst sich im Laufe der Reaktion. Das Produkt kristallisiert beim Kühlen quaderförmig aus. Ausb. 1.2 g (30%), Schmp. 84 °C.

Raman (in Substanz): 1192 s, 976 st, 942 s, 800 sst, 673 s, 646 s, 605 s, 567 st, 476 s, 383 sst, 371 sst, 335 s, 320 m, 283 s, 248 s, 213 s, 182 st, 153 sst, 126 st, 68  $cm^{-1}$  sst. — IR (Nujol): 1660 sst, 1460 st, 1340 s, 1307 s, 1270 s, 1200 m, 1082 st, 980 st, 953 m, 810 m, 798 st, 670 m, 620 m, 560 m, 430  $cm^{-1}$  s.

$CCl_3F_2N_2OS_2Sb$  (386.1) Ber. C 3.11 Cl 27.55 F 9.84 N 7.25 S 16.58 Sb 31.53  
Gef. C 3.1 Cl 28.2 F 10.2 N 7.3 S 16.5 Sb 30.6

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von **3a, b**:* 10 mmol **1** werden in 50 ml trockenem Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren gibt man bei Raumtemp. 5 mmol der Lewis-Säure in 20 ml Methylenchlorid zu.

*Addukt von  $SnCl_4$  an **1** (3a):* Ausb. 1.9 g (76%), Schmp. 126 °C.

Raman (in Substanz): 1509 s, 1500 s, 1268 s, 977 sst, 942 m, 858 s, 798 m, 673 m, 640 s, 608 m, 560 st, 446 s, 365 s, 300 s, 258 s, 168 st, 151 m, 136 st, 110 m, 78 sst, 60 sst, 43 sst, 36  $cm^{-1}$  sst. — IR (Nujol): 1720 s, 1630 s, 1595 s, 1540 m, 1520 st, 1490 sst, 1171 s, 1165 s, 977 sst, 942 m, 935 m, 798 st, 730 s, 658 m, 637 m, 618 st, 560 st, 440 s, 430  $cm^{-1}$  m. — MS:  $m/e = 262$  (6%,  $SnCl_4$ ).

$C_2Cl_4N_4O_2S_4Sn$  (500.5) Ber. C 4.79 Cl 28.33 N 11.19 S 25.57 Sn 23.71  
Gef. C 4.8 Cl 28.3 N 11.3 S 25.4 Sn 23.8

*Addukt von  $TiCl_4$  an **1** (3b):* Ausb. 2.0 g (93%), Zers.-P. 118 °C.

Raman (in Substanz): 1530 s, 1493 s, 1173 s, 1159 s, 975 s, 943 m, 933 m, 798 m, 620 m, 560 st, 435 m, 418 m, 372 st, 345 sst, 335 st, 304 sst, 269 s, 214 s, 183 st, 172 m, 163 s, 145 st, 135 st, 80 sst, 65 sst, 57 sst, 44  $cm^{-1}$  sst. — IR (Nujol): 1632 s, 1595 m, 1550 sst, 1495 sst, 1173 s, 1161 s, 975 sst, 943 s, 933 m, 798 st, 730 s, 665 st, 660 st, 635 m, 618 st, 560 st, 430 st, 415 m, 360  $cm^{-1}$  st. — MS:  $m/e = 264$  (0.2%,  $NSCOTiCl_4$ ), 227 (0.8%,  $NSCOTiCl_3$ ).

$C_2Cl_4N_4O_2S_4Ti$  (429.7) Ber. C 5.59 Cl 33.05 N 13.03 S 29.79 Ti 11.15  
Gef. C 5.8 Cl 32.2 N 13.0 S 29.6 Ti 11.4

[270/77]