

## Sechs- und achtgliedrige Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen – Verbindungen des Schwefels mit den formalen Oxidationsstufen 2, 4 und 6

Herbert W. Roesky<sup>\*)</sup>\*, Michael Witt<sup>\*)</sup>\*, Manfred Diehl<sup>\*)</sup>\*, Jan W. Bats<sup>\*\*)</sup> und  
Hartmut Fuess<sup>\*\*)</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.<sup>\*)</sup>,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50, und

Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt/M.<sup>\*\*)</sup>,  
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt/M. 1

Eingegangen am 15. Juni 1978

Die Umsetzung der Achtringverbindung  $S_4N_4O_2$  mit mehrfach substituierten Silylaminen und Tris(trimethylstannyl)amin führt zu den Sechs- bzw. Achtring-Heterocyclen **1**–**3**. Die Sechsringe **1** und **2** sind die ersten Beispiele, in denen der Schwefel die formalen Oxidationsstufen 2, 4 und 6 erreicht. **1** und **2** lassen sich auch durch Umsetzung von *N*-Sulfinylfluorosulfonamid mit silyl- oder stannylsubstituiertem Schwefeldiimid darstellen. **2** und **3** sind ebenfalls zugänglich durch die Umsetzung von  $S_4N_4O_2$  mit Trimethylzinnazid. Die Struktur von **2** wurde durch eine Röntgenanalyse aufgeklärt. **2** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1$ . Fünf der sechs Ringatome bilden eine Ebene, während das Stickstoffatom, welches am Zinnatom gebunden ist, um 78 pm außerhalb der Ringebene liegt. Die S–N-Bindungslängen werden im Zusammenhang mit bisher bekannten Strukturen diskutiert.

### Six- and Eight-membered Sulfur-Nitrogen-Heterocycles – Compounds of Sulfur with the Formal Oxidation States 2, 4, and 6

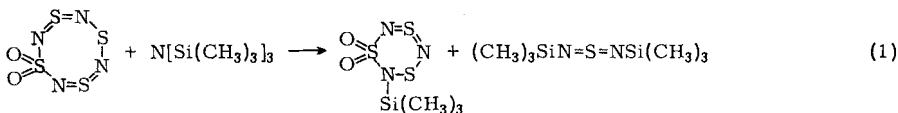
The reaction of the eight-membered compound  $S_4N_4O_2$  with silylamines having several substituents and tris(trimethylstannyl)amine yields the six- and eight-membered heterocycles **1**–**3**. The six-membered rings **1** and **2** are the first examples where the sulfur atoms have the formal oxidation states 2, 4, and 6. **1** and **2** can also be synthesized by the reaction of silyl- and stannyl-substituted sulfur diimide with *N*-sulfinylfluorosulfonamide. **2** and **3** are also obtained by the reaction of  $S_4N_4O_2$  with trimethyltin azide. The structure of **2** was determined by an *X*-ray analysis. **2** crystallizes in the space group  $P2_1$ . Five of the six-ring atoms form a plane. The nitrogen atom coordinated to the tin lies 78 pm above this plane. The S–N bond lengths are discussed in connection with known structures.

Die Darstellung von Tetraschwefeltetranitrid gelang zum ersten Mal in der Mitte der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts<sup>1)</sup>. Die Verbindung ist dadurch bemerkenswert, daß sie bis heute als Schlüsselsubstanz für die Synthese zahlreicher Schwefel-Stickstoff-Derivate dient. Mit  $S_4N_4$  lassen sich jedoch keine Verbindungen herstellen, die unterschiedliche Koordinationszahlen an den Schwefelatomen in einer Verbindung enthalten. Wir waren an einem solchen Verbindungstyp aus zwei Gründen interessiert. Erstens wollten wir sehen, ob ein Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl und der Bindungslänge

besteht und zweitens sollten neuartige Strukturen entstehen, weil starre Baueinheiten höherer Koordinationszahlen mit flexiblen Einheiten niedriger Koordinationszahlen zusammenkommen. Als Modellsubstanz für unsere Untersuchungen wählten wir das leicht aus Sulfamid und  $S_3N_2Cl_2$  zugängliche  $S_4N_4O_2$ <sup>2)</sup>.

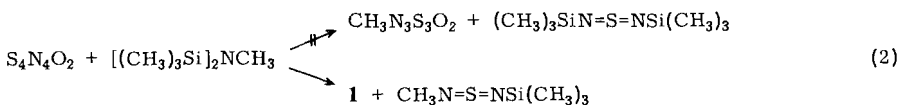
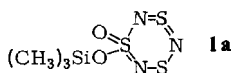
## Synthese

Die Umsetzung von  $S_4N_4O_2$  mit Tris(trimethylsilyl)amin in Benzol führt in quantitativer Reaktion zu einer trimethylsilyl-substituierten Ringverbindung **1** und Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid.



$S_4N_4O_2$

**1**

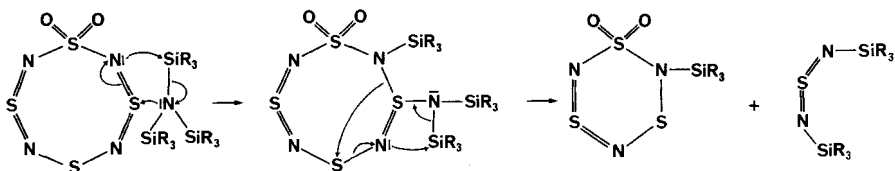


**1** ist in allen aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Es zersetzt sich sehr schnell an der Luft, ist aber im geschlossenen Gefäß unbegrenzt haltbar. Das Isomere **1a** könnte durch Wanderung der Trimethylsilylgruppe vom Stickstoff zum Sauerstoff entstehen. Geht man bei der  $-\bar{S}-\bar{N}$ -Bindung von dem Modell aus, daß man willkürlich  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen separiert, so werden beim Schwefel von den sechs Valenzelektronen zwei für die  $\sigma$ -Bindungen und zwei für das einsame Elektronenpaar in Anspruch genommen. Die verbleibenden 2 Elektronen dienen zur Bildung des  $\pi$ -Gerüsts. Anders verhält es sich mit den Stickstoffatomen. Von den fünf Valenzelektronen wird nur eins für die  $\pi$ -Bindung zur Verfügung gestellt, wenn die Koordinationszahl zwei nicht überschritten wird. Zwei werden für die  $\sigma$ -Bindungen und zwei für das einsame Elektronenpaar in Anspruch genommen. **1** können wir so als  $6\pi$ -Elektronengerüst beschreiben. Aufgrund unserer Erfahrungen auf dem S-N-Gebiet sind Verbindungen<sup>3)</sup> des Typs **1a** relativ instabil. Andere Isomere unter Ausbildung einer Schwefel-Schwefel-Bindung und Ringkontraktion kommen ebenfalls in Betracht. Um dies aufzuklären, haben wir I  $\alpha$ -methylidisilazan mit  $S_4N_4O_2$  umgesetzt, mit der Absicht, das methylsubstituierte Derivat von **1** zu isolieren.

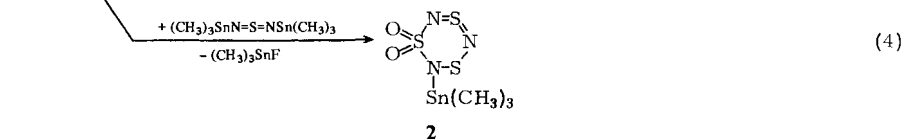
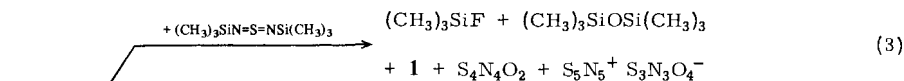
Es stellte sich jedoch heraus, daß bei dieser Umsetzung (2) ebenfalls ausschließlich **1** entsteht. Für den Mechanismus dieser Reaktionen nehmen wir deshalb als einleitenden Schritt die Spaltung einer Silicium-Stickstoff-Bindung an. Als zweiter Schritt schließt sich die Abspaltung des Schwefeldiimids unter Ringkontraktion an (s. Schema 1).

Die große Bildungstendenz von **1** veranlaßte uns erneut, die Umsetzung von  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$  mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zu untersuchen<sup>4)</sup>. Bei dieser Reaktion hatten wir ursprünglich die in Gleichung (3) angegebenen Produkte isoliert. Auch

Schema 1

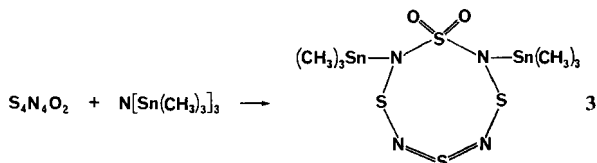


hierbei entsteht **1**. Allerdings in geringer Ausbeute, so daß über den Bildungsmechanismus nichts gesagt werden kann. Wesentlich anders verlaufen die Reaktionen mit den entsprechenden Zinnverbindungen. So erhält man aus *N*-Sulfinylfluorsulfonamid und Bis(trimethylstannyl)schwefeldiimid ausschließlich Trimethylzinnfluorid und **2**, die zinnanaloge Verbindung zu **1**. Einen überzeugenden Mechanismus für diese Reaktion können wir nicht angeben. Die Stöchiometrie ist ebenfalls nicht aufgeklärt, da bei der angegebenen Gleichung ein Sauerstoffatom fehlt.



Wird Tris(trimethylstannyl)amin im Molverhältnis 2:3 mit  $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$  umgesetzt, so erhält man **2** in einer Ausbeute von 60% (Gl. 5).

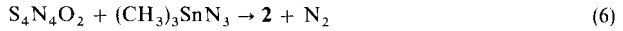
Das zinnsubstituierte Schwefeldiimid wird nur in Spuren gewonnen, während das thermische Zersetzungsprodukt,  $(\text{CH}_3)_2\text{SnN}_2\text{S}_2$ , das aus Schwefel und Bis(trimethylstannyl)schwefeldiimid gewonnen werden kann<sup>5)</sup>, nicht auftritt. Läßt man jedoch die Edukte im Molverhältnis 1:1 reagieren, so kann man einen achtgliedrigen Ring **3** isolieren.



**3** läßt sich nicht aus **2** und Tris(trimethylstannyl)amin herstellen. Jedoch können wir bei den oben geschilderten Reaktionen zunächst die Bildung von **2** beobachten. Als reaktive nicht isolierbare Spezies scheint  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}$  aufzutreten, welche sich in die  $\text{O}_2\text{S}-\text{N}$ -Bindung von **2** einschleiben kann. Gasförmige Produkte entstehen nicht.

$\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$  und Trimethylzinnazid reagieren unter Stickstoffabspaltung und Ring-

kontraktion zu **2**. Den Ablauf der Reaktion kann man ebenfalls über die intermediäre Bildung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}=\text{S}$  verstehen, weil bei einem Überschuß von Zinnazid **3** entsteht.



**2** und **3** sind bemerkenswert feuchtigkeitsstabil. Nach mehreren Tagen an der Laborluft war nur geringe Zersetzung zu beobachten. Beide Verbindungen lassen sich aus gängigen aprotischen Lösungsmitteln wie  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Benzol gut umkristallisieren. Die Massenspektren der Verbindungen ergaben für **1–3** die Molekül-Ionen. Charakteristisch für alle drei Verbindungen ist das Ion  $\text{M} - \text{CH}_3$ . Aus den Massenspektren kann man keinen eindeutigen Rückschluß ziehen, ob der metallorganische Rest in **1–3** am Stickstoff oder am Sauerstoff gebunden ist. Es wurden sowohl Ionen des einen wie des anderen Typs beobachtet, die durch Umlagerungen im Massenspektrometer entstehen müssen, weil temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen nur eine isomere Form in Lösung erkennen lassen und im Kristall auch nur eine Form vorliegen dürfte.

## Röntgenstrukturanalyse von **2**

Ein aus Benzol erhaltener Kristall von **2** mit den Dimensionen  $0.78 \times 0.24 \times 0.16$  mm wurde in eine Kapillare eingeschmolzen, um Zersetzung an der Luft zu vermeiden. Präzessions-Aufnahmen ergaben monokline Symmetrie und als Raumgruppe  $P2_1$  oder  $P2_1/m$ . Im Verlauf der weiteren Untersuchungen stellte sich  $P2_1$  als die richtige Raumgruppe heraus. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 725.9(1)$ ,  $b = 1075.3(2)$ ,  $c = 674.6(1)$  pm,  $\beta = 91.62(1)^\circ$ ,  $V = 526.3 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .

Sie wurden aus 15 gut zentrierten Reflexen mit einem Syntex  $P2_1$ -Diffraktometer bestimmt, das auch zur Intensitätsmessung verwendet wurde. 4628 Intensitäten (2425 nicht äquivalente) wurden mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Nb-Filter) in zwei Quadranten bestimmt. Der Grenzwinkel ist  $2\Theta = 70^\circ$ . Drei Standardreflexe zeigten keine systematischen Intensitätsänderungen.

Tab. 1. Parameter der Atomlagen und Temperaturfaktoren. Die Temperaturfaktoren ( $\times 10^4$ ) sind definiert als  $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$ . Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn	0.18757(2)	0.0	0.10545(2)	288(1)	339(1)	307(1)	1(1)	-10(1)	-1(1)
S(1)	0.6338(1)	0.0716(1)	0.1055(1)	276(3)	410(3)	367(3)	-13(3)	34(2)	78(3)
S(2)	0.5676(1)	-0.1438(1)	0.3150(1)	362(4)	299(3)	471(4)	13(3)	-53(3)	41(3)
S(3)	0.6675(2)	0.0736(1)	0.5218(2)	598(7)	500(5)	380(4)	-70(5)	-6(4)	-93(4)
H(1)	0.4858(4)	-0.0371(2)	0.1564(4)	266(11)	367(11)	378(11)	-11(9)	-22(9)	43(9)
N(2)	0.6161(6)	-0.0658(4)	0.5235(6)	580(22)	503(19)	434(16)	-1(17)	-44(15)	104(14)
H(3)	0.6821(5)	0.1420(3)	0.3159(5)	484(18)	428(14)	468(15)	-137(15)	12(13)	-29(13)
O(1)	0.5390(4)	0.1596(3)	-0.0180(5)	454(16)	603(15)	637(16)	30(14)	23(13)	318(14)
O(2)	0.3040(3)	0.0219(3)	0.0349(4)	303(10)	662(21)	550(12)	17(12)	104(9)	36(13)
C(1)	0.1746(5)	-0.0111(6)	0.7906(4)	495(17)	785(27)	315(11)	2(26)	-22(11)	26(21)
C(2)	0.0953(6)	0.8394(4)	0.2570(7)	391(19)	396(17)	621(21)	11(15)	31(17)	133(15)
C(3)	0.1621(7)	0.1754(4)	0.2502(8)	486(25)	426(21)	674(26)	-13(16)	16(22)	-161(16)

CB 231/78, Tab. 1

Die Absorptionskorrektur ( $\mu = 29.8$  cm<sup>-1</sup>) ergab Transmissionsfaktoren zwischen 0.475 und 0.632. Nach einer gewichteten Mittelung äquivalenter Reflexe erhielten wir 34 Reflexe mit negativer Intensität, die bei der Verfeinerung der Struktur nicht berücksichtigt wurden. Für die verbleibenden

2391 Reflexe führten wir eine Lorentz-Polarisationskorrektur durch und ermittelten Skalen- und Temperaturfaktor durch einen Wilson-Plot. Patterson-Synthesen zeigten die Lage des Sn-Atoms, anschließende Fourier-Synthesen die Positionen der S, N, O und C-Atome. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab  $R(F) = 0.023$  und  $R_w(F) = 0.029$ . Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese erlaubte keine Lokalisierung der Wasserstoffatome. Dies deutet auf mögliche Oszillationen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen hin. Eine genaue Analyse der Beiträge der anomalen Dispersion bestätigte die absolute Konfiguration, die hier angegeben wird.

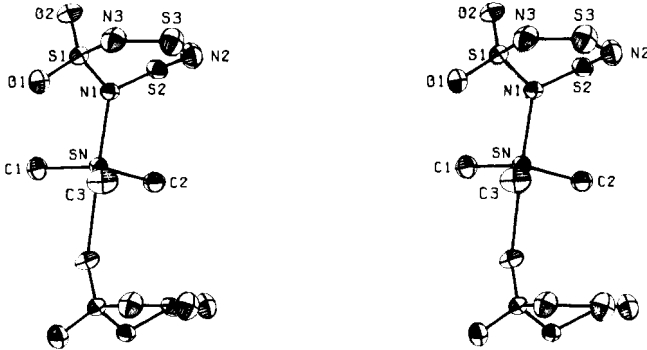


Abb. 1. Stereographische Ansicht der Molekülstruktur von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3\text{S}_3\text{O}_2(2)$ . Sn ist durch O—N—N-Verknüpfung mit zwei sechsgliedrigen Ringen verbunden

Die Molekülstruktur ist in Abb. 1 wiedergegeben und bestätigt Formel 1, nicht aber 1a. Abstände und Winkel sind in der Tab. 2 aufgeführt. Das Stickstoffatom N(1), das mit Sn koordiniert ist, liegt um 78 pm außerhalb der Ebene, die durch die anderen fünf Ringatome (größte Abweichung 1.6 pm) gebildet wird. Die S—N-Bindungslängen variieren zwischen 154.5 und 166.7 pm innerhalb des Ringes.

In fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ringen konnten wir zeigen, daß keine individuellen Abstände auftreten und daß es nicht möglich ist, Abstände und Bindungswinkel miteinander zu korrelieren<sup>6-8)</sup>.

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

S(1)—O(1)	142.5(3)	S(3)—N(3)	157.8(3)	N(1)—S(1)—O(1)	106.8(2)	S(1)—N(3)—S(3)	121.9(2)
S(1)—O(2)	143.9(3)	Sn—C(1)	212.7(3)	N(1)—S(1)—O(2)	112.4(2)	S(1)—O(2)—Sn	145.8(1)
S(1)—N(1)	163.1(3)	Sn—C(2)	212.5(4)	N(1)—S(1)—N(3)	106.0(2)	N(1)—Sn—C(1)	99.2(1)
S(1)—N(3)	163.8(3)	Sn—C(3)	213.4(4)	N(3)—S(1)—O(1)	106.7(2)	N(1)—Sn—C(2)	95.7(1)
S(2)—N(1)	166.7(3)	Sn—N(1)	221.8(3)	N(3)—S(1)—O(2)	107.1(2)	N(1)—Sn—C(3)	100.7(2)
S(2)—N(2)	166.6(4)	Sn—O(2')	282.2(3)	O(1)—S(1)—O(2)	117.2(2)	N(1)—Sn—O(2')	174.4(2)
S(3)—N(2)	154.5(4)			N(1)—S(2)—N(2)	105.0(2)	O(2')—Sn—C(1)	79.7(2)
				N(2)—S(3)—N(3)	118.8(2)	O(2')—Sn—C(2)	80.0(2)
				S(1)—N(1)—S(2)	113.8(2)	O(2')—Sn—C(3)	84.6(2)
				S(1)—N(1)—Sn	119.0(1)	C(1)—Sn—C(2)	115.4(2)
				S(2)—N(1)—Sn	123.5(1)	C(1)—Sn—C(3)	120.3(2)
				S(2)—N(2)—S(3)	121.8(2)	C(2)—Sn—C(3)	117.7(2)

CB 231/78, Tab. 2

Sämtliche bisher untersuchten  $\text{S}_2\text{N}_2\text{X}$ -Fünfringe mit der Koordinationszahl 2 am Schwefel und Stickstoff haben unabhängig von X stets einen S—N-Mittelwert von ca.

160 pm. Die Gliederzahl eines planaren Ringes bestimmt weitgehend die Ringwinkel. So beträgt der Vorzugswinkel für einen fünfgliedrigen Ring  $105^\circ$  und für einen sechsgliedrigen Ring  $120^\circ$ . Damit parallel ist sicherlich eine Änderung der Elektronendichte innerhalb des Ringes gegeben. Unabhängig davon erhält man für den S–N-Teil von **2**, der als  $6\pi$ -Elektronengerüst beschrieben werden kann, einen vergleichbaren Mittelwert von 161.4 pm. Wie flexibel der  $S_2N_2$ -Teil des Moleküls ist, ersieht man daraus, daß man eine scheinbare Symmetrieebene durch N(1)–S(3) legen kann. Sowohl die Winkel als auch die Bindungslängen am zweifachkoordinierten S(2) stellen sich auf den tetraedrischen Schwefel S(1) ein. Nach unseren Beobachtungen<sup>9,10</sup> wird die S–N-Bindungslänge auch durch die Koordinationszahl beeinflusst. Dies ist nicht überraschend, da bei hohen Koordinationszahlen auch eine Kontraktion der Orbitale erfolgt, die zu einer Verkürzung der Bindungslängen führt. Voraussetzung hierfür ist, daß keine Elektronendichteänderung in dieser Bindung durch ein konjugationsfähiges Gerüst wie in **2** eintritt.

Die S–O-Abstände von 142.5 und 143.9 pm entsprechen den Werten, die wir für  $CF_3SO_2NSn(CH_3)_3SCH_3NSO_2CF_3$ <sup>9,10</sup> gefunden haben und die auch für Sulfinylimide<sup>11</sup> angegeben werden, was darauf hindeutet, daß diese Bindungslänge vom Bindungsgrad zwischen Schwefel und Stickstoff weitgehend unabhängig ist. Die Trimethylstannylgruppe ist mit N(1) und O(2') eines zweiten Moleküls koordiniert. Die Umgebung des Sn entspricht einer verzerrten trigonalen bipyramidalen Konfiguration. Gegenüber den Verhältnissen in  $CF_3SO_2NSn(CH_3)_3SCH_3NSO_2CF_3$ <sup>9,10</sup> ist die Sn–N(1)-Bindung wesentlich kürzer, was gleichzeitig zu einer Verlängerung der Sn–O(2')-Bindung führt. Die Sn–O-Bindungen in ähnlichen Strukturen mit trigonal bipyramidalem Sn haben Beträge zwischen 214 und 268 pm. Die durchschnittlichen Werte für die N(1)–Sn–C-Winkel betragen  $98.5^\circ$  und für O(2')–Sn–C-Winkel  $81.4^\circ$ . Sie zeigen eine Verzerrung der Bipyramide an, die stärker als in  $CF_3SO_2NSn(CH_3)_3SCH_3NSO_2CF_3$  mit  $96.9$  und  $83.2^\circ$  ist, was durch die längere Bindung zwischen Sn und O(2') verständlich erscheint. Die Kristallstrukturanalyse von **1** ergibt annähernd gleiche Abstände und Winkel für das sechsgliedrige Ringgerüst, wie sie für **2** gefunden werden<sup>12</sup>.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, die diese Arbeit finanziell unterstützt haben.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten führten wir in sorgfältig getrockneten Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre durch. – IR-Spektren: Gerät 457 Perkin Elmer, Nujol-Verreibungen. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian XL 100,  $(CH_3)_4Si$  als interner Standard. – Massenspektren: Varian CH7. – Kristallstruktur: Syntex P21. – Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet.

### 2-Trimethylsilyl-1,3,5λ<sup>4</sup>,2,4,6-trithiatriazin-1,1-dioxid (**1**)

a) Zu 4.3 g (20 mmol)  $S_2N_4O_2$ <sup>2</sup> in 100 ml Benzol werden unter Rühren langsam 4.7 g  $N[Si(CH_3)_3]_3$  oder 3.5 g (20 mmol)  $CH_3N[Si(CH_3)_3]_2$  in 40 ml Benzol getropft. Nach weiteren 3 h Rühren werden Lösungsmittel und Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid i. Ölpumpenvak. abgezogen. Der dunkelrote Rückstand wird bei  $65^\circ C$  sublimiert. Ausb. 4.15 g (85%), Schmp. (im abgeschlossenen Rohr)  $61^\circ C$ .

b) 8.2 g (40 mmol)  $(CH_3)_3SiNSNSi(CH_3)_3$ , gelöst in 30 ml  $CH_2Cl_2$ , und 5.8 g (40 mmol)  $FSO_2NSO$ , gelöst in 30 ml  $CH_2Cl_2$ , werden gleichzeitig unter Rühren zu 100 ml  $CH_2Cl_2$  getropft,

wobei unter Rotfärbung teilweise  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  entweicht. Nach Rühren über Nacht werden das Lösungsmittel und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  i. Wasserstrahlvak. entfernt und eine orange Flüssigkeit bei ca.  $50^\circ\text{C}$  i. Ölpumpenvak. destilliert. Der Rückstand wird bei  $70^\circ\text{C}$  sublimiert. Zur weiteren Reinigung wird mehrmals umsublimiert, wobei die Temperatur bis auf  $30^\circ\text{C}$  gesenkt werden kann. Ausb. 3.4 g (35%). Beim Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petrolether entstehen orangefarbene Nadeln.

IR: 1359 st, 1264 st, 1189 st, 1179 st, 1072 sst, 977 m, 918 m, 859 sst, 824 m, 790 m, 760 s, 719 m, 670  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 243$  (16%, M); 228 (2%, M –  $\text{CH}_3$ ); 213 (0.5%, M –  $2\text{CH}_3$ ); 73 (100%,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ) und weitere Ionen. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.49$  s.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3\text{Si}$  (243.4) Ber. C 14.80 H 3.73 N 17.26 S 39.52  
Gef. C 14.9 H 3.5 N 17.3 S 39.3

*2-Trimethylstannyl-1,3,5 $\lambda^4$ ,2,4,6-trithiatriazin-1,1-dioxid* (**2**)

a) Zu 10.8 g (50 mmol)  $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$  in 150 ml Benzol werden 10.3 g (50 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$  in wenig Benzol getropft. Beim Kochen unter Rückfluß erfolgt lebhafte Gasentwicklung. Beim Abkühlen der Lösung fällt **2** in rubinroten Kristallen aus, die abfiltriert und getrocknet werden. Das Produkt fällt in großer Reinheit an, so daß nicht umkristallisiert werden muß. Schmp.  $149^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 15.0 g (90%).

b) 3.9 g (10 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNSNSn}(\text{CH}_3)_3$ , gelöst in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , und 1.5 g (10 mmol)  $\text{FSO}_2\text{NSO}$ , gelöst in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , werden gleichzeitig zu 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 6 h Rühren wird das ausgefallene  $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$  abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit wenig  $\text{CCl}_4$  extrahiert. Beim Abkühlen der Lösung auf  $-25^\circ\text{C}$  fällt **2** in quaderförmigen Kristallen aus. Ausb. 2.7 g (80%).

IR: 1313 sst, 1248 s, 1207 s, 1155 sst, 1448 sh, 1073 sst, 960 st, 950 m, 846 m, 795 st, 741 s, 723 m, 683  $\text{cm}^{-1}$  s. – MS:  $m/e = 335$  (10%, M); 320 (5%, M –  $\text{CH}_3$ ), 165 (100%,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ ) und weitere Bruchstücke. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.67$  s,  $J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 60$ ,  $J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 63$  Hz.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3\text{Sn}$  (334.0) Ber. C 10.86 H 2.91 N 12.58 S 28.80 Sn 35.53  
Gef. C 10.9 H 2.9 N 12.4 S 28.4 Sn 35.0

*2,8-Bis(trimethylstannyl)-1,3,5 $\lambda^4$ ,7,2,4,6,8-tetrathiatetrazocin-1,1-dioxid* (**3**): Zu 10.8 g (50 mmol)  $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$  in 200 ml Benzol wird  $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$  in wenig Benzol getropft, wobei zunächst **2** als dunkelroter Feststoff ausfällt, der sich bei Zugabe von mehr als 33 mmol desamins wieder auflöst. Bricht man die Reaktion hier ab, so erhält man **2** mit 60% Ausb. Wird die Zugabe von Amin bis zum Molverhältnis 1:1 fortgesetzt, aufgekocht und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, so erhält man einen orangefarbenen Feststoff. Aus diesem gewinnt man **3** durch Extraktion mit Benzol. Schmp.  $139^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 19.8 g (73%).

IR: 2910 s, 1303 s, 1215 s, 1203 s, 1138 sst, 1085 m, 895 st, 880 st, 852 m, 781 sst, 682  $\text{cm}^{-1}$  m. – MS:  $m/e = 546$  (5%, M); 531 (2%, M –  $\text{CH}_3$ ); 501 (13%, M –  $3\text{CH}_3$ ); 165 (100%,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ ) und eine Vielzahl weiterer Ionen. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.35$  s,  $J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 53$ ,  $J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 55$  Hz.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4\text{Sn}_2$  (543.3) Ber. C 13.25 H 3.34 N 10.30 S 23.58 Sn 43.65  
Gef. C 13.4 H 3.3 N 10.4 S 23.4 Sn 43.5

## Literatur

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Schwefel, Teil B, Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen und T. Müller, Chem. Ber. **110**, 2695 (1977).
- H. W. Roesky und A. Hamza, Angew. Chem. **88**, 226 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 226 (1976).
- H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment und H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 735.

- <sup>5)</sup> H. W. Roesky und H. Wiezer, *Angew. Chem.* **85**, 722 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 674 (1973).
- <sup>6)</sup> H. W. Roesky, E. Wehner, E. J. Zehnder, H. J. Deiseroth und A. Simon, *Chem. Ber.* **111**, 1670 (1978).
- <sup>7)</sup> R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, *Chem. Ber.* **111**, 698 (1978).
- <sup>8)</sup> H. W. Roesky, G. Holschneider, H. Wiezer und B. Krebs, *Chem. Ber.* **109**, 1358 (1976).
- <sup>9)</sup> H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess und J. W. Bats, *Angew. Chem.* **90**, 73 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 58 (1978).
- <sup>10)</sup> J. W. Bats, H. Fuess, M. Diehl und H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **17**, 3031 (1978).
- <sup>11)</sup> A. Kalman, B. Duffin und A. Kuczman, *Acta Crystallogr., Sect. B* **27**, 586 (1971).
- <sup>12)</sup> J. W. Bats und H. Fuess, *Acta Crystallogr.*, im Druck.

[231/78]