

## Darstellung und Reaktionen des 1,2,3,5-Dithiadiazoliumchlorids

Herbert W. Roesky\* und Thomas Müller

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

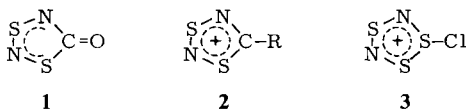
Eingegangen am 7. Dezember 1977

Durch Umsetzung von Azinen **4a, b** mit  $S_3N_3Cl_3$  (**5**) werden die 1,2,3,5-Dithiadiazoliumchloride **6a** und **6b** hergestellt. Das Chlorid-Ion kann in **6a** durch die Anionen  $SbCl_6^-$  (**7a**),  $CF_3SO_3^-$  (**8a**),  $N(SO_2F)_2^-$  (**9a**),  $BF_4^-$  (**10a**) und  $PF_6^-$  (**11a**) ersetzt werden. Alle Verbindungen sind intensiv gelb oder rot. Aufgrund von massenspektrometrischen Untersuchungen und einer Kristallstrukturanalyse wurde für das Kation die Struktur **6A** gefunden. In den Massenspektren wird das  $NS_2^+$ -Fragment mit hoher relativer Intensität beobachtet.  $NS_2^+$  ist isoelektronisch mit  $CO_2$ .

### Preparation and Reactions of 1,2,3,5-Dithiadiazolium Chloride

1,2,3,5-Dithiadiazolium chlorides **6a** and **6b** were prepared by the reaction of azines **4a, b** with  $S_3N_3Cl_3$  (**5**). The chloride ion in **6a** can be replaced by the following anions  $SbCl_6^-$  (**7a**),  $CF_3SO_3^-$  (**8a**),  $N(SO_2F)_2^-$  (**9a**),  $BF_4^-$  (**10a**), and  $PF_6^-$  (**11a**). All compounds are intensively yellow or red colored. On the basis of mass spectrometric investigations and by X-ray analysis the cation has the structure **6A**. The  $NS_2^+$ -ion was observed in the mass spectrometer in high relative intensity.  $NS_2^+$  is isoelectronic to  $CO_2$ .

Erstmalig konnten wir am  $S_2N_2CO$  (**1**) zeigen<sup>1)</sup>, daß fünfgliedrige Schwefel-Stickstoffringe mit einem Kohlenstoffatom im Ringgerüst stabile Verbindungen bilden können<sup>2,3)</sup>.



Ersetzt man in **1** das Sauerstoffatom durch einen einbindigen Rest, so erhält man das Dithiadiazolium-Kation **2**. Diesen Verbindungstyp kann man sich auch abgeleitet vorstellen von dem schon länger bekannten  $S_3N_2Cl^+$ -Kation<sup>4)</sup> **3**, wenn man den Schwefel mit der Koordinationszahl 3 durch ein Kohlenstoffatom ersetzt. Über Verbindungen des Typs **2** ist bisher wenig bekannt<sup>5)</sup>. Im folgenden berichten wir über eine einfache Synthese für diese Verbindungsklasse und über einige ihrer Reaktionen.

<sup>1)</sup> H. W. Roesky und E. Wehner, *Angew. Chem.* **87**, 521 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 498 (1975).

<sup>2)</sup> R. Neidlein und P. Leinberger, *Chem.-Ztg.* **99**, 465 (1975).

<sup>3)</sup> H. W. Roesky, E. Wehner, E. J. Zehnder, H.-J. Deiseroth und A. Simon, *Chem. Ber.* **111**, 1670 (1978).

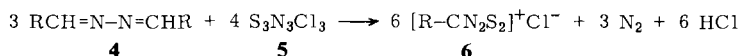
<sup>4)</sup> H. W. Roesky und M. Dietl, *Chem. Ber.* **106**, 3101 (1973).

<sup>5)</sup> G. G. Alange, A. J. Banister, B. Bell und P. W. Millen, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **13**, 143 (1977).

## Präparatives

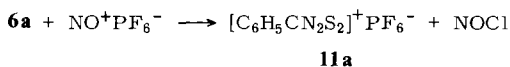
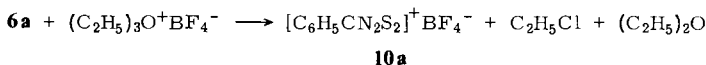
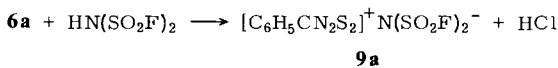
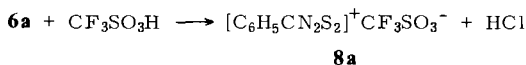
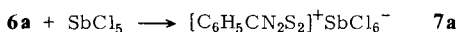
Bei der Reaktion von Azinen **4** mit  $S_3N_3Cl_3$  (**5**) in Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff entstehen die Verbindungen **6** unter Chlorwasserstoff- und Stickstoff-Abspaltung. Während die Ausbeuten an **6a** nahezu quantitativ sind, entsteht **6b** nur mit 28% Ausbeute. Beim Umkristallisieren von **6a** aus Acetonitril bildet sich ein kristallines Addukt  $6a \cdot \frac{1}{2} CH_3CN$ .

Der ionogene Aufbau von **6** konnte durch eine Reihe von Reaktionen nachgewiesen werden. So bildet **6a** mit  $SbCl_5$  den Hexachloroantimonat-Komplex **7a**. Das  $C_6H_5CN_2S_2^+$ -Kation läßt sich IR-spektroskopisch in allen Verbindungen eindeutig identifizieren. Mit  $CF_3SO_3H$  und  $HN(SO_2F)_2$  reagiert **6a** unter Chlorwasserstoffabspaltung.



**a:** R =  $C_6H_5$

**b:** R =  $C(CH_3)_3$



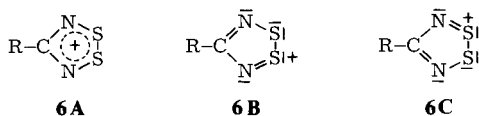
Bei der Umsetzung von **6a** mit Triethylxonium-tetrafluorborat wird Ethylchlorid und Diethylether abgespalten, und es bildet sich der Tetrafluorborat-Komplex **10a**. Auch  $NO^+PF_6^-$  reagiert mit **6a** unter Nitrosylchlorid-Bildung zum entsprechenden Hexafluorophosphat-Komplex **11a**.

Alle Komplexe haben gemeinsam, daß sie intensiv gelb oder rot sind und sich aus Acetonitril umkristallisieren lassen.

## Strukturuntersuchungen

Die Massenspektren von **6a** und **7a–11a** liefern in allen Fällen bei  $m/e = 181$  das Molekülion  $C_6H_5CN_2S_2$  mit stark schwankenden relativen Intensitäten. Überraschenderweise findet man beispielsweise in **6a**, daß das dem  $CO_2$  isoelektronische  $NS_2^+$ -Kation mit einer relativen Intensität von 100% auftritt. Auch in den übrigen Komplexen wird die Massenzahl 78 mit hohen relativen Intensitäten beobachtet. Dies steht im Gegensatz zu massenspektroskopischen Untersuchungen<sup>1)</sup> an **1** ( $NS_2^+$  25%). Die Vermutung, daß hier nicht die Elementanordnung **2** sondern das Gerüst **6** vorliegt, konnte durch

eine Röntgenstrukturanalyse am 4-Trichlormethyl-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid<sup>6)</sup> bestätigt werden. In dieser Verbindung bildet das Chloratom mit den beiden Schwefelatomen einen dreigliedrigen Ring mit annähernd gleichen S—Cl-Abständen von 286.3 und 288.4 pm. Berücksichtigt man den *Paulingschen* Ansatz<sup>7)</sup> für die Berechnung der Atomradien unter der Annahme, daß jedes Schwefelatom die Ladung +1/2 und das Chloratom die Ladung -1 hat, so erhält man einen S—Cl-Abstand von 360 pm. Der gefundene S—Cl-Abstand ist 73 pm kürzer als der nach *Pauling* berechnete. Danach ergibt sich ein geringer kovalenter Anteil für die S—Cl-Bindung. Vergleichsweise findet man im  $S_4N_3^+Cl^-$  ebenfalls eine tricyclische Anordnung des Chloratoms mit S—Cl-Abständen von 281 und 292 pm<sup>6)</sup>.



Obwohl sich für das Isomere **6** keine Resonanzstruktur mit einem Carbeniumion formulieren läßt, muß man annehmen, daß die Resonanzstrukturen **6B** und **6C** wesentlich zur Stabilisierung beitragen. Andere stabile, über zwei Schwefelatome verbrückte fünf-gliedrige Kationen sind bekannt, man findet sie sowohl in **3** als auch im  $S_3N_2^+$ -Radikal-kation<sup>8)</sup>.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Hoechst AG* für die gewährte großzügige Unterstützung.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Gerät XL-100 von Varian (mit  $(CH_3)_4Si$ ,  $CFCl_3$  und 85proz. Phosphorsäure als äußerem Standard). Massenspektren: Gerät CH7 der Firma Varian (bei 70eV). Die Massenspektren von **6a**–**11a** enthalten neben den unten angegebenen Ionen noch  $C_6H_5CN$  (mit großer Intensität),  $C_6H_5CNS$ ,  $NS$  und Bruchstücke des Phenylrings. Alle Versuche wurden mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt.

*4-Phenyl-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid*<sup>5)</sup> (**6a**): Zu einer Lösung von 8.56 g (0.035 mol) Thiatriazol-trichlorid<sup>9)</sup> (**5**) in 150 ml  $CH_2Cl_2$  werden unter Rühren portionsweise 5.5 g (0.026 mol) Benzalazin (**4a**) gegeben. Dabei färbt sich die Lösung anfangs grün, um nach vollendeter Zugabe eine schwarze Farbe anzunehmen. Unter Gasentwicklung ( $N_2$ ,  $HCl$ ) bildet sich ein gelber Feststoff. Anschließend wird so lange unter Rückfluß gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus  $CH_3CN$  umkristallisiert. Schmp. 178 °C (Zers.), Ausb. 10.3 g (92%).

IR (Nujol): 1600 s, 1500 s, 1470 sh, 1405 sst, 1305 s, 1220 s, 1180 s, 1160 m, 1075 s, 1040 m, 935 m, 905 st, 900 st, 855 st, 850 m, 795 m, 705  $cm^{-1}$  sst. —  $^1H$ -NMR:  $\delta = 7.71, 8.55$ . — MS: 181 ( $C_7H_5N_2S_2$ , 97%); 78 ( $NS_2$ , 100%).

$C_{16}H_{13}Cl_2N_5S_4$  (474.5) Ber. C 40.50 H 2.76 Cl 14.94 N 14.76 S 27.03  
Gef. C 40.4 H 3.0 Cl 14.7 N 14.6 S 26.5

<sup>6)</sup> O. Andersen, A. C. Hazell und R. G. Hazell, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 1109 (1977).

<sup>7)</sup> L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., S. 511, Cornell Univ. Press, Ithaca 1960.

<sup>8)</sup> H. W. Roesky und A. Hamza, *Angew. Chem.* **88**, 226 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 226 (1976).

<sup>9)</sup> W. L. Jolly und K. D. Maquire, *Inorg. Synth.* **9**, 103 (1967).

*4-tert-Butyl-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid (6b)*: Zu einer Lösung von 8.1 g (0.033 mol) **5** in 60 ml CCl<sub>4</sub> werden innerhalb von 2 h bei 0°C 4.2 g (0.025 mol) 2,2-Dimethylpropanalazin (**4b**) in 20 ml CCl<sub>4</sub> getropft. Anschließend wird so lange unter Rückfluß gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert wird. Schmp. 228°C, Ausb. 1.3 g (28%).

IR (Nujol): 1680 s, 1415 st, 1375 st, 1235 st, 1100 st, 995 s, 955 s, 900 sst, 970 st, 745 cm<sup>-1</sup> st. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.67. – MS: 161 (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 34%); 78 (NS<sub>2</sub>, 100%).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (196.7) Ber. C 30.64 H 4.92 Cl 17.85 N 14.28 S 32.65  
Gef. C 30.1 H 4.6 Cl 17.7 N 14.2 S 32.0

*4-Phenyl-1,2,3,5-dithiadiazolium-hexachloroantimonat (7a)*: Zu einer Suspension von 1.7 g (0.007 mol) **6a** in 80 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter Rühren 2.33 g (0.007 mol) SbCl<sub>5</sub> getropft. Hierbei fällt ein roter Niederschlag aus. Anschließend wird noch 24 h gerührt, abfiltriert und aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert. Schmp. 155°C, Ausb. 1.2 g (42%).

IR (Nujol): 1600 s, 1510 s, 1400 sst, 1350 s, 1300 s, 1200 s, 1195 s, 1170 st, 1035 s, 945 st, 935 sst, 850 s, 790 st, 705 sst, 690 st, 675 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.86, 8.59. – MS: 262 (SbCl<sub>4</sub>, 7%); 181 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 48%), 78 (NS<sub>2</sub>, 41%).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sb (513.7) Ber. C 16.34 H 0.97 Cl 40.93 N 5.50 S 12.50  
Gef. C 15.8 H 1.2 Cl 41.1 N 6.0 S 13.0

*4-Phenyl-1,2,3,5-dithiadiazolium-trifluormethansulfonat (8a)*: Zu einer Suspension von 1.0 g (0.0046 mol) **6a** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 0.7 g (0.0046 mol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, verdünnt mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, getropft. Anschließend wird unter Rückfluß gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die Reaktionslösung wird eingeeengt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert wird. Schmp. 210°C, Ausb. 0.4 g (32%).

IR (Nujol): 1600 s, 1500 s, 1460 s, 1405 sst, 1395 st, 1250 sst, 1230 sst, 1185 sst, 1045 sst, 950 st, 860 st, 800 s, 795 s, 715 sst, 675 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.85, 8.55. – <sup>19</sup>F-NMR: δ = 83.1. – MS: 181 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 51%); 78 (NS<sub>2</sub>, 61%).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (286.2) Ber. C 29.09 H 1.51 F 17.27 N 8.48 S 29.09  
Gef. C 29.3 H 1.5 F 17.5 N 8.5 S 29.0

*4-Phenyl-1,2,3,5-dithiadiazolium-bis(fluorsulfonyl)amid (9a)*: Zu einer Suspension von 1.6 g (0.0075 mol) **6a** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 1.4 g (0.0075 mol) HN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Anschließend wird bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung unter Rückfluß gekocht, vom Unlöslichen abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destilliert, wobei **9a** kristallin ausfällt. Der Rückstand wird mehrmals aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Schmp. 115°C, Ausb. 0.92 g (34%).

IR (Nujol): 1600 m, 1510 m, 1390 sst, 1305 sh, 1230 st, 1190 sst, 1105 st, 1040 m, 1015 m, 945 s, 935 m, 850 st, 790 m, 760 st, 706 st, 690 m, 675 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.6, 8.56. – <sup>19</sup>F-NMR: δ = -46.8. – MS: 181 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 67%); 78 (NS<sub>2</sub>, 88%).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (361.4) Ber. C 23.26 H 1.38 F 10.52 N 11.63 S 35.45  
Gef. C 23.6 H 1.4 F 10.8 N 12.5 S 35.6

*4-Phenyl-1,2,3,5-dithiadiazolium-tetrafluoroborat (10a)*: Zu einer Suspension von 1.2 g (0.0055 mol) **6a** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter Rühren 1.05 g (0.0055 mol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach beendeter Zugabe wird 2 Tage unter Rückfluß gekocht, wobei sich ein hellroter Niederschlag bildet, der abfiltriert und mehrmals aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert wird. Schmp. 147°C, Ausb. 0.66 g (45%).

IR (Nujol): 1605 s, 1505 s, 1405 sst, 1310 s, 1280 s, 1195 s, 1175 st, 1080 sst, 1035 sst, 1000sst, 950 s, 945 s, 935 sst, 860 s, 790 st, 775 st, 715 sst, 695 st, 675  $\text{cm}^{-1}$  s. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.79, 9.50$ . —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 161$ . — MS: 181 ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2$ , 32%); 78 ( $\text{NS}_2$ , 57%).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{BF}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (268.0) Ber. C 31.34 H 1.86 N 10.44 S 23.88  
Gef. C 31.3 H 2.0 N 10.5 S 23.7

*4-Phenyl-1,2,3,5-dithiadiazolium-hexafluorophosphat (11a)*: Zu einer Suspension von 1.7 g (0.008 mol) **6a** in 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 1.4 g (0.008 mol)  $\text{NOPF}_6$  gegeben und 10 Tage unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der mehrmals aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert wird. Schmp.  $259^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 1.4 g (55%).

IR (Nujol): 1605 m, 1510 m, 1405 sst, 1310 m, 1205 s, 1200 m, 1175 m, 1040 s, 1010 s, 940 st, 840 sst, 795 st, 755 m, 710 sst, 695 m, 675  $\text{cm}^{-1}$  s. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.9, 8.51$ . —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 80.7$  d.  $J_{\text{FP}} = 709.9$  Hz. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 305.7$  sept.  $J_{\text{PF}} = 712$  Hz. — MS: 181 ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2$ , 80%); 78 ( $\text{NS}_2$ , 100%).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_6\text{N}_2\text{PS}_2$  (326.2) Ber. C 25.76 H 1.53 F 34.90 N 8.58 P 9.50 S 19.60  
Gef. C 25.8 H 1.5 F 34.6 N 8.5 P 9.4 S 19.4

[425/77]