

## 4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium-Salze

Hans-Ulrich Höfs, Rüdiger Mews\*, William Clegg, Mathias Noltemeyer, Martin Schmidt und George M. Sheldrick\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

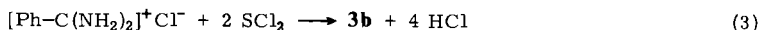
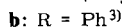
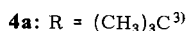
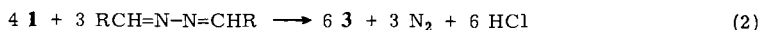
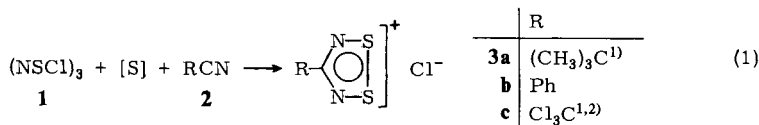
Eingegangen am 3. Mai 1982

Die Synthese von 4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid (**9**) aus *N*-Cyanoschwefeldifluorimid (**8**) bzw. aus Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (**12**) und  $\text{SCl}_2$  wird beschrieben. Das zu **9** analoge Dibromid **13** entsteht aus **8** und  $\text{S}_2\text{Br}_2$ . Mit Hilfe von Silbersalzen, Säuren und Lewis-Säuren läßt sich das ionisch gebundene Chlor in **9** leicht austauschen unter Bildung vom  $\text{ClCN}_2\text{S}_2^+\text{A}^-$  (**9a-d**,  $\text{A}^- = \text{AsF}_6^-, \text{SbCl}_6^-, \frac{1}{2}\text{SnCl}_6^{2-}, \text{SO}_3\text{F}^-$ ). An dem Hexafluoroarsenat **9a** wurde eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt.

### 4-Chloro-1,2,3,5-dithiadiazolium Salts

The synthesis of 4-chloro-1,2,3,5-dithiadiazolium chloride (**9**) from  $\text{SCl}_2$  and either *N*-cyanosulfur difluoride imide (**8**) or bis(trimethylsilyl)carbodiimide (**12**) is described. The analogous dibromide **13** is formed from  $\text{S}_2\text{Br}_2$  and **8**. The ionic chlorine in **9** may easily be exchanged with the help of silver salts, acids, and Lewis acids yielding  $\text{ClCN}_2\text{S}_2^+\text{A}^-$  (**9a-d**,  $\text{A}^- = \text{AsF}_6^-, \text{SbCl}_6^-, \frac{1}{2}\text{SnCl}_6^{2-}, \text{SO}_3\text{F}^-$ ). The crystal structure of the hexafluoroarsenate **9a** has been determined.

1,2,3,5-Dithiadiazolium-chloride sind seit kurzer Zeit bekannt, die bisherigen Synthesen gehen hauptsächlich von  $(\text{NSCl})_3$  **1** aus, Gleichung (1).



Auch die Umsetzung von Amidiniumsalzen führt zu diesem Ringsystem (Gl. (3)<sup>2)</sup>; **3b** und **c** wurden ebenfalls aus der Reaktion der entsprechenden Nitrile mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{SCl}_2$  isoliert<sup>2)</sup>.

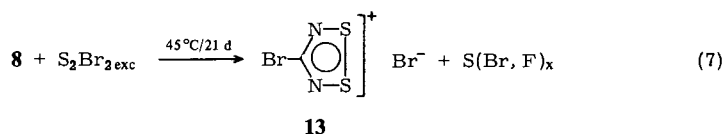
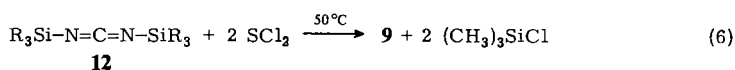
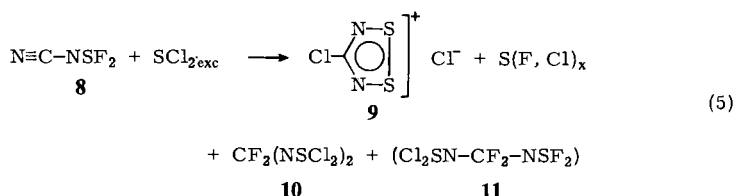
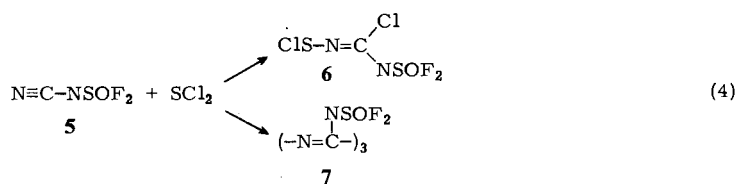
Strukturuntersuchungen an dem 4-Trichlormethyl-Derivat **3c** zeigen, daß der Dithiadiazolium-Ring planar und das  $\text{Cl}^-$  symmetrisch zu den beiden S-Atomen des Rings

angeordnet ist<sup>4)</sup>. Die SCl-Abstände sind kürzer als die Summe der van der Waals-Radien, jedoch erheblich länger als normale Einfachbindungsabstände. **3c** läßt sich also wie in Gleichung (1) beschreiben, jedoch bestehen noch Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation. Uns interessierte die Frage, ob Kern-C-halogenierte Dithiadiazolium-halogenide darstellbar sind, wie sich in solchen Verbindungen die Reaktivität der beiden unterschiedlich gebundenen Halogenliganden unterscheidet, und ob durch Einführung schwächer nucleophiler Anionen Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation vermieden werden können.

## Ergebnisse und Diskussion

### a) Synthese von 4-Chlor-dithiadiazolium-chlorid **9** und 4-Brom-dithiadiazolium-bromid **13**

SCl<sub>2</sub> reagiert mit Nitrilen in vielen Fällen zu Alkyldenaminosulfonylchloriden<sup>5)</sup>, häufig treten hierbei jedoch Nebenreaktionen auf, z. B. gemäß (4)<sup>6)</sup>.



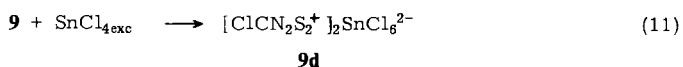
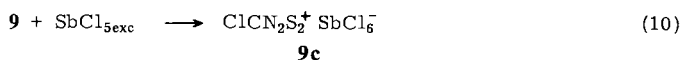
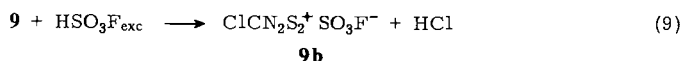
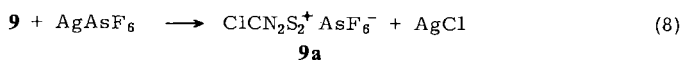
Während bei der Umsetzung von **5** das gewünschte Produkt **6** noch in geringen Ausbeuten entsteht, hauptsächlich jedoch die Trimerisierung zu **7** katalysiert wird<sup>6)</sup>, greift bei **8** auch die Schwefeldifluorimidgruppe in die Reaktion ein. Die als Nebenprodukte isolierten bzw. spektroskopisch nachgewiesenen Thiazene **10** und **11** zeigen, daß in diesem System Additions- und F-Cl-Austausch-Reaktionen möglich sind. Die Bildung von **9** erfolgt über Reduktions- und Cyclisierungsschritte. Das in der Ausgangsverbindung **8** enthaltene CN<sub>2</sub>-Gerüst bleibt vermutlich bestehen. Als denkbare lineare Vorstufen für den Heterocyclus **9** kommen Verbindungen wie C(=N-SCl)<sub>2</sub> bzw. ClC(NS)(NSCl) in

Frage, die gezielt über *N*-silylierte Carbodiimide und  $\text{SCl}_2$  zugänglich sein sollten. **9** läßt sich gemäß Gl. (6) mit 81% Ausbeute isolieren, wenn das Carbodiimid zu einer Lösung von überschüssigem  $\text{SCl}_2$  in  $\text{CCl}_4$  getropft wird. Niedrige Temperaturen und  $\text{SCl}_2$ -Unterschub führen irreversibel zur Bildung polymerer Produkte. Ohne Lösungsmittel kann die Reaktion außer Kontrolle geraten (Feuererscheinung!).

Aus **12** und  $\text{S}_2\text{Br}_2$  konnten wir nicht das zu **9** analoge Dibromid isolieren. Es entsteht aber aus **8** und  $\text{S}_2\text{Br}_2$  analog Gl. (5) mit 56% Ausbeute gemäß (7).

#### b) Austauschreaktionen an 4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid (**9**)

Das ionisch gebundene Chlor in **9** sollte sich leicht mit Hilfe von Silbersalzen oder Säuren (z. B.  $\text{HSO}_3\text{F}$ ) gemäß (8)–(11) substituieren oder durch Lewis-Säuren abstrahieren lassen.



Auch mit einem Überschuß dieser Reagentien wird nur ein  $\text{Cl}^-$  ausgetauscht. Bei der Umsetzung von **9** mit Chlor-Lewis-Säuren bilden sich, unabhängig von der gewählten Stöchiometrie, die angegebenen Salze **9c** und **d**.

Der Ersatz des  $\text{Cl}^-$  in **9** durch die weniger nucleophilen Anionen in **9a–d** führt zu keiner starken Änderung der Bindungsverhältnisse des  $\text{CN}_2\text{S}_2$ -Gerüsts. In den IR-Spektren der Salze **9, 9a–d** (s. Tab. 1) tritt nur eine geringe Verschiebung der Banden im Bereich der Ring- und C–Cl-Schwingungen nach höheren Wellenzahlen ein, wenn das  $\text{Cl}^-$  durch die Hexachloro-, Fluorosulfat- und Hexafluoroarsenat-Anionen ersetzt wird.

In den Hexahalogeno-Anionen  $\text{AX}_6^-$  sollte nur die  $\nu_3(\text{F}_{1u})$ -Bande IR-aktiv sein. Im Bereich der A–X-Valenzschwingungen werden jedoch mehrere Banden gefunden (s. Tab. 1). Dies weist eindeutig darauf hin, daß eine Verzerrung der oktaedrischen Anionen vorliegt, die wahrscheinlich durch Wechselwirkung zwischen Anion und Kation hervorgerufen wird. Über die Art der Wechselwirkungen (Ein- oder Zweizähnigkeit von  $\text{AX}_6^-$  gegenüber dem Dithiadiazolium-Kation) lassen die IR-Spektren Interpretationen zu. Bei Einzähnigkeit der  $\text{AX}_6^-$ -Anionen (Verknüpfung von  $\text{ClCN}_2\text{S}_2^+$  mit  $\text{AX}_6^-$  über ein  $\text{X}^-$ , symmetrische Anordnung des verbrückenden  $\text{X}^-$  zu den beiden Ring-Atomen) wird die Symmetrie nach  $C_{4v}$  erniedrigt; die bei  $O_h$ -Symmetrie IR-verbotene  $\nu_1(\text{A}_1)$ -Bande wird IR-aktiv,  $\nu_3(\text{F}_{1u})$  spaltet auf ( $\text{E}, \text{A}_1$ ). Für einen solchen Fall erwartet man z. B. für das Hexafluoroarsenat im Bereich um  $700 \text{ cm}^{-1}$  die drei beobachteten Banden.

Die hier abgeleiteten Vorstellungen wurden zwar durch die Röntgenstrukturuntersuchungen an **9a** qualitativ bestätigt (Anordnung von Anion und Kation zueinander), aus den durch die Strukturbestimmung ermittelten As–F-Bindungslängen läßt sich die aus den IR-Spektren interpretierte Symmetrie jedoch nicht ableiten.

Tab. 1. IR-Daten der 4-Chlor-dithiadiazolium-Salze **9a–d** und des Dibromids **13** (Nujol- bzw. Kel-F-Verreibungen,  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\text{Cl}^-$ <u>9</u>	$\text{SnCl}_6^{2-}$ <u>9d</u>	$\text{SbCl}_6^-$ <u>9c</u>	$\text{SO}_3\text{F}^-$ <u>9b</u>	$\text{AsF}_6^-$ <u>9a</u>	$\text{BrCN}_2\text{S}_2^+\text{Br}^-$ <u>13</u>
	1330 s	1322 s	1327 s	1337 m	1340 s	1288 s
	1293 vs	1297 vs	1300 vs	1300 vs	1302 s	1258 vs
	1225 w	1208 m	1209 w		1215 w	1237 m
	877 s	900 s	905 s	904 m	910 s	861 s
	832 s	838 s	847 m	846 m	846 s	832 vs
	668 m	660 m	660 m	665 m	667 vs	640 w
	538 m	548 m	550 m	533 w	558 s	531 m
	441 w	440 w		438 w	439 m	
Weitere	543 w, sh	1264 w, sh	1265 w, sh	1248 vs	1810 w	
Banden:	525 w, sh	433 w, sh	1003 w	1073 s	1743 w	
	439 w, sh	330	350	767 m	$\nu(\text{SO}_3\text{F}^-)$ 1080 w	
		305 } $\nu(\text{SnCl})$	340 } $\nu(\text{SbCl})$	580 m	1002 m	
		285 }	280 }	560 w		
					711 vs	
					698 vs	
					679 vs	
					569 s	
					400 s	
					394 s	

Die Lage der Valenzschwingungen für das  $\text{FSO}_3^-$ -Anion in **9b** zeigt, daß dessen Fluorosulfatgruppe ionisch gebunden ist<sup>7)</sup>. Hinweise über die Art der Wechselwirkung zwischen Anion und Kation sind aus den IR-Spektren nicht zu entnehmen.

### c) Struktur von 4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium-hexafluoroarsenat (**9a**)

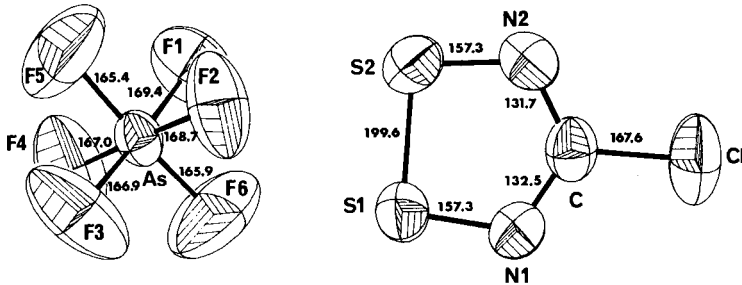
Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 593.9$  (2),  $b = 1288.9$  (4),  $c = 1202.9$  (4) pm,  $\beta = 102.15$  (4)°,  $V = 0.90017$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$  Formeleinheiten/Elementarzelle. In Tab. 2 sind die Atomkoordinaten zusammengefaßt, in Tab. 3 Bindungslängen und Bindungswinkel. Abb. 1 zeigt die Dimensionen und thermalen Ellipsoide des Anions und Kations.

Der Ring des Kations ist planar (maximale Abweichung der Atome 0.3 pm) und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie; das Cl-Atom weicht um 1.2 pm von der Ringebene ab. Das  $\text{AsF}_6^-$ -Anion tritt über das F(2)-Atom mit dem Kation in Wechselwirkung, die Schwefelatome des Ringes und F(2) bilden ein nicht ganz gleichschenkliges Dreieck [ $\text{S}(2) \cdots \text{F}(2)$  270.7(5),  $\text{S}(1) \cdots \text{F}(2)$  289.1 (5) pm]. F(2) liegt um 8 pm außerhalb der Kationenebene. Die SF-Abstände sind deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (320 pm). Ähnliche Beziehungen findet man in weiteren Ringen mit benachbarten S-Atomen (z. B. in **3e**<sup>4)</sup> oder  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ <sup>8)</sup>), zwei Ring-S-Atome und das  $\text{Cl}^-$ -Anion bilden hier eine symmetrische dreieckige Anordnung. Bei diesen Verbindungen wurden sehr

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **9a**\*

	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cl	7489(3)	5720(2)	8828(2)	100(1)	84(1)	113(2)	-27(1)	-27(1)	-10(1)
As	8272(1)	2890(1)	4262(1)	60(1)	56(1)	53(1)	-7(1)	0(1)	6(1)
S(1)	4148(3)	3819(1)	6371(1)	61(1)	75(1)	64(1)	-12(1)	6(1)	-1(1)
S(2)	1884(3)	4084(2)	7351(1)	58(1)	103(1)	77(1)	-5(1)	16(1)	-11(1)
N(1)	6104(7)	4511(4)	7094(4)	52(3)	77(3)	71(3)	-5(3)	9(2)	1(2)
N(2)	3507(9)	4807(4)	8223(4)	76(3)	91(4)	65(3)	-14(3)	18(3)	0(3)
C	5553(10)	4959(4)	7992(5)	60(3)	59(3)	63(3)	-2(3)	-5(3)	5(3)
F(1)	6924(10)	3986(3)	4549(4)	181(5)	84(3)	157(5)	-3(3)	45(4)	46(3)
F(2)	9684(10)	2860(3)	5634(4)	187(5)	95(3)	77(3)	0(2)	-35(3)	-14(3)
F(3)	9510(11)	1773(4)	4022(4)	224(6)	137(5)	119(4)	-22(3)	22(4)	101(5)
F(4)	6937(12)	2938(4)	2895(4)	243(7)	138(5)	86(3)	-5(3)	-57(4)	21(4)
F(5)	6198(10)	2177(4)	4598(7)	130(4)	133(5)	271(8)	14(5)	61(5)	-54(4)
F(6)	10303(10)	3662(7)	3968(6)	140(5)	256(8)	194(6)	55(6)	52(4)	-78(5)

\* Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $2\pi^2(h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$ .

Abb. 1. Struktur von **9a** mit Bindungslängen und 50% WahrscheinlichkeitsellipsoidenTab. 3. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **9a**

Cl-C	167.6(6)	As-F(1)	169.4(5)
As-F(2)	168.7(4)	As-F(3)	166.9(6)
As-F(4)	167.0(5)	As-F(5)	165.4(4)
As-F(6)	165.9(4)	S(1)-S(2)	199.6(2)
S(1)-N(1)	157.3(5)	S(2)-N(2)	157.3(5)
N(1)-C	132.5(8)	N(2)-C	131.7(8)
F(1)-As-F(2)	88.8(2)	F(1)-As-F(3)	176.8(3)
F(2)-As-F(3)	90.2(2)	F(1)-As-F(4)	91.3(3)
F(2)-As-F(4)	178.4(3)	F(3)-As-F(4)	89.8(3)
F(1)-As-F(5)	90.3(3)	F(2)-As-F(5)	89.5(3)
F(3)-As-F(5)	86.6(3)	F(4)-As-F(5)	92.2(3)
F(1)-As-F(6)	86.5(3)	F(2)-As-F(6)	89.4(3)
F(3)-As-F(6)	96.5(4)	F(4)-As-F(6)	89.0(3)
F(5)-As-F(6)	176.7(4)	S(2)-S(1)-N(1)	95.0(2)
S(1)-S(2)-N(2)	95.8(2)	S(1)-N(1)-C	114.6(4)
S(2)-N(2)-C	114.2(4)	S(1)-C-N(1)	119.2(5)
Cl-C-N(2)	120.5(5)	N(1)-C-N(2)	120.3(5)

kurze SCl-Abstände gefunden (für **3c** 286.3 pm, nach *Pauling*<sup>9)</sup> wurde als Summe der van der Waals-Radien 360 pm berechnet), ein Anzeichen für kovalente Wechselwirkungen. Ob sich aus den geringeren Abstandsverkürzungen (verglichen mit den van der Waals-Radien) im Falle des AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salzes geringere Wechselwirkungen (verglichen mit **3c**) ableiten lassen, ist fraglich. Die kürzesten Bindungen tätigt das As zu F(5) (165.4(4) pm) und F(6) (165.9(4) pm), die zu keinem anderen nichtgebundenen Atom in Wechselwirkung treten.

Die 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Kationen lassen sich als aromatische 6 $\pi$ -Systeme beschreiben<sup>4)</sup>. Für diese Auffassung sprechen die Symmetrie des Rings und die intraannularen Bindungslängen. Die beiden CN-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenze gleich, der mittlere Abstand liegt mit 132 pm in den für 1,3,5-Triazane gefundenen Bereichen<sup>6,10)</sup>. Die SN-Abstände entsprechen etwa denen, die für **3c**<sup>4)</sup> gefunden wurden, der SS-Abstand dagegen ist mit 199.6(2) pm deutlich kürzer als in **3c** (200.9(6) pm), ein Hinweis auf stärkere Mehrfachbindungsanteile. Die Unterschiede zwischen **3c** und **9a** können sowohl auf die unterschiedlichen Ringsubstituenten als auch auf das geänderte Anion zurückzuführen sein.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin Elmer 325 bzw. 180 (Festsubstanzen als Nujol/Kel-F-Verreibungen). – <sup>19</sup>F-NMR: Bruker 60 E (CFCl<sub>3</sub> int. Standard und Solvens). – Massenspektren Varian MAT CH5 (EI, 70 eV). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Für **1a** wurde der extrapolierte Sdp. (1.01325 bar),  $\Delta H_v$  und  $\Delta S_v$  aus der Dampfdruckgleichung (ermittelt aus 8 Meßpunkten, Korrelationskoeff. < -0.999) rechnerisch bestimmt. – Die Ausgangsverbindungen **8**<sup>11)</sup>, SCl<sub>2</sub><sup>12)</sup> (verwendet wird das rohe, unstabilisierte Gemisch), **12**<sup>13)</sup> und AgAsF<sub>6</sub><sup>14)</sup> (aus flüssigem SO<sub>2</sub> umkristallisiert) wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

**A. Umsetzung von 8 mit SCl<sub>2</sub>**: 20.1 g (183 mmol) **8** und 22.5 g (219 mmol) SCl<sub>2</sub> werden in einer Steckfalle 20 h bei 40 °C gerührt. Danach entfernt man die leichter flüchtigen Produkte unter Erwärmen bis auf +50 °C im Ölpumpenvakuum, den Rückstand befreit man unter gleichen Bedingungen in einer Molekulardestillationsapparatur von schwerflüchtigen Ölen. Die flüssigen Fraktionen werden vereinigt, die Destillation über eine 30-cm-Vigreuxkolonne bei 30 Torr ergab 1.8 g **10** (3.5%), daneben fallen weitere Fraktionen an, die vermutlich *N*-(Dichlorsulfanylidene)-*N'*-(difluorsulfanylidene)-1,1-difluormethandiamin (**11**) enthalten [<sup>19</sup>F-NMR:  $\delta(\text{SF}_2) = 54.3$  (t),  $\delta(\text{CF}_2) = -46.9$  (t),  $J(\text{F-F}) 14.5$  Hz].

Das feste Reaktionsprodukt **9** wird bei 85 °C im Ölpumpenvakuum sublimiert oder besser aus flüssigem SO<sub>2</sub> umkristallisiert, Ausb. 16.0 g (50%).

**B. Umsetzung von 12 mit SCl<sub>2</sub>**: In einem Rundkolben, versehen mit Tropftrichter (ohne Druckausgleich!) und Rückflußkühler (-55 °C), wird bei 50 °C Ölbadtemperatur unter Rühren die Lösung von 8.8 g (47 mmol) **12** in 15 ml CCl<sub>4</sub> innerhalb von 30 min zu 45 g (440 mmol) SCl<sub>2</sub> in 40 ml CCl<sub>4</sub> getropft. Nach 20 h bei 50 °C entfernt man unter schwachem Erwärmen alle flüchtigen Produkte. Das als Rückstand verbleibende **9** ist nur gering verunreinigt, Reinigung wie unter **A**, Ausbeute 6.7 g (81%).

*N,N'*-(Difluormethylen)bis(schwefeldichloridimid) (**10**): Goldgelbe Flüss., Sdp. 221.8 °C (extrapol.),  $\Delta H_v$  68.69 kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S_v$  138.8 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $\ln P/P_0 = -8262.1 T^{-1} + 16.694$ . – IR (Kap. Film): 2320 w, 1983 w, 1433 m, 1365 m, sh, 1300 vs, 1100 vs, 1031 vs, 918 w, 739 s, 648 s, 618 w, sh, 580 w, 555 w, 473 m, 420 s, 390 cm<sup>-1</sup> s. – MS (kalte Quelle, nur <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 166 (70% (M – NSCl<sub>2</sub>)<sup>+</sup>), 131 (53, CF<sub>2</sub>NSCl<sup>+</sup>), 123 (100, N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CF<sup>+</sup>). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta(\text{CF}_2) = -55.1$ .  
 CCl<sub>4</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (284.0) Ber. Cl 49.94 S 22.58 Gef. Cl 49.5 S 22.70

4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium-chlorid (**9**): Gelber Festkörper, Schmp. 211.5 °C, Zers.-P. 215 °C. – MS (nur <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 139 (81%, ClCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 93 (41, CINS<sup>+</sup>), 78 (100, NS<sub>2</sub><sup>+</sup>).

CCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (175.1) Ber. C 6.86 Cl 40.50 N 16.00 S 36.63  
 Gef. C 7.17 Cl 39.8 N 16.1 S 36.9

4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium-hexafluoroarsenat (**9a**): In einem druckfesten Glasgefäß werden zu 1.296 g (4.37 mmol) AgAsF<sub>6</sub> und 0.761 (4.35 mmol) **9** ca. 25 ml SO<sub>2</sub> kondensiert. Man läßt auftauen, rührt 15 min, filtriert von AgCl ab und bringt das Filtrat i. Vak. zur Trockne. Ausb. 1.37 g (96%), Zers.-P. 155 °C. Farbe zitronengelb.

CA<sub>6</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (328.5) Ber. Cl 10.79 F 34.70 S 19.52 Gef. Cl 10.9 F 34.7 S 19.6

4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium-fluorosulfat (**9b**): Unter Inertgasatmosphäre werden auf die eingefrorene Lösung von 2.0 g (20 mmol) HSO<sub>3</sub>F in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1.05 g (6.00 mmol) **9** gegeben. Man läßt auftauen, rührt 14 h bei Raumtemp. und zieht alles Flüchtige i. Hochvak. ab. Der feste Rückstand wird aus flüssigem SO<sub>2</sub> umkristallisiert. Ausb. 1.13 g (79%), Zers.-P. 96 °C, Farbe hellgelb.

CClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (238.7) Ber. Cl 14.85 Gef. Cl 15.2

4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium-hexachloroantimonat (**9c**): In einem druckfesten Glasgefäß werden zu 1.00 g (5.71 mmol) **9** 4.96 g (16.59 mmol) SbCl<sub>5</sub> und 30 ml SO<sub>2</sub> kondensiert. Das Gemisch wird 1.5 h bei –20 °C und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Dann zieht man die flüchtigen Produkte i. Vak. ab und kristallisiert den festen Rückstand aus flüssigem SO<sub>2</sub> um. Ausb. 2.44 g (90%). Die Substanz ist bei 120 °C i. Ölpumpenvak. sublimierbar. Zers.-P. 223 °C, Farbe hellgelb.

CCl<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sb (474.1) Ber. Cl 52.35 S 13.53 Gef. Cl 52.4 S 13.3

4-Chlor-1,2,3,5-dithiadiazolium-hexachlorostannat (**9d**): In einem druckfesten Glasgefäß werden zu 1.13 g (6.45 mmol) **9** 4.20 g (16.12 mmol) SnCl<sub>4</sub> und 30 ml SO<sub>2</sub> kondensiert. Das Gemisch wird 1.5 h bei –20 °C und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen, der Rückstand wird mit SO<sub>2</sub> gewaschen und erneut i. Vak. zur Trockne gebracht. Ausb. 1.87 g (95%). Die Substanz ist bei 120 °C i. Ölpumpenvak. sublimierbar. Zers.-P. 240 °C. Farbe beige.

C<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Sn (610.6) Ber. S 21.00 Gef. S 20.5

4-Brom-1,2,3,5-dithiadiazolium-bromid (**13**): Zu einer Lösung von 4.00 g (15.6 mmol) S<sub>8</sub> in 19.96 g (125 mmol) Br<sub>2</sub> werden 3.88 g (35.2 mmol) **8** kondensiert. Dann wird bei 45 °C 21 d kräftig gerührt. Die flüchtigen Substanzen werden bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. abgezogen, und der Rückstand wird ebenfalls i. Vak. bei 85 °C sublimiert. Ausb. 5.24 g (56%) ziegelrotes **13**, Zers.-P. 166 °C. – MS (70 eV, nur <sup>79</sup>Br): *m/e* = 183 (85%, BrCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 158 (19, Br<sub>2</sub><sup>+</sup>), 137 (29, BrSCN<sup>+</sup>), 104 (29, CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 80 (29), 79 (33, Br<sup>+</sup>), 78 (100, S<sub>2</sub>N<sup>+</sup>).

CB<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (263.8) Ber. Br 60.54 N 10.61 S 24.29 Gef. Br 60.3 N 10.5 S 24.1

Röntgenstrukturanalyse von **9a**\*): Von einem Einkristall der Größe 0.36 × 0.65 × 0.38 mm wurden auf einem STOE-Vierkreisdiffraktometer die Zellkonstanten bestimmt und aus 27 gut

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50231, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

zentrierten Reflexen zu  $a = 593.9(2)$ ,  $b = 1288.9(4)$ ,  $c = 1202.9(4)$  pm,  $\beta = 102.15(3)^\circ$ ,  $V = 0.90017 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ , verfeinert. Die Raumgruppe ist  $P2_1/c$ . Es wurden 1728 Reflexe im Bereich  $7 < 2\theta < 50^\circ$  mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) und Profil-Analyse<sup>15)</sup> gesammelt. Die Daten wurden durch Lorentz- und Polarisationskorrekturen zu Strukturfaktoren reduziert und anschließend einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen ( $\mu = 45.61 \text{ cm}^{-1}$ ). Dadurch sank der  $R$ -Wert zwischen symmetrieäquivalenten Reflexen von 0.0541 auf 0.0145. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop bis  $R = 0.043$  ( $R_w = \sum w^{1/2} |\Delta| / \sum w^{1/2} |F_o| = 0.051$ ,  $w = [\sigma^2(F) + 0.0001 F^2]^{-1}$ ) für 1316 unabhängige Reflexe mit  $F > 4 \sigma(F)$  verfeinert.

Die Rechnungen wurden mit Programmen von W. C. (Diffraktometersteuerprogramm) und G. M. S. (SHELXTL) durchgeführt.

- 1) G. G. Alange, A. J. Banister, B. Bell und P. W. Millen, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **13**, 143 (1977).
- 2) G. G. Alange, A. J. Banister, B. Bell und P. W. Millen, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1979**, 1192.
- 3) H. W. Roesky und T. Müller, Chem. Ber. **111**, 2960 (1978).
- 4) O. Andreasen, A. C. Hazell und R. G. Hazell, Acta Crystallogr., Sect. B **33**, 1109 (1977).
- 5) R. J. R. Bacon, R. S. Irvin, J. M. Pollock und A. D. E. Pullin, J. Chem. Soc. **1958**, 764.
- 6) B. Krebs, G. Henkel, H. U. Höfs, R. Mews, M. Noltemeyer, M. Schmidt und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans., Veröffentl. in Vorbereitung.
- 7) Vgl. z. B. P. A. Yeats, J. R. Sams und F. Aubke, Inorg. Chem. **11**, 2634 (1972).
- 8) B. E. Svenningsen und R. G. Hazell, zitiert in Lit.<sup>4)</sup>
- 9) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 476 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 10) P. J. Wheatley, Acta Crystallogr. **8**, 224 (1955).
- 11) W. Sundermeyer, Angew. Chem. **79**, 98 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 90 (1967); O. Glemser und U. Biermann, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 223 (1967).
- 12) F. Fehér in Handbuch der Präp. Anorg. Chemie, Bd. I, S. 380, G. Brauer Hrsg., F. Enke, Stuttgart 1975.
- 13) C. Birkhofer, A. Ritter und P. Richter, Tetrahedron Lett. **1962**, 195.
- 14) A. A. Woolf und H. J. Emeleus, J. Chem. Soc. **1949**, 2865.
- 15) W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).

[137/82]