

Cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom im Ringgerüst

Herbert W. Roesky*, Thomas Müller, Erwin Wehner und Erich Rodek

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt am Main,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

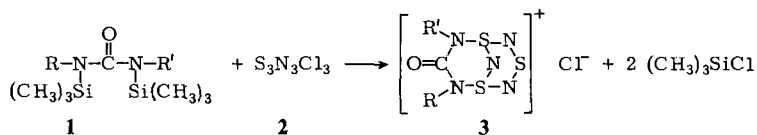
Eingegangen am 13. Dezember 1979

Durch Reaktion von trimethylsilyl-substituierten Harnstoffen **1a, b** mit $S_3N_3Cl_3$ (**2**) erhält man die $1\lambda^3$ -Thionia- $3\lambda^4, 5\lambda^4$ -dithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-2,3,5(9)-trien-chloride **3a, b**. Das Chlorid-Ion in **3a, b** kann durch die Anionen $SbCl_6^-$ (**4a, b**), $SnCl_5^-$ (**5a**), $TiCl_5^-$ (**6a**) und AsF_6^- (**7a**) ersetzt werden. Die Reaktion von **3a** mit trimethylsilyl-substituierten Aminen liefert die entsprechenden Substitutionsprodukte **8a, b** mit einer exocyclischen S–N-Bindung. Der bicyclische Aufbau wird anhand einer Kristallstrukturanalyse von **7a** bestätigt. – Die Methylierung eines Stickstoffatoms im S_2N_2CO (**9**) gelingt mit $(CH_3OSO)^+ AsF_6^-$ unter Bildung von **10**. Die Konstitution wird anhand des Massen- und IR-Spektrums diskutiert.

Cyclic Sulfur-Nitrogen Compounds Containing one Carbon Atom in the Ring

$1\lambda^3$ -Thionia- $3\lambda^4, 5\lambda^4$ -dithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-2,3,5(9)-triene chlorides **3a, b** were prepared by the reaction of trimethylsilyl-substituted ureas **1a, b** with $S_3N_3Cl_3$ (**2**). The chloride ion in **3a, b** can be replaced by the anions $SbCl_6^-$ (**4a, b**), $SnCl_5^-$ (**5a**), $TiCl_5^-$ (**6a**), and AsF_6^- (**7a**). The reaction of **3a** with trimethylsilyl-substituted amines yields the substitution products **8a, b** with an exocyclic S–N bond. The bicyclic structure was proved by an X-ray analysis of **7a**. – The methylation of a nitrogen atom in S_2N_2CO (**9**) was achieved by the reaction with $(CH_3OSO)^+ AsF_6^-$ to yield **10**. The structure is discussed on the basis of mass- and IR-spectrometric investigations.

Reaktionen am $S_3N_3Cl_3$ verlaufen bei nucleophilem Angriff meist unter Ringspaltung¹⁾. Chivers zeigte kürzlich anhand der Darstellung des $S_4N_5Cl_2$ ²⁾, daß Reaktionen, die den Einbau des S_3N_3 -Ringes in ein bicyclisches Molekül beinhalten, zu stabilen Verbindungen führen können. Dieses Prinzip wurde nun angewendet, um unsere Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Ringsysteme, die ein Kohlenstoffatom im Ringgerüst enthalten^{3–5)}, auf bicyclische Systeme auszuweiten⁶⁾. Als Kohlenstoffkomponente wählten wir trimethylsilyl-substituierte Harnstoffe, da diese sich schon für die Bildung sechsgliedriger Ringe bewährt hatten.

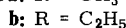
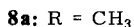
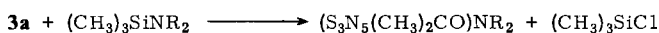
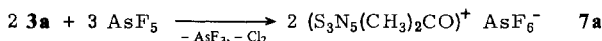
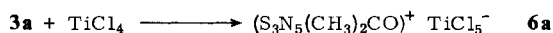
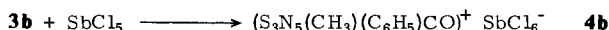
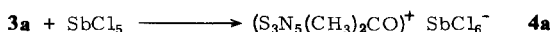


a: R = R' = CH₃

b: R = CH₃, R' = C₆H₅

Die Verbindungen **3** sind die ersten bicyclischen SN-Verbindungen, die ein Kohlenstoffatom im Ringgerüst enthalten. Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt ein Fragment $M^+ - Cl$ in **3a** mit 54%, in **3b** mit 8% relativer Intensität.

Im 1H -NMR-Spektrum von **3a** beobachtet man nur ein Signal, was auf die Äquivalenz der Methylgruppen bei Raumtemperatur hinweist. Das Chloratom in den Verbindungen **3** läßt sich mit Metallhalogeniden komplexartig binden und mit trimethylsilylsubstituierten Aminen unter Trimethylsilylchlorid-Abspaltung substituieren.



Die Komplexe **4**–**7** fallen in nahezu quantitativen Ausbeuten an und sind sehr hydrolyseempfindlich. Im Gegensatz hierzu sind die Substitutionsprodukte **8** hydrolysestabil und zeigen gute Löslichkeit in unpolaren Solventien. Das Auftreten von nur einem Signal für die Harnstoff-Methyl-Protonen im 1H -NMR-Spektrum und das Fehlen eines Bruchstückes $(R_2N-S-N-C-O)^+$ im Massenspektrum legen es nahe, daß die Substitution in **8** am Schwefelatom der Koordinationszahl 2 erfolgt.

Die Absorption bei 680 cm^{-1} im IR-Spektrum, die in **3** bis **7** fehlt, kann somit der exocyclischen S–N-Schwingung in **8** zugeordnet werden.

Das Auftreten des Molpeaks von **3b** im Massenspektrum, was für eine rein ionogen aufgebaute Verbindung unüblich ist, zeigt, daß die Beschreibung dieser Bicyclen als ionogene Systeme nur als Grenzstruktur ihre Berechtigung hat.

Den salzartigen Aufbau der Verbindungen **4a, b**, **5a**, **6a**, **7a** können wir anhand der IR-Spektren belegen. Als Sonde benutzten wir die CO-Valenzschwingung. Man findet die CO-Absorption von **3a, b** bei 1690 und 1695 cm^{-1} . Im Vergleich hierzu ist diese Schwingung in **4a–7a** nach höheren Wellenzahlen verschoben (**4a, b**: 1735 , **5a**: 1730 , **6a**: 1720 , **7a**: 1705 cm^{-1}). Durch die Ausbildung des Kations wird die Elektronendichte in der C–O-Bindung verstärkt, und man findet folgerichtig eine Verschiebung der CO-Valenzschwingung nach höheren Wellenzahlen. In **8a, b** wird dieser Effekt durch die Dialkylaminogruppen umgekehrt (**8a**: 1675 , **8b**: 1650 cm^{-1}).

Röntgenstrukturanalyse von **7a**

7a kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_1 P2_1 P2_1$. Gitterkonstanten: $a = 2107.7$ (6), $b = 857.4$ (2), $c = 649.4$ (2) pm; $Z = 4$; $d_c = 2.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Fourier-Technik an einem Kristall mit den Dimensionen $0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$ bestimmt. Der R -Faktor beträgt 0.053 für 1840 Reflexe.

Tab. 1. Lageparameter der Atome von **7a** und anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^6$) in der Form: $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + 2hka*b*U_{12} + \dots)]$, Standardabweichungen in Klammern

	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
As	0.3508 (1)	0.7832 (1)	0.5167 (1)	485 (2)	415 (2)	472 (3)	26 (2)	3 (2)	11 (3)
F (1)	0.2820 (2)	0.8863 (4)	0.4887 (7)	645 (18)	741 (20)	1024 (31)	226 (17)	-87 (24)	-42 (27)
F (2)	0.3127 (2)	0.6180 (4)	0.4374 (8)	828 (26)	592 (18)	1197 (37)	-190 (18)	-32 (25)	-168 (24)
F (3)	0.4195 (2)	0.6774 (4)	0.5381 (8)	642 (19)	756 (22)	1059 (32)	234 (17)	-55 (22)	11 (25)
F (4)	0.3917 (2)	0.9454 (5)	0.5792 (8)	1051 (32)	618 (21)	1423 (48)	-104 (21)	-562 (33)	-118 (27)
F (5)	0.3330 (3)	0.7449 (7)	0.7437 (6)	1454 (41)	1539 (46)	484 (20)	602 (39)	224 (22)	184 (27)
F (6)	0.3689 (2)	0.8204 (6)	0.2839 (6)	913 (27)	1312 (39)	627 (24)	14 (29)	113 (21)	272 (27)
N (1)	0.8494 (2)	0.2326 (5)	0.5427 (6)	470 (19)	529 (21)	430 (21)	3 (19)	-89 (19)	59 (20)
N (2)	0.9600 (2)	0.1749 (5)	0.5385 (7)	437 (20)	601 (25)	417 (22)	-67 (18)	16 (18)	53 (21)
N (3)	0.9191 (2)	0.3283 (5)	0.8264 (6)	766 (28)	471 (23)	354 (21)	-173 (21)	-52 (21)	-52 (20)
N (4)	0.9440 (2)	0.0224 (5)	0.8578 (7)	712 (29)	541 (25)	410 (24)	-13 (23)	11 (23)	114 (22)
N (5)	0.8259 (2)	0.1238 (6)	0.8866 (7)	538 (23)	758 (30)	484 (26)	-118 (24)	40 (22)	69 (26)
S (1)	0.8471 (1)	0.2910 (2)	0.7693 (2)	565 (7)	527 (7)	423 (6)	51 (7)	28 (6)	-80 (6)
S (2)	0.9694 (1)	0.1967 (2)	0.7691 (2)	468 (6)	615 (8)	381 (6)	-107 (6)	-101 (5)	13 (6)
S (3)	0.8758 (1)	0.0008 (2)	0.9329 (2)	763 (9)	553 (7)	345 (6)	-114 (7)	85 (6)	40 (6)
C (1)	0.9026 (2)	0.1939 (6)	0.4401 (7)	507 (25)	476 (26)	315 (21)	-119 (21)	-62 (18)	21 (22)
C (2)	0.7886 (3)	0.2413 (8)	0.4347 (10)	484 (27)	772 (39)	701 (36)	-32 (26)	-209 (26)	50 (33)
C (3)	1.0166 (3)	0.1297 (9)	0.4221 (10)	579 (33)	886 (43)	680 (40)	103 (30)	188 (30)	100 (39)
O	0.9008 (2)	0.1759 (5)	0.2671 (5)	836 (26)	674 (26)	302 (17)	-7 (22)	-51 (17)	-22 (18)

Tab. 2. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **7a**

S (1) - S (2)	270.3 (2)	N (1) - S (1) - N (3)	105.6 (2)
S (1) - S (3)	280.2 (2)	N (1) - S (1) - N (5)	102.0 (2)
S (1) - N (1)	165.3 (4)	N (3) - S (1) - N (5)	107.2 (2)
S (1) - N (3)	160.2 (5)	N (2) - S (2) - N (3)	104.2 (2)
S (1) - N (5)	170.8 (5)	N (2) - S (2) - N (4)	102.6 (2)
S (2) - S (3)	283.0 (2)	N (3) - S (2) - N (4)	108.7 (2)
S (2) - N (2)	162.5 (5)	N (4) - S (3) - N (5)	119.3 (3)
S (2) - N (3)	159.9 (5)	S (1) - N (1) - C (1)	126.4 (3)
S (2) - N (4)	170.3 (5)	S (1) - N (1) - C (2)	116.1 (4)
S (3) - N (4)	154.0 (5)	C (1) - N (1) - C (2)	117.1 (4)
S (3) - N (5)	152.3 (5)	S (2) - N (2) - C (1)	125.0 (3)
N (1) - C (1)	137.0 (6)	S (2) - N (2) - C (3)	117.1 (5)
N (1) - C (2)	148.7 (7)	C (1) - N (2) - C (3)	117.1 (5)
N (2) - C (1)	140.0 (6)	S (1) - N (3) - S (2)	115.2 (3)
N (2) - C (3)	149.3 (8)	S (2) - N (4) - S (3)	121.5 (3)
C (1) - O	121.3 (6)	S (1) - N (5) - S (3)	120.1 (3)
		N (1) - C (1) - N (2)	118.8 (4)
		N (1) - C (1) - O	121.5 (5)
		N (2) - C (1) - O	111.7 (7)

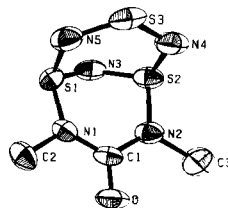
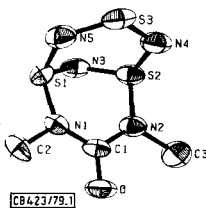


Abb.: Molekülstruktur von **7a**

Aus der Abbildung der Struktur von **7a** ist ersichtlich, daß aufgrund der kurzen SN-Bindungen die Schwefel-Schwefel-Abstände wesentlich kürzer sind als die Summe der van der Waals-Radien und somit einen merklichen Bindungsgrad zeigen. In vielen

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen beobachtet man derartige Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen, die nach MO-Rechnungen⁷⁾ einen energetisch günstigen Beitrag zur Stabilisierung liefern. Die Winkel zwischen den drei Ebenen in **7a** weisen beträchtliche Unterschiede auf.

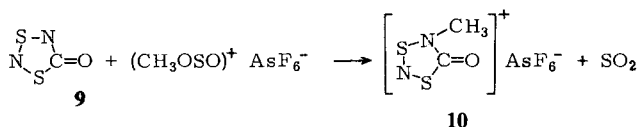
I, II = 76.2°; I, III = 59.3°; II, III = 45.8°

I: Ebene S1 N1 C1 N2 S2; II: Ebene S1 S3 N4 S2; III: Ebene S1 N3 S2.

Die Strukturdaten zeigen weiterhin, daß sich die Bindungsverhältnisse innerhalb des S₃N₃-Ringes im Vergleich zum S₃N₃Cl₃⁸⁾ völlig verändert haben. Die Bindungslängen S3 – N5 und S3 – N4 liegen im Bereich einer Schwefeldiimid-Gruppierung, die sich am besten mit einem Schwefel-Stickstoff-Doppelbindungscharakter beschreiben läßt, während im S₃N₃Cl₃ eine Bindungsordnung von ca. 1.5 vorliegt. So kann man **7a** auch als ein cyclo-1,3,2,4,6-Dithiatriazaketon betrachten, in dem beide Schwefelatome über eine Schwefeldiimid-Gruppe verbrückt sind.

Alkylierung des S₂N₂CO

Während die Umsetzung von S₂N₂CO (**9**) mit Lewis-Säuren unter Koordination des Carbonyl-Sauerstoffs abläuft⁴⁾, kann eine Methylierung eines Stickstoffatoms durch Reaktion mit dem (CH₃OSO)⁺-Kation⁹⁾ erreicht werden.



Aus der Lage der CO-Valenzschwingung bei 1727 cm⁻¹ geht eindeutig hervor, daß die Methylgruppe in **10** nicht am Sauerstoff, sondern an einem Stickstoffatom gebunden ist.

Im Massenspektrum findet man das Bruchstück (NCH₃CO)⁺ mit einer relativen Intensität von 47%, dagegen kein Fragment wie (SNCH₃)⁺. Dies deutet darauf hin, daß die Alkylierung am Stickstoffatom erfolgt, das der CO-Gruppe benachbart ist.

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

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter Feuchtigkeitsabschluß durchgeführt. – ¹⁹F-NMR- und ¹H-NMR-Spektren: Varian-Gerät XL 100, CFCl₃ bzw. Si(CH₃)₄ als innerer Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph 157. – Massenspektren: Varian-Gerät CH 7.

6,8-Dimethyl-7-oxo-1λ³-thionia-3λ⁴,5λ⁴-dithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-2,3,5(9)-trien-chlorid (**3a**): In eine Suspension von 10.0 g (41 mmol) **2** in 100 ml n-Hexan werden 9.51 g (41 mmol) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoff, in 20 ml n-Hexan gelöst, getropft. Die Lösung färbt sich grün, und **3a** fällt als hellgelbes Pulver aus. Nach 12 h Rühren wird das Produkt abfiltriert und aus CCl₄ umkristallisiert. Ausb. 9.6 g (90%), Schmp. 114 °C (Zers.).

IR: 3000 s, 2995 s, 1690 sst, 1470 sst, 1440 sst, 1385 m, 1305 sst, 1240 sh, 1175 m, 1035 sst, 1000 sst, 945 sst, 795 m, 755 sst, 740 st, 725 sst, 630 st, 580 sst, 540 st, 490 st, 480 sst, 430 s,

395 sst, 380 cm⁻¹ st. – ¹H-NMR: δ = 3.15. – MS: *m/e* = 224 (M⁺ – Cl, 54%), 28 (CO/N₂, 100%). C₃H₆ClN₅OS₃ (259.8) Ber. C 13.87 H 2.33 Cl 13.65 N 26.96 S 37.03
Gef. C 14.3 H 2.4 Cl 13.1 N 27.1 S 37.1

6-Methyl-7-oxo-8-phenyl-1λ³-thionia-3λ⁴,5λ⁴-dithia-2,4,6,8,9-pentazaabicyclo[3.3.1]nona-2,3,5(9)-trien-chlorid (3b): 7.0 g (28 mmol) **2** werden in 100 ml n-Hexan suspendiert und 8.5 g (28 mmol) *N*-Methyl-*N'*-phenyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoff, in 10 ml n-Hexan gelöst, zuge-
tropft. Nach 6 h Rühren fällt **3b** als hellbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals
aus CCl₄ umkristallisiert wird. Ausb. 8.15 g (88%), Schmp. 100°C (Zers.).

IR: 3100 m, 2995 m, 1695 sst, 1600 s, 1500 m, 1470 s, 1425 s, 1295 sst, 1235 m, 1215 m, 1095 m,
1030 st, 1015 m, 990 sst, 945 sh, 940 m, 880 m, 795 s, 770 m, 755 st, 735 st, 725 s, 705 st, 640 sst,
620 sst, 590 sst, 515 sst, 500 st, 490 st, 440 st, 405 m, 380 sst, 355 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR: δ = 3.39,
7.51. – MS: *m/e* = 321 (M⁺, 1%), 286 (M⁺ – Cl, 8%), 119 (C₆H₅NCO⁺, 100%).

C₈H₈ClN₅OS₃ (321.8) Ber. C 28.85 H 2.51 N 21.76 S 29.88
Gef. C 29.8 H 2.6 N 21.8 S 29.7

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 4–7: Zu einer Lösung von 1.2 g (4.6 mmol) **3a**
bzw. 1.5 g (4.6 mmol) **3b** in 50 ml CCl₄ werden 4.6 mmol Metallhalogenid, in 10 ml CCl₄ gelöst,
getropft. Hierbei fällt das Produkt aus und wird aus CH₃CN/CCl₄ (1 : 15) umkristallisiert.

Hexachloroantimonat 4a: Ausb. 2.5 g (98%), Schmp. 128°C (Zers.).

IR: 3000 m, 2995 m, 1735 sst, 1470 m, 1440 st, 1385 st, 1295 sh, 1280 sst, 1240 st, 1200 s, 1150 s,
1065 sst, 1015 st, 970 sst, 950 sst, 885 s, 800 m, 780 s, 750 sst, 705 st, 610 sst, 595 sst, 540 s, 475 m,
460 st, 425 s, 390 st, 342 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR: δ = 3.44. – MS: *m/e* = 227 (SbCl₃, 23%), 46
(NS, 100%).

C₃H₆Cl₆N₅OS₃Sb (558.8) Ber. C 6.45 H 1.08 Cl 38.06 N 12.53 S 17.21
Gef. C 6.8 H 1.1 Cl 37.7 N 12.7 S 15.5

Hexachloroantimonat 4b: Ausb. 2.8 g (99%), Schmp. 107°C (Zers.).

IR: 3100 s, 2995 s, 1735 sst, 1600 st, 1495 st, 1460 m, 1430 m, 1265 sst, 1230 st, 1205 st, 1180 m,
1095 s, 1085 m, 1040 st, 1025 st, 1005 sst, 935 s, 900 s, 880 s, 830 st, 800 st, 775 st, 740 st, 720 st,
710 st, 630 m, 595 sst, 510 m, 495 m, 465 s, 450 s, 410 s, 386 st, 342 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR: δ =
3.51, 7.60. – MS: *m/e* = 227 (SbCl₃, 21%), 46 (NS, 100%).

C₈H₈Cl₆N₅OS₃Sb (620.8) Ber. C 15.48 H 1.30 Cl 34.26 N 11.28 S 15.49
Gef. C 15.9 H 1.4 Cl 35.1 N 11.5 S 15.5

Pentachlorostannat 5a: Ausb. 2.1 g (89%), Schmp. 143°C (Zers.).

IR: 2995 s, 1730 sst, 1465 s, 1435 m, 1275 m, 1245 m, 1090 m, 1065 m, 1015 st, 975 sst, 950 m,
885 s, 765 sst, 720 sst, 605 sst, 600 sst, 545 s, 460 st, 390 st, 335 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR: δ = 3.40.
– MS: *m/e* = 260 (SnCl₄, 5%), 46 (NS, 100%).

C₃H₆Cl₅N₅OS₃Sn (520.3) Ber. C 6.93 H 1.16 Cl 34.05 N 13.46 S 18.49
Gef. C 7.0 H 1.8 Cl 34.2 N 13.3 S 16.9

Pentachlorotitanat 6a: Ausb. 2.1 g (95%), Schmp. 132°C (Zers.).

IR: 3000 s, 2995 sh, 1720 sst, 1440 st, 1385 m, 1290 sst, 1240 m, 1025 sst, 985 sst, 965 sst,
905 sst, 840 s, 800 sst, 745 sst, 730 st, 685 m, 630 sst, 600 sst, 555 s, 505 m, 495 sst, 450 sst,
400 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR: δ = 3.29. – MS: *m/e* = 224 (M⁺ – TiCl₃, 57%), 46 (NS, 100%).

C₃H₆Cl₅N₅OTiS₃ (449.5) Ber. C 8.02 H 1.35 Cl 39.44 N 15.58 S 21.40
Gef. C 8.7 H 1.8 Cl 39.7 N 15.3 S 21.3

Hexafluoroarsenat 7a: In eine Lösung von 1.2 g (4.6 mmol) **3a** in 50 ml CCl₄ wird unter Rüh-
ren trockenes AsF₅ im Überschuß eingeleitet. Hierbei fällt **7a** als zitronengelbes Pulver aus, das
nach Beendigung der exothermen Reaktion abfiltriert und aus CH₃CN/CCl₄ (1 : 15) umkristalli-
siert wird. Ausb. 1.6 g (89%), Schmp. 126°C.

IR: 3005 s, 2995 s, 1705 sst, 1460 m, 1435 m, 1395 sst, 1350 m, 1305 st, 1300 st, 1245 m, 1090 s, 1070 m, 1025 s, 990 st, 960 m, 935 s, 885 s, 715 sst, 695 st, 615 st, 595 st, 500 sst, 465 sst, 400 sst, 385 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR: δ = 3.46. – ¹⁹F-NMR: δ = -65.67, J_{AsF} = 935 Hz. – MS: nicht stabil.

C₃H₆AsF₆N₅OS₃ (413.1) Ber. C 8.72 H 1.46 F 27.58 N 16.94
Gef. C 8.9 H 1.7 F 28.1 N 17.0

3-Dimethylamino-6,8-dimethyl-7-oxo-1λ⁴,3λ⁴,5λ⁴-trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5(9)-trien (8a): Zu einer Lösung von 1.8 g (7 mmol) **3a** in 120 ml CCl₄ werden bei 0°C 0.8 g (7 mmol) (CH₃)₃SiN(CH₃)₂ getropft. Hierbei färbt sich die Lösung orange. Es wird 18 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend (CH₃)₃SiCl und Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es verbleibt ein orangefarbenes Öl, das nach einigen Stunden kristallisiert. Das Kristallisat wird in Ether aufgenommen, abfiltriert und aus CCl₄/Ether (1:3) umgefällt. Ausb. 1.0 g (53%), Schmp. 98°C.

IR (Nujolverreibung zwischen KBr-Platten): 2995 m, 2900 m, 1675 sst, 1470 st, 1445 st, 1385 sst, 1240 m, 1205 s, 1180 s, 1060 m, 1010 sst, 970 st, 960 st, 925 sst, 815 s, 750 st, 680 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR: δ = 2.42, 3.41. – MS: m/e = 266 (M⁺, 2%), 46 (NS, 100%).

C₃H₁₂N₆OS₃ (268.4) Ber. C 22.38 H 4.47 N 31.31 Gef. C 22.3 H 4.5 N 31.3

3-Diethylamino-6,8-dimethyl-7-oxo-1λ⁴,3λ⁴,5λ⁴-trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5(9)-trien (8b): Zu einer Suspension von 1.1 g (4 mmol) **3a** in 120 ml n-Hexan werden 0.6 g (4 mmol) (CH₃)₃SiN(C₂H₅)₂ getropft. Hierbei entsteht eine klare Lösung. Es wird 4 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend die Lösung bei -20°C i. Vak. eingengt, wobei **8b** als hellgelbes Pulver ausfällt, das aus n-Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 0.5 g (44%), Schmp. 30°C.

IR (Nujolverreibung zwischen KBr-Platten): 2995 m, 2900 m, 1650 sst, 1470 sst, 1440 st, 1390 st, 1305 sh, 1240 m, 1210 m, 1190 st, 1100 s, 1075 s, 1025 st, 975 sst, 955 sst, 935 sst, 810 m, 750 st, 720 st, 700 st, 680 cm⁻¹ st. – ¹H-NMR: δ = 3.34, 1.24 t, 3.38 q, J_{CH} = 7.5 Hz. – MS: m/e = 296 (M⁺, 3%), 46 (NS, 100%).

C₇H₁₆N₆OS₃ (296.4) Ber. C 28.36 H 5.44 N 28.35 Gef. C 28.5 H 5.7 N 28.3

4-Methyl-5-oxo-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazolium-hexafluoroarsenat (10): In einer Glasbombe mit eingearbeiteter Fritte werden 2.3 g (7 mmol) Ag⁺AsF₆⁻ und 0.9 g (7 mmol) **9** in flüssigem SO₂ vorgelegt. Dazu kondensiert man unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff 2.2 g (23 mmol) CH₃Br. Man läßt 24 h bei Raumtemp. rühren und filtriert dann vom gebildeten AgBr ab. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei Normaldruck bleibt reines **10** zurück, welches man i. Ölpumpenvak. trocknet. Ausb. 2.4 g (96%), Schmp. 115°C (Zers.).

IR: 3000 s, 2950 s, 1850 s, 1810 s, 1727 st, 1530 st, 1400 st, 1295 s, 1230 st, 1180 m, 1020 s, 1000 m, 965 m, 935 s, 920 st, 900 s, 880 s, 815 st, 778 st, 720 cm⁻¹ sst. – ¹⁹F-NMR: δ = -60.85 q, J_{AsF} = 900 Hz. – MS: m/e = 151 (AsF₄, 100%), 57 (CH₃NCO, 47%), 46 (NS, 87%).

C₂H₃AsF₆N₂OS₂ (324.1) Ber. C 7.41 H 0.93 F 35.17 S 19.79 As 23.12
Gef. C 7.3 H 1.1 F 34.9 S 18.4 As 23.4

Literatur

- 1) I. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley, New York 1970.
- 2) T. Chivers und L. Fielding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 212.
- 3) H. W. Roesky und E. Wehner, *Angew. Chem.* **87**, 521 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 498 (1975).
- 4) H. W. Roesky, E. Wehner, E.-J. Zehnder, H.-J. Deiseroth und A. Simon, *Chem. Ber.* **111**, 1670 (1978).
- 5) H. W. Roesky und Th. Müller, *Chem. Ber.* **111**, 2960 (1978).
- 6) H. W. Roesky, Th. Müller und E. Rodek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 439.
- 7) P. Cassoux, O. Glemser und J.-F. Labarre, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 41 (1977).
- 8) G. A. Wieggers und A. Vos, *Acta Crystallogr.* **20**, 192 (1966).
- 9) R. J. Gillespie, F. G. Ridell und D. R. Slim, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8069 (1976).

[423/79]