

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 11

S. 3531 – 3752

Synthese von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit korbartiger Struktur

*Herbert W. Roesky**)*, *M. N. Sudheendra Rao**)*, *Tsuyoshi Nakajima**) und *William S. Sheldrick***)*)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt/M.,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50*)*, und
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH,
D-3300 Braunschweig-Stöckheim **)*)

Eingegangen am 31. Januar 1979

Die Reaktion von $S_3N_3Cl_3$ (**1**) mit $(CH_3)_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ (**2**) oder $N[Sn(CH_3)_3]_3$ ergibt die bicyclischen Verbindungen **3**–**6**. **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und hat eine korbartige Struktur mit einem transannularen S–S-Abstand von 242.5 pm. Aufgrund der sehr ähnlichen IR-Spektren nehmen wir für **5** die gleiche Struktur an. $S_4N_4Cl_2$ reagiert mit **2** in guter Ausbeute zu **5**.

Syntheses of Sulfur-Nitrogen Compounds with Basket Structures

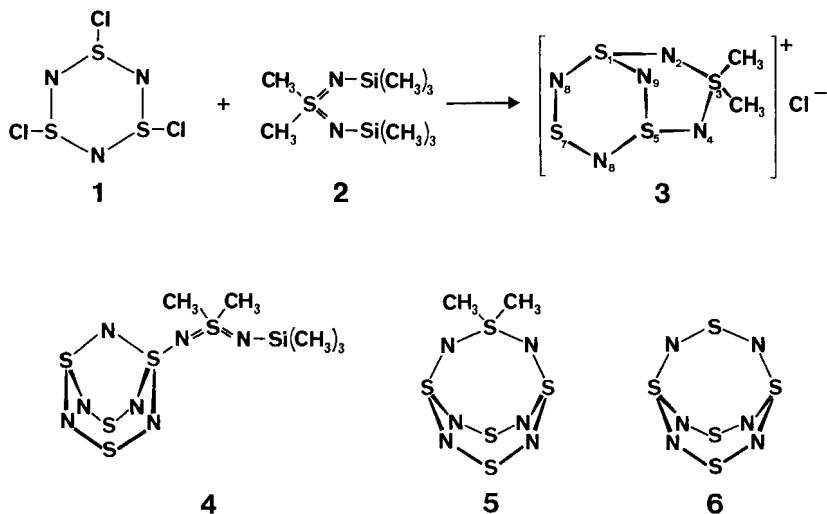
The reaction of $S_3N_3Cl_3$ (**1**) with $(CH_3)_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ (**2**) or $N[Sn(CH_3)_3]_3$ yield the bicyclic compounds **3**–**6**. **6** crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ and has a basket structure with a transannular S–S distance of 242.5 pm. On the basis of the very similar IR spectra we assume the same structure for **5**. $S_4N_4Cl_2$ reacts with **2** to give **5** in a good yield.

In einer Reihe von Arbeiten haben wir gezeigt, daß cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit unterschiedlichen Ringgrößen darstellbar sind. Der kleinste Ring besteht aus zwei Stickstoffatomen und einem Schwefelatom¹⁾, während der größte bisher synthetisierte Ring aus zwölf Ringatomen aufgebaut ist²⁾. Diese Vielfalt läßt bereits die Möglichkeit erkennen, daß bicyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen darstellbar sein sollten. Neutrale bicyclische Derivate waren beim Beginn dieser Untersuchungen nicht bekannt, lediglich die Ionen $S_4N_5O^-$ ^{3,4)}, $S_4N_5^-$ ^{5,6)} und $S_4N_5^+$ ⁷⁾ sind isoliert und charakterisiert worden.

Chem. Ber. **112**, 3531 – 3537 (1979)

Synthese

Als Ausgangsverbindung wählten wir das leicht zugängliche $S_3N_3Cl_3$ (**1**). Von dieser Verbindung war bekannt, daß nur bei der Fluorierung der sechsgliedrige Ring erhalten bleibt, während beim Austausch der Chloratome gegen andere Substituenten **1** zerfällt⁸⁾. Andererseits weiß man, daß sich ungewöhnliche Bindungszustände von Atomen durch den Einbau in Ringsysteme stabilisieren lassen. Bekannte Beispiele hierfür sind Phospha- und Arsabenzol⁹⁾. Wir haben deshalb versucht, **1** durch eine Überbrückung zu stabilisieren und es mit dem Schwefeldiimid-Derivat **2** umgesetzt.



3 fällt bei der Reaktion in Acetonitril als nichtkristallines Pulver an. Mit $SbCl_5$ reagiert **3** zum $SbCl_6^-$ -Salz, das im Gegensatz zu **3** in Acetonitril gut löslich ist. Beim Umkristallisieren von **3** aus Acetonitril zersetzt es sich weitgehend zu S_4N_4 . Während **3** ¹H-NMR-spektroskopisch aufgrund seiner geringen Löslichkeit nicht untersucht werden kann, beobachtet man für das Hexachloroantimonat zwei Resonanzsignale für die nicht äquivalenten Methylprotonen, wie die Konstitution **3** es verlangt.

Aus dem Filtrat der Reaktion von **1** mit **2** erhält man beim Kühlen auf $-70^\circ C$ gelbe schuppenförmige Kristalle von **4**. **4** ist das erste neutrale Derivat mit einer S_4N_5 -Gruppe. Nach Abtrennen von **4** wird das Filtrat eingeeengt und erneut auf $-70^\circ C$ gekühlt, dabei scheiden sich durchsichtige hellgelbe Kristalle von **5** ab. **5** kann als Derivat von S_4N_4 angesehen werden, welches durch Insertion einer $(CH_3)_2SN_2$ -Gruppe in eine Schwefel-Schwefel-Bindung entsteht.

Um die Fülle der Reaktionsprodukte einzuengen, versuchten wir die Reaktion mit **1** zu optimieren. Dazu haben wir einmal die Reaktion von **1** mit **2** in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt und zum anderen anstelle von **2** $N[Sn(CH_3)_3]_3$ als Edukt gewählt.

Während die Umsetzungen in CH_2Cl_2 und Benzol ähnlich wie in Acetonitril verlaufen, ließ sich mit CCl_4 im Filtrat kein **4**, sondern lediglich S_4N_4 isolieren. Darüber hinaus beobachtet man bei der Extraktion des Niederschlages mit Acetonitril im Extrakt bei Raumtemperatur die Bildung von roten Kristallen von S_5N_6 (**6**), während S_4N_4 sich

erst beim Kühlen auf -70°C abscheidet. Gezielt entsteht **6** bei der Reaktion mit $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ in CCl_4 , allerdings ebenfalls in geringen Ausbeuten. Während diese Arbeit lief, ist eine Kurzmitteilung erschienen, die die Synthese von **6** aus $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{S}_4\text{N}_5^-$ und Brom in Methylenchlorid beschreibt¹⁰⁾.

Bei **4**, **5** und **6** handelt es sich um überbrückte S_4N_4 -Moleküle. Deshalb war es naheliegend, $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ ¹¹⁾ für diese Reaktion einzusetzen. Dieses reagiert tatsächlich im Molverhältnis 1:1 mit **2** in 88proz. Ausbeute zu **5**. Aufgrund dieses Ergebnisses nehmen wir an, daß bei den Reaktionen mit **1** ebenfalls $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ als Zwischenprodukt in geringen Mengen auftritt. Die Reaktion mit $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ eröffnet die Möglichkeit für den leichten Zugang zu dieser neuen Verbindungsklasse.

Massenspektroskopische Untersuchungen

Für den Vergleich physikalischer Eigenschaften sind besonders **5** und **6** geeignet wegen ihres ähnlichen korbartigen Aufbaus. Für **5** wird im Massenspektrum bei der Massenzahl 274 der Molekülpeak mit geringer Intensität beobachtet. Im Gegensatz dazu läßt sich für **6** auch bei einer Anregungsenergie von 25 eV kein Molekülpeak finden. Als höchstes Bruchstück-Ion wird hier bei $m/e = 198$ S_4N_5^+ gefunden. Die Eliminierung einer NS-Gruppe aus **5** oder **6** steht in Übereinstimmung mit den Abbaumustern anderer Schwefel-Stickstoff-Derivate. Beide Spektren haben gemeinsam, daß die $(\text{CH}_3)_2\text{SN}_2$ - und SN_2 -Brücken massenspektroskopisch nicht erfäßbar sind. Die Ionen $m/e = 92$ S_2N_2^+ , 78 NS_2^+ und 46 NS^+ werden bei beiden Verbindungen mit hoher relativer Intensität beobachtet.

Vom N_4S_4 ist bekannt, daß es bei der Pyrolyse zu N_2S_2 zerfällt, welches bei niederer Temperatur zu $(\text{SN})_x$ polymerisiert. *Mac Diarmid et al.*¹²⁾ haben gezeigt, daß die Leitfähigkeit von $(\text{SN})_x$ durch den Zusatz von Wasserstoff oder Halogenen erhöht werden kann. In diesem Zusammenhang interessierte uns das Verhalten von **6** bei der Pyrolyse. Wird **6** bei 90°C im Vakuum pyrolysiert, so lassen sich im Massenspektrum die Ionen S_6N_6^+ und S_7N_6^+ nachweisen. Im Gegensatz zu S_4N_4 scheint **6** für den Aufbau von Molekülen mit höheren Schwefel-Stickstoff-Gehalten geeignet zu sein. **5** und **6** sind jedoch äußerst explosive Verbindungen und dürfen nicht in größeren Mengen gehandhabt werden. Bereits wenige Kristalle zeigten bei der Bestimmung der Schmelzpunkte oder bei den Verbrennungsanalysen einen explosiven Zerfall, der zur Zertrümmerung der Apparaturen führte! Charakteristisch für **5** ist, daß die Kristalle bei 150°C unter Farbänderung zu einem Pulver zerfallen, welches bei $160 - 162^{\circ}\text{C}$ unter Funkenbildung explosionsartig zerfällt.

IR-Spektren

5 und **6** zeigen im IR-Spektrum besonders im Bereich der S-N-Valenzschwingung große Ähnlichkeiten in der Zahl der Banden und der Intensitäten. Für **5** sind jedoch die Banden etwas nach niederen Wellenzahlen verschoben. Diese Spektren unterscheiden sich eindeutig von denen des S_4N_5 -Käfigs in **4**. **5** kann ohne Zersetzung an der Luft gehandhabt werden, während **4** und **6** hydrolyseempfindlich sind.

Röntgenstrukturanalyse von **6**

Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, wobei 15 Reflexe höherer Ordnung $\pm (hkl)$ verwendet wurden (Syntex P 2₁-Diffraktometer). S_5N_6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit $a = 877.9$ (2), $b = 1118.9$ (3), $c = 740.3$ pm, $\beta = 106.37$ (2)°, $Z = 4$, $D_v = 2.33$ gcm⁻³. Die Struktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden und zu $R_w = 0.046$, $R = 0.043$ für 591 Reflexe mit $F > 2.5 \sigma(F)$ verfeinert ($\odot - 2\odot$ -Betrieb, $3.0 < 2\Theta < 135.0^{\circ}$, Cu-K α -Strahlung). Eine numerische Absorptionskorrektur wurde angewendet

($\mu = 143.9 \text{ cm}^{-1}$). Alle Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Das Verhältnis von beobachteten Reflexen zu verfeinerten Parametern beträgt 11.6. Kristallographische Berechnungen wurden mit dem Programm SHELX¹³⁾ und mit eigenen Programmen (W. S. S.) durchgeführt. Die Strukturfaktorliste sowie die anisotropen Temperaturfaktoren sind anzufordern (W. S. S.).

6 hat eine korbartige Struktur (Abb. 1) mit C_2 -Symmetrie. Legt man die Struktur von S_4N_4 zugrunde, so werden in **6** zwei gegenüberliegende Schwefelatome von S_4N_4 durch eine Schwefeldiimidgruppe verbrückt. Das Aufweiten dieses Schwefel-Schwefel-Abstands (S(2)–S(2')) auf 392 pm hat zur Folge, daß der S(1)–S(1')-Abstand auf 242.5 pm verkürzt wird. In S_4N_4 beträgt dieser transannuläre Abstand 258 pm¹⁴⁾, und er wird in der Regel durch die Koordination mit Lewis-Säuren¹⁵⁾ oder beim Übergang zum $S_4N_4^+$ -Kation aufgeweitet¹⁶⁾.

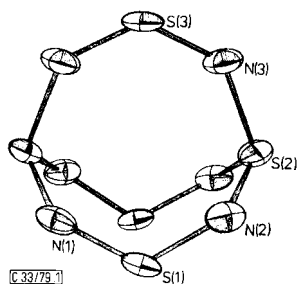


Abb. 1. ORTEP-Plot von S_3N_6 (**6**)

Tab. 1. Lageparameter der Atome in **6** mit Standardabweichungen

	x/a	y/b	z/c
N(1)	–0.1169 (3)	0.6413 (2)	–0.0101 (4)
S(1)	–0.1410 (1)	0.5715 (1)	0.1700 (1)
N(2)	–0.1821 (3)	0.6486 (2)	0.3322 (5)
S(2)	–0.0450 (1)	0.7149 (1)	0.4949 (1)
N(3)	–0.0219 (4)	0.8575 (2)	0.4254 (5)
S(3)	0	0.9185 (1)	0.25

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **6** gemäß der Form:
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klhc^*c^* + 2U_{13}lhca^*a^* + 2U_{12}hkab^*b^*)]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	31 (2)	22 (2)	28 (2)	1 (1)	–8 (1)	–7 (1)
S(1)	23 (1)	15 (1)	35 (1)	2 (1)	–1 (1)	–7 (1)
N(2)	23 (2)	24 (2)	49 (2)	2 (1)	12 (1)	1 (1)
S(2)	40 (1)	19 (1)	32 (1)	2 (1)	10 (1)	8 (1)
N(3)	45 (2)	18 (2)	38 (2)	–2 (1)	7 (2)	6 (1)
S(3)	34 (1)	10 (1)	40 (1)	0	2 (1)	0

Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Schwefeldiimidgruppe Elektronendichte an das S_4N_4 -Gerüst abgibt. Der durchschnittliche S(1)–N-Abstand von 160.5 ist kürzer als die S(2)–N-Bindungen mit einem Durchschnittswert von 162.1 pm, während man in S_4N_4 einen durchschnittlichen Wert von 162 pm findet. Die anderen nichtbindenden S...S-Abstände im S_4N_4 -Teil von **6** haben folgende Werte: S(1)···S(2) 282, S(1)···S(2)' 280 und S(1)···S(3) 301 pm.

Tab. 3. Bindungslängen (pm) und Winkel (°) in **6** mit Standardabweichungen

S (1)–N(1)	161.0 (3)	S(2)'–N(1)	161.9 (3)
N(2)–S (1)	160.0 (4)	S (1)–S (1)'	242.5 (2)
S (2)–N(2)	162.2 (4)	N(3)–S (2)	170.6 (3)
S (3)–N(3)	152.6 (4)		
S(2)'–N(1)–S (1)	120.5 (2)	N(2)–S (1)–N(1)	118.0 (2)
S (2)–N(2)–S (1)	121.8 (2)	N(2)–S (2)–N(1)'	105.8 (2)
N(3)–S (2)–N(1)'	108.7 (2)	N(3)–S (2)–N(2)	109.3 (2)
S (3)–N(3)–S (2)	136.8 (2)	N(3)–S (3)–N(3)'	126.9 (3)

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Hoechst AG* für die gewährte großzügige Unterstützung. M. N. S. R. und T. N. danken der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Gerät XL-100 von Varian, $(CH_3)_4Si$ äußerer Standard. – Massenspektren: Gerät CH 7 der Firma Varian, 70 eV. – Alle Versuche wurden mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt.

Reaktion von 1 mit 2 in Acetonitril: Zur Lösung von 2.44 g (10 mmol) Trithiazyl-trichlorid (**1**) in 120 ml Acetonitril gibt man innerhalb von 3 h unter Eiskühlung tropfenweise 2.36 g (10 mmol) S,S-Dimethyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)sulfodiimid (**2**). Anschließend wird noch 2.5 h unter Eiskühlung weitergerührt und unter trockener Stickstoffatmosphäre filtriert. Der Niederschlag von **3** wird zweimal mit je 20 ml Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. **3** ist empfindlich gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Es ist ein gelber Festkörper, der unlöslich ist in CCl_4 , Benzol, CH_2Cl_2 und Acetonitril. Beim Kühlen des Filtrates auf $-70^\circ C$ für 2–3 Tage erhält man schuppenförmige, glitzernde gelbe Kristalle von **4**. Das Filtrat von **4** wird auf die Hälfte konzentriert und erneut 2–3 Tage auf $-70^\circ C$ gekühlt. Man erhält eine Mischung von **4** und **5**. Durch schnelles Waschen mit CH_2Cl_2 läßt sich **4** entfernen, und man erhält **5** als durchscheinende gelbliche Kristalle.

*3,3-Dimethyl-1 λ^3 -thionia-3 λ^6 ,5 λ^4 ,7 λ^4 -trithia-2,4,6,8,9-pentazaabicyclo[3.3.1]nona-2,3,5(9),6,7-pentaen-chlorid (**3**)*: Ausb. 1.84 g (70%). – IR (Nujol): 1300 m, 1080 sst, 1055 sst, 990 sst, 960 st, 940 m, 915 m, 795 s, 765 m, 735 m, 719 st, 695 cm^{-1} m. – MS: $m/e = 228$ ($S_4N_5(CH_3)_2$, 2%); 198 (S_4N_5 , 3); 184 (S_4N_4 , 7); 152 (S_3N_4 , 32); 138 (S_3N_3 , 40); 92 (S_2N_2 , 35); 46 (NS, 100).

$C_{22}H_6ClN_5S_4$ (263.7) Ber. C 9.11 H 2.30 Cl 13.44 N 26.55 S 48.61
Gef. C 9.7 H 3.0 Cl 13.7 N 26.4 S 47.0

*Hexachloroantimonat (**3**, SbCl₆ statt Cl)*: Zu einer Suspension von 0.8 g (3 mmol) **3** in 60 ml Acetonitril gibt man bei Raumtemp. langsam 0.9 g (3 mmol) SbCl₅, gelöst in 15 ml Acetonitril. Dabei löst sich der Feststoff auf, und es entsteht eine braune Lösung. Anschließend rührt man weitere 18 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und wäscht den Rückstand zweimal

mit je 30 ml Benzol und danach mit 50 ml CH_2Cl_2 . Nach Trocknen i. Vak. erhält man 1.25 g (73%) braungelbes Pulver.

IR (Nujol): 3030 m, 1330 s, 1310 s, 1080 s, 1050 sst, 1035 Sch, 985 st, 948 m, 928 m, 768 Sch, 760 m, 728 m, 704 m, 628 m, 570 m, 478 m, 465 s, 455 s, 420 m, 400 m, 340 cm^{-1} sst. — $^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril): $\delta = 3.6$ s, 4.0 s.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_6\text{N}_5\text{S}_4\text{Sb}$ (562.8) Ber. C 4.27 H 1.08 Cl 37.79 N 12.45 S 22.79 Sb 21.63
Gef. C 4.3 H 1.1 Cl 38.9 N 12.4 S 21.1 Sb 21.6

1- $\{[\text{Dimethyl}(\text{trimethylsilylimino})\text{sulfuranyliden}]\text{amino}\}$ - $1\lambda^4,3\lambda^4,5\lambda^4,7\lambda^4$ -tetrathia-2,4,6,8,9-pentazabicyclo[3.3.1]nona-2,3,5(9),6,7-pentaen (4): Ausb. 0.5 g (14%). — IR (Nujol): 1430 s, 1415 s, 1400 m, 1340 m, 1318 s, 1275 st, 1258 st, 1075 m, 1030 m, 1020 m, 980 m, 950 m, 940 m, 920 st, 880 s, 855 st, 770 m, 760 m, 742 m, 722 m, 702 m, 680 cm^{-1} m. — MS: $m/e = 361$ ($\text{S}_5\text{N}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_5$, 1%); 301 ($\text{S}_4\text{N}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_5$, 5); 73 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 100). — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 0.54$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.5 ($\text{S}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_7\text{S}_5\text{Si}$ (361.6) Ber. C 16.61 H 4.19 N 27.12 S 44.34
Gef. C 16.1 H 4.1 N 26.9 S 43.7

3,3-Dimethyl- $1\lambda^4,3\lambda^6,5\lambda^4,7\lambda^4,10\lambda^4$ -pentathia-2,4,6,8,9,11-hexaazabicyclo[3.3.3]undeca-2,3,5(11)-6,8,9-hexaen oder S,S-Dimethylpentaschwefelhexanitrid (5): Ausb. 0.1 g (3%). **Vorsicht:** 5 ist äußerst explosiv, es darf nicht in größeren Mengen gehandhabt werden! — IR (Nujol, KBr): 3040 m, 1064 st, 1047 st, 1027 st, 968 st, 960 st, 944 st, 860 st, 778 st, 738 m, 725 m, 695 cm^{-1} m. — MS: $m/e = 274$ (M, 1%); 228 (M - NS, 2); 213 ($\text{S}_4\text{N}_5\text{CH}_3$, 1); 198 (S_4N_5 , 1); 184 (S_4N_4 , 2); 168 ($\text{S}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_2$, 4); 138 (S_3N_3 , 47); 124 (S_3N_2 , 2); 92 (S_2N_2 , 34); 78 (NS₂, 52); 46 (NS, 100). — $^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril): $\delta = 3.26$.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\text{S}_5$ (274.4) Ber. C 8.75 H 2.21 N 30.63 S 58.41
Gef. C 8.5 H 2.0 N 30.9 S 57.1

Reaktion von 1 mit 2 in CCl_4 : Zu einer Lösung von 2.7 g (11 mmol) 1 in 120 ml CCl_4 tropft man langsam (3 h) unter Eiskühlung die Lösung von 2.69 g (11 mmol) 2 in 30 ml CCl_4 . Anschließend bringt man innerhalb von 4.5 h auf Raumtemp. Der gebildete Niederschlag ist 3. Im Filtrat läßt sich $\text{S}_4\text{N}_5\text{Cl}$ und S_4N_4 nachweisen. Wird 3 portionsweise mit jeweils 50 ml heißem Acetonitril ausgewaschen, so erhält man beim Kühlen der Waschlösung auf Raumtemp. Kristalle von S_4N_4 und 6. Das S_4N_4 wird durch Lösen in einer geringen Menge Acetonitril entfernt, während die Kristalle von 6 ungelöst zurückbleiben. Ausb. 75 mg (3%). Beim Extrahieren von 1.0 g 3 mit 100 ml Acetonitril im Soxhlet erhält man 0.6 g (60%) S_4N_4 und Spuren von 6. In heißem Acetonitril wird 6 zu S_4N_4 zersetzt.

Reaktion von $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ mit 2 in Acetonitril: Die Lösung von 1.28 g (5 mmol) $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2^{(11)}$ in 40 ml Acetonitril wird bei 0°C unter Rühren mit 1.18 g (5 mmol) 2 in 20 ml Acetonitril versetzt. Nach der Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt und weitere 14 h gerührt. 5 erhält man durch Filtrieren, Ausb. 1.22 g (88%). Im Filtrat sind nur geringe Mengen an 5, S_4N_4 und 6 enthalten, die man durch Kühlen auf -70°C gewinnen kann. Analog erhält man 6 aus $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}]_2\text{S}$ und $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$.

$1\lambda^4,3\lambda^4,5\lambda^4,7\lambda^4,10\lambda^4$ -Pentathia-2,4,6,8,9,11-hexaazabicyclo[3.3.3]undeca-2,3,5(11),6,8,9-hexaen oder Pentaschwefelhexanitrid (6): 2.02 g (4 mmol) $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ werden zu einer Lösung von 0.97 g (4 mmol) 1 in 50 ml CCl_4 gegeben. Die Mischung wird zunächst bei Raumtemp. gerührt und danach 1 h auf 40°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat auf 0°C gekühlt. Nach einer Woche haben sich 0.10 g (10%) 6 als rote Kristalle abgeschieden. **Vorsicht:** Die Verbindung ist äußerst explosiv und darf nicht in größeren Mengen gehandhabt werden! Das IR-Spektrum stimmt mit den Angaben in Lit.¹⁰⁾ überein

IR (Nujol): 1085 Sch, 1063 st, 1028 st, 968 s, 940 st, 852 st, 832 m, 695 st, 645 st, 618 st, 569 m, 548 st, 496 st, 430 st, 410 cm^{-1} m. – MS: $m/e = 198$ (M – NS, 39%); 184 (S_4N_4 , 2, als Verunreinigung); 138 (S_3N_3 , 28); 124 (S_3N_2 , 35); 92 (S_2N_2 , 72); 78 (NS_2 , 100); 64 (S_2 , 11); 46 (NS, 100).

N_6S_5 (244.3) Ber. N 34.43 S 65.57 Gef. N 34.2 S 65.1

Pyrolyse von **6**: 20 mg **6** werden i. Ölpumpenvak. in einem Kolben mit Sublimationsfinger langsam auf 90°C erhitzt. Dabei bildet sich ein schwarzbrauner Belag auf dem Kühlfinger, der massenspektroskopisch untersucht wurde (s. Text).

Literatur

- ¹⁾ H. W. Roesky, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., im Druck.
- ²⁾ B. Krebs, H. Hein, M. Diehl und H. W. Roesky, Angew. Chem. **90**, 825 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 778 (1978).
- ³⁾ R. Steudel, P. Luger und H. Bradaczek, Angew. Chem. **85**, 307 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 316 (1973).
- ⁴⁾ P. Luger, H. Bradaczek und R. Steudel, Chem. Ber. **109**, 3441 (1976).
- ⁵⁾ O. J. Scherer und G. Wolmershäuser, Chem. Ber. **110**, 3241 (1977).
- ⁶⁾ J. Bojes, P. M. Boormann und T. Chivers, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **12**, 551 (1976).
- ⁷⁾ T. Chivers und L. Fielding, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 212.
- ⁸⁾ O. Glemser, Angew. Chem. **75**, 697 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 530 (1963).
- ⁹⁾ A. J. Ashe, III, Acc. Chem. Res. **II**, 153 (1978).
- ¹⁰⁾ T. Chivers und J. Proctor, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 642.
- ¹¹⁾ L. Zborilova und F. Gebauer, Z. Anorg. Allg. Chem. **448**, 5 (1979).
- ¹²⁾ M. Akhtar, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Milliken und A. G. Mac Diarmid, Inorg. Chem. **17**, 1539 (1978).
- ¹³⁾ G. M. Sheldrick, SHEL X-76 Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- ¹⁴⁾ B. D. Sharma und J. Donohue, Acta Crystallogr. **16**, 891 (1963).
- ¹⁵⁾ A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin und O. Petersen, Z. Anorg. Allg. Chem. **440**, 119 (1976).
- ¹⁶⁾ R. J. Gillespie, D. R. Slim und J. D. Tyrer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 253.

[33/79]