

## Synthese, Struktur und einige Eigenschaften von 1,2,3-Benzodithiazolium-Salzen

Jan W. Bats<sup>a</sup>, Hartmut Fuess<sup>\*a</sup>, Karl L. Weber<sup>b</sup> und Herbert W. Roesky<sup>b</sup>

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt am Main<sup>a</sup>,  
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main 11, und  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>b</sup>,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

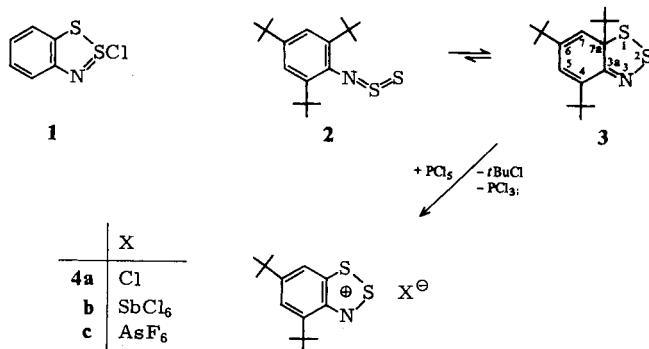
Eingegangen am 20. September 1982

4,6,7a-Tri-*tert*-butyl-7aH-1,2,3-benzodithiazol (**3**) reagiert mit Phosphorpentachlorid unter *tert*-Butylchloridabspaltung zum Benzodithiazoliumchlorid **4a**. Das Chlorid **4a** läßt sich mit  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{AgAsF}_6$  in das Hexachloroantimonat **4b** und Hexafluoroarsenat **4c** überführen. Die Konstitution **4b** wird durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. **4b** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1243.9(2)$ ,  $b = 1525.6(2)$ ,  $c = 1255.7(2)$  pm,  $\beta = 102.86(1)^\circ$  und  $V = 2323(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Die Struktur besteht aus isolierten  $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NS}_2]^+$ -Kationen und  $[\text{SbCl}_6]^-$ -Anionen. Das Kation ist innerhalb der Meßgenauigkeit planar gebaut.

### Synthesis, Structure, and Some Properties of 1,2,3-Benzodithiazolium Salts

4,6,7a-Tri-*tert*-butyl-7aH-1,2,3-benzodithiazole (**3**) reacts with phosphorus pentachloride with elimination of *tert* butyl chloride to form benzodithiazolium chloride **4a**. The chloride **4a** reacts with  $\text{SbCl}_5$  and  $\text{AgAsF}_6$  to yield the hexachloroantimonate **4b** and the hexafluoroarsenate **4c**, respectively. The structure **4b** was established by an X-ray analysis. **4b** crystallizes in the space group  $P2_1/c$  with  $a = 1243.9(2)$ ,  $b = 1525.6(2)$ ,  $c = 1255.7(2)$  pm,  $\beta = 102.86(1)^\circ$  and  $V = 2323(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. The structure consists of isolated  $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NS}_2]^+$  cations and  $[\text{SbCl}_6]^-$  anions. The cation is planar within experimental accuracy.

In einem deutschen Patent aus dem Jahre 1914, das 1922 publiziert wurde, berichtete Richard Herz<sup>1)</sup> über die Reaktion von Anilinhydrochlorid mit Dischwefeldichlorid, die zu Benzodithiazoliumchlorid **1** führt.



Voraussetzung für diese Reaktion ist, daß die aromatischen Amine eine freie *ortho*-Position haben. Die übrigen drei Positionen des Ringes können entweder mit Alkoxy-, Dialkylamino-, Diarylaminogruppen oder Halogen ganz oder teilweise substituiert sein<sup>2)</sup>.

Aus einem japanischen Arbeitskreis<sup>3)</sup> war bekannt, daß das *N*-Thiosulfinylamin **2** in einer Gleichgewichtsreaktion zu 4,6,7a-Tri-*tert*-butyl-7a*H*-1,2,3-benzodithiazol (**3**) cyclisieren kann.

Dieser Befund widerspricht den Erfahrungen mit sterisch gehinderten Systemen. Im Rahmen unserer Untersuchungen an  $R_2N-N=S^4$ -Verbindungen fanden wir, daß man Thionitrosamine mit Übergangsmetallen abfangen und in Form dieser Komplexe isolieren und charakterisieren kann. Im Gegensatz dazu konnten von uns bei der Reaktion von **3** mit  $Cr(CO)_3$ /THF keine Metallkomplexe isoliert werden. Wir erhielten jetzt durch Umsetzung von **3** mit Phosphorpentachlorid unter Abspaltung von *tert*-Butylchlorid das Benzodithiazoliumchlorid **4a**.

Die Reaktion von **3** mit  $PCl_5$  verläuft komplexer als oben nach der Gleichung angegeben. *tert*-Butylchlorid wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen, während 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin-hydrochlorid als Nebenprodukt isoliert werden konnte. Daß das Chloratom in **4a** anionische Eigenschaften hat, zeigen die Reaktionen mit  $SbCl_5$  und  $AgAsF_6$ , die zum Hexachloroantimonat **4b** und unter  $AgCl$ -Bildung zum Hexafluoroarsenat **4c** führen.

**4a**–**4c** sind hydrolyseempfindlich, **4a** und **4b** sind an der Luft kurze Zeit handhabbar, während **4c** sofort zersetzt wird. Die Verbindungen färben sich beim Aufheizen dunkel, so daß am Schmelzpunkt bereits eine schwarze Masse vorliegt. **4a** ist ein gelbes Pulver, das jedoch in Methylenchlorid oder Chloroform eine orangefarbene Lösung ergibt. **4b** und **4c** bilden rote Kristalle. Die Schwingungsspektren von **4a**–**4c** sind sehr ähnlich, im experimentellen Teil werden lediglich einige charakteristische Bandenlagen angegeben. Man findet für **4a** im Bereich um  $500\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu **4b** oder **4c** keine zusätzliche Bande, die man einer kovalenten S–Cl-Schwingung zuordnen könnte.

In den Massenspektren wird für **4a**–**4c** bei  $266\text{ m/e}$  stets das Kation als größtes Ion mit der relativen Intensität 100% gefunden. Um die Bindungsverhältnisse in **4** aufzuklären, wurde von **4b** eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt.

### Röntgenstrukturanalyse von **4b**\*)

Ein roter, transparenter Kristall mit den ungefähren Abmessungen  $0.13 \times 0.18 \times 0.20\text{ mm}$  wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und für die Messungen benutzt. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkleinrichtungen von 25 gut zentrierten Reflexen eines Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometers verfeinert. Sie betragen  $a = 1243.9(2)$ ,  $b = 1525.6(2)$ ,  $c = 1255.7(2)\text{ pm}$ ,  $\beta = 102.86(1)^\circ$  und  $V = 2323(1) \cdot 10^6\text{ pm}^3$ . Die systematischen Auslöschungen ergaben die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten und die berechnete Dichte beträgt  $1.718\text{ g/cm}^3$ . Die Intensitätsmessung erfolgte mit  $\omega$ -Scan in einem Quadranten bis  $2\Theta = 40^\circ$  mit  $Mo-K_\alpha$ -Strahlung und Graphit-Monochromator. Die Gesamtzahl der Reflexe betrug 2531, von denen 2152 symmetrieunabhängig waren.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52066, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Drei Standard-Reflexe, die nach jeweils 4500 Sekunden gemessen wurden, zeigten einen kontinuierlichen Intensitätsabfall von 45%, der auf die Röntgenröhre zurückzuführen war. Die Daten wurden den Standardintensitäten entsprechend renormalisiert. Eine empirische Absorptionskorrektur, die auf Psi-Scans zweier Reflexe basierte, zeigte eine Winkelabhängigkeit der Transmission von weniger als 3%.

Die Strukturbestimmung erfolgte durch Schweratom- und Fouriertechniken, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Eine Differenzsynthese ergab die Position der H-Atome des Rings und der Methylgruppen C(12), C(13) und C(14). Diese Methylgruppen zeigen eine gestaffelte Anordnung. Die H-Atome der anderen *tert*-Butylgruppe konnten nicht lokalisiert werden, was auf die hohe thermische Bewegung dieser Gruppe zurückzuführen ist. Die Positionen dieser Atome wurden unter der Annahme einer gestaffelten Anordnung berechnet. Alle H-Atome wurden in die Strukturfaktorrechnungen einbezogen, aber lediglich die des Rings H(3) und H(5) wurden verfeinert.

Die Extinktion erwies sich als vernachlässigbar. Die Verfeinerung lieferte  $R(F) = 0.046$  und  $R_w(F) = 0.038$ . Eine abschließende Differenzsynthese zeigte einen Peak von  $0.58 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$  in der Nähe von C(10), aber keine weiteren Maxima. Atomare Formfaktoren und Werte für die anomale Dispersion wurden den Internationalen Tabellen entnommen<sup>5)</sup>. Alle Rechnungen wurden mit dem SDP-Programm-System<sup>6)</sup> auf einem PDP 11/34-Rechner durchgeführt. Die Atomlagen und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1 gegeben.

Tab. 1. Parameter der Atomlagen und Temperaturfaktoren

Atom	x	y	z	U(1,1,1)	U(2,2,1)	U(3,3,1)	U(1,2,1)	U(1,3,1)	U(2,3,1)
Sb	0.20704 (4)	0.40814 (3)	0.19089 (4)	0.0527 (3)	0.0344 (2)	0.0458 (2)	-0.0032 (3)	0.0076 (2)	-0.0022 (3)
C1 (1)	0.2374 (2)	0.3062 (1)	0.0595 (2)	0.095 (2)	0.074 (1)	0.095 (1)	-0.004 (1)	0.039 (1)	-0.034 (1)
C1 (2)	0.1638 (2)	0.5086 (1)	0.3188 (2)	0.105 (2)	0.055 (1)	0.072 (1)	-0.015 (1)	0.031 (1)	-0.023 (1)
C1 (3)	0.1638 (3)	0.5150 (2)	0.0553 (2)	0.186 (2)	0.082 (2)	0.080 (1)	0.036 (2)	0.047 (2)	0.039 (1)
C1 (4)	0.2496 (2)	0.3032 (2)	0.3299 (2)	0.128 (2)	0.069 (1)	0.080 (2)	0.019 (2)	0.001 (1)	0.026 (1)
C1 (5)	0.0217 (2)	0.7598 (2)	0.1540 (2)	0.059 (1)	0.108 (2)	0.070 (1)	-0.020 (1)	0.009 (1)	-0.024 (1)
C1 (6)	0.3913 (2)	0.4530 (2)	0.2285 (2)	0.068 (2)	0.134 (2)	0.165 (2)	-0.038 (2)	0.032 (2)	-0.049 (2)
S (1)	0.0507 (2)	0.7805 (1)	0.6173 (2)	0.072 (1)	0.045 (1)	0.076 (1)	0.012 (1)	-0.017 (1)	0.010 (1)
S (2)	-0.0008 (2)	0.6709 (1)	0.5332 (2)	0.083 (2)	0.058 (1)	0.073 (1)	0.006 (1)	-0.026 (1)	0.005 (1)
N	0.0784 (5)	0.6023 (4)	0.5959 (4)	0.063 (4)	0.046 (4)	0.053 (4)	0.005 (3)	-0.004 (3)	0.008 (3)
C (1)	0.1566 (5)	0.6316 (4)	0.6803 (5)	0.036 (4)	0.044 (4)	0.003 (4)	0.003 (4)	0.008 (3)	0.008 (3)
C (2)	0.1538 (6)	0.7239 (4)	0.7015 (5)	0.045 (4)	0.039 (4)	0.042 (4)	-0.001 (4)	0.007 (3)	0.004 (4)
C (3)	0.2344 (6)	0.7516 (4)	0.7818 (6)	0.061 (5)	0.027 (4)	0.066 (5)	0.006 (4)	0.006 (4)	0.009 (4)
C (4)	0.3077 (5)	0.7109 (4)	0.8493 (5)	0.046 (4)	0.033 (4)	0.049 (4)	-0.002 (4)	0.015 (3)	-0.001 (3)
C (5)	0.3089 (5)	0.6207 (4)	0.8275 (5)	0.034 (4)	0.053 (4)	0.042 (4)	0.008 (4)	-0.005 (3)	0.004 (4)
C (6)	0.2378 (5)	0.5772 (4)	0.7474 (5)	0.042 (4)	0.039 (4)	0.044 (4)	0.005 (4)	0.012 (3)	0.011 (3)
C (7)	0.3936 (6)	0.7514 (5)	0.9424 (6)	0.052 (5)	0.046 (4)	0.063 (5)	0.004 (4)	-0.006 (4)	-0.005 (4)
C (8)	0.4702 (9)	0.8059 (9)	0.8942 (10)	0.160 (9)	0.25 (1)	0.127 (9)	-0.153 (7)	-0.021 (8)	0.019 (9)
C (9)	0.3418 (10)	0.8104 (8)	1.0095 (8)	0.145 (9)	0.26 (1)	0.131 (7)	0.105 (8)	-0.046 (7)	-0.149 (6)
C (10)	0.4629 (10)	0.6866 (6)	1.0141 (9)	0.17 (1)	0.080 (7)	0.139 (8)	0.007 (7)	-0.101 (7)	-0.017 (7)
C (11)	0.2441 (6)	0.4785 (4)	0.7252 (5)	0.052 (4)	0.024 (4)	0.058 (4)	0.001 (4)	0.006 (4)	0.007 (3)
C (12)	0.2679 (7)	0.4635 (5)	0.6127 (6)	0.108 (6)	0.048 (5)	0.056 (5)	0.009 (5)	0.027 (4)	-0.008 (4)
C (13)	0.1359 (6)	0.4344 (4)	0.7368 (6)	0.065 (5)	0.039 (4)	0.076 (5)	0.008 (4)	0.009 (4)	0.007 (4)
C (14)	0.3368 (6)	0.4380 (5)	0.8115 (7)	0.050 (5)	0.040 (4)	0.091 (6)	0.010 (4)	-0.001 (5)	0.001 (4)
Atom	x	y	z	B	Atom	x	y	z	B
H (3)	0.224 (5)	0.817 (4)	0.792 (4)	4.5	H (132)	0.133	0.445	0.805	6.5
H (5)	0.363 (5)	0.586 (4)	0.868 (4)	4.5	H (133)	0.133	0.359	0.711	6.5
H (121)	0.332	0.516	0.366	7.0	H (141)	0.332	0.389	0.779	6.5
H (122)	0.266	0.402	0.576	7.0	H (142)	0.432	0.445	0.820	6.5
H (123)	0.182	0.473	0.551	7.0	H (143)	0.332	0.443	0.896	6.5
H (131)	0.066	0.471	0.678	6.5					

## Beschreibung der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse ergab für **4b** das erwartete bicyclische Ringsystem. Abb. 1 zeigt das Kation in perspektivischer Darstellung. Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt. Die Struktur ist aus isolierten  $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NS}_2]^+$ -Kationen und  $[\text{SbCl}_6]^-$ -Anionen aufgebaut. Die  $\text{SbCl}_6^-$ -Gruppen bilden schwach deformierte Oktaeder. Der mittlere Sb-Cl-Abstand beträgt 235.0 pm (ohne Librationskorrektur) und 238.0 pm unter Einschluß einer Librationskorrektur. Die Deformation der  $\text{SbCl}_6^-$ -Oktaeder wird durch Cl-Sb-Cl-Winkel, die zwischen  $88.61(7)^\circ$  und  $91.96(9)^\circ$  variieren, ausgedrückt. Diese Werte stimmen gut mit denen anderer Hexachloroanti-

monat(V)-Komplexe überein<sup>7,8)</sup>. Das Benzodithiazol-Gerüst ist im Rahmen der experimentellen Genauigkeit planar (Tab. 4). Die Abstände innerhalb dieser Gruppe sind kürzer als Einfachbindungen, deuten also auf Konjugation im Ringsystem hin. Die C-C-Abstände in der *tert*-Butylgruppe, die C(7) enthält, erscheinen durch die starken Oszillationen dieser Gruppe zu kurz.

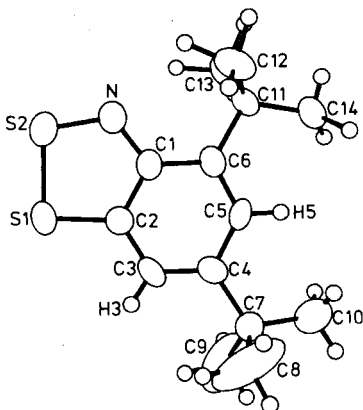


Abb. 1. Numerierung der Atome in **4b**

Tab. 2. Bindungsabstände (pm)

S(1) - S(2)	202.2(3)	C(4) - C(7)	152.8(8)
S(1) - C(2)	170.4(6)	C(7) - C(8)	149.1(12)
S(2) - N	157.1(5)	C(7) - C(9)	147.5(10)
N - C(1)	134.6(7)	C(7) - C(10)	147.8(10)
C(1) - C(2)	143.5(8)	C(6) - C(11)	153.7(8)
C(2) - C(3)	136.2(9)	C(11) - C(12)	152.3(9)
C(3) - C(4)	136.7(9)	C(11) - C(13)	154.1(9)
C(4) - C(5)	140.4(8)	C(11) - C(14)	152.6(9)
C(5) - C(6)	135.5(8)	C(3) - H(3)	86(6)
C(1) - C(6)	142.8(8)	C(5) - H(5)	91(6)

Tab. 3. Bindungswinkel (°)

C(2) - S(1) - S(2)	92.0(3)	C(5) - C(6) - C(11)	124.3(6)
S(1) - S(2) - N	99.7(2)	C(1) - C(6) - C(11)	121.3(6)
S(2) - N - C(1)	117.5(5)	C(4) - C(7) - C(8)	108.4(7)
N - C(1) - C(2)	115.4(6)	C(4) - C(7) - C(9)	111.3(7)
N - C(1) - C(6)	124.4(6)	C(4) - C(7) - C(10)	114.2(6)
C(2) - C(1) - C(6)	120.2(6)	C(8) - C(7) - C(9)	107.0(9)
S(1) - C(2) - C(1)	115.4(5)	C(8) - C(7) - C(10)	106.3(9)
S(1) - C(2) - C(3)	123.5(5)	C(9) - C(7) - C(10)	109.3(8)
C(1) - C(2) - C(3)	121.1(6)	C(6) - C(11) - C(12)	110.1(5)
C(2) - C(3) - C(4)	119.6(6)	C(6) - C(11) - C(13)	109.3(5)
C(3) - C(4) - C(5)	118.5(6)	C(6) - C(11) - C(14)	109.2(5)
C(3) - C(4) - C(7)	120.9(6)	C(12) - C(11) - C(13)	112.1(6)
C(5) - C(4) - C(7)	120.6(6)	C(12) - C(11) - C(14)	109.0(6)
C(4) - C(5) - C(6)	126.2(6)	C(13) - C(11) - C(14)	107.0(5)
C(5) - C(6) - C(1)	114.4(6)		

Tab. 4. Positionsabweichungen (in pm) von der besten Ebene

S(1)	0.1(2)	C(4)	-0.6(7)
S(2)	-0.4(2)	C(5)	-1.2(6)
N	1.6(6)	C(6)	-1.5(6)
C(1)	1.0(7)	C(7)	0.4(8)
C(2)	1.1(7)	C(11)	1.0(7)
C(3)	0.2(7)		
C(8)	134.2(12) <sup>+</sup>	C(12)	129.5(8) <sup>+</sup>
C(9)	-99.3(11) <sup>+</sup>	C(13)	-124.4(8) <sup>+</sup>
C(10)	-20.5(12) <sup>+</sup>	C(14)	-5.9(8) <sup>+</sup>

<sup>+</sup>Die Methyl-Gruppen wurden nicht benutzt in der Berechnung der Ebenen.

Die Packung der Moleküle im Kristall zeigt eine Reihe von Kontaktabständen, die geringer sind als die Summe der van der Waals-Radien der entsprechenden Atome. So findet man einen Cl(1) ... Cl(4)-Abstand von 336.4(3) pm zwischen zwei benachbarten SbCl<sub>5</sub>-Gruppen und drei S ... Cl-Abstände von 351.5(3) bis 357.8(3) pm zwischen Kationen und Anionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt. - <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Bruker 60E mit TMS als internem Standard. - <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum: CFCl<sub>3</sub> als interner Standard. - IR-Spektrum: Perkin-Elmer 180. - Massenspektrum: Varian CH5. - Elementaranalysen: Fa. Beller, Mikroanalytisches Labor, Göttingen.

3<sup>3</sup>) wurde nach Literaturangaben dargestellt.

**4,6-Di-tert-butyl-1,2,3-benzodithiazolium-chlorid (4a):** Zu 1.3 g (6.7 mmol)  $\text{PCl}_5$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei 0°C langsam 2.0 g (6.7 mmol) **3** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach 12stdg. Rühren bei 20°C wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, wobei 2,4,6-Tri-tert-butylanilin-hydrochlorid zurückbleibt. Nach dem Filtrieren fällt durch Zugabe von 80 ml Benzol **4a** als gelbes Pulver aus. Diese Umfällung wird dreimal wiederholt. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Toluol (1:1) liefert 1.3 g (64%) feine Kristalle mit Schmp. 241°C (Zers.). – IR (Nujol bzw.  $\text{CCl}_4$ ): 819 (st), 1130 (st), 1331 (st), 1366 (st), 1590  $\text{cm}^{-1}$  (st). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.53$  (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.68 (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.38 (m; 1H, Aromaten-H), 8.01 (m; 1H, Aromaten-H). – MS (70 eV, 150°C):  $m/e = 266$  (100%, M<sup>+</sup> – Cl), 251 [88%, M – (ClCH<sub>3</sub>)].

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNS}_2$  (301.5) Ber. C 55.72 H 6.63 Cl 11.77 S 21.22  
Gef. C 56.1 H 7.0 Cl 12.4 S 20.9

**4,6-Di-tert-butyl-1,2,3-benzodithiazolium-hexachloroantimonat (4b):** Zu 0.24 g (0.8 mmol) **4a** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei 0°C 0.24 g (0.8 mmol)  $\text{SbCl}_5$  in ebenfalls 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach 2stdg. Rühren bei 20°C wird i. Vak. eingeeengt. Das orangefarbene Pulver ist analysenrein. Kristallisiert erhält man **4b** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:1). Schmp. 206°C (Zers.), Ausb. 0.44 g (92%). – IR (Nujol bzw.  $\text{CCl}_4$ ): 337 (sst, Sb–Cl), 811 (st), 1132 (st), 1330 (st), 1370 (st), 1590  $\text{cm}^{-1}$  (st). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.56$  (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.72 (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.2 (m; 1H, Aromaten-H), 8.7 (m; 1H, Aromaten-H). – MS (70 eV, 250°C):  $m/e = 266$  (100%, M<sup>+</sup> –  $\text{SbCl}_6$ ), 251 [88%, M – ( $\text{SbCl}_6$ , CH<sub>3</sub>)], 227 (22%,  $\text{SbCl}_5$ ), 192 (62%,  $\text{SbCl}_4$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NS}_2\text{Sb}$  (600.7) Ber. C 27.96 H 3.32 Cl 35.45 Gef. C 28.1 H 3.3 Cl 35.2

**4,6-Di-tert-butyl-1,2,3-benzodithiazolium-hexafluoroarsenat (4c):** In einer Druckapparatur werden zu 0.6 g (2 mmol) **4a** und 0.59 g (2 mmol)  $\text{AgAsF}_6$  etwa 20 ml  $\text{SO}_2$  kondensiert. Nach 2stdg. Rühren bei 20°C wird von ausgefallenem Silberchlorid dekantiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der orangefarbene, schaumige Rückstand insgesamt dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (2:1) versetzt, bei –30°C aufbewahrt und von entstandenem braunem Niederschlag abfiltriert. Nach erneutem Einengen i. Vak. fällt **4c** analysenrein an. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:1) werden 0.7 g (77%) rotorangefarbene Kristalle erhalten. Schmp. 174°C (Zers.). – IR (Nujol bzw.  $\text{CCl}_4$ ): 390 (st, As–F), 700 (sst, As–F), 812 (st), 1130 (st), 1331 (st), 1368 (st), 1591  $\text{cm}^{-1}$  (st). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.57$  (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.73 (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.2 (d,  $J = 2$  Hz; 1H, Aromaten-H), 8.7 (d,  $J = 2$  Hz; 1H, Aromaten-H). – <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -63.3$  (breit). – MS (70 eV, 250°C):  $m/e = 266$  (100%, M<sup>+</sup> –  $\text{AsF}_6$ ), 251 [80%, M – ( $\text{AsF}_6\text{CH}_3$ )], 132 (53%,  $\text{AsF}_5$ ), 113 (61%,  $\text{AsF}_4$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{AsF}_6\text{NS}_2$  (454.4) Ber. C 36.97 H 4.40 F 24.97 Gef. C 35.7 H 4.5 F 25.6

- 1) Cassella & Co. (Erf. R. Herz), D. R. P. 360690 (1922) [Chem. Abstr. **16**, 500 (1922)].
- 2) W. K. Warburton, Chem. Rev. **57**, 1011 (1957); L. D. Huestis, M. L. Walsh und N. Hahn, J. Org. Chem. **30**, 2763 (1965).
- 3) Y. Inagaki, R. Okazaki und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. **1975**, 4575.
- 4) H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenberg und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **93**, 623 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 591 (1981).
- 5) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 6) B. A. Frenz in: Computing in Crystallography (Schenk et al., Eds.), pp. 64–71, University Press, Delft 1978.
- 7) J.-M. Le Carpentier und R. Weiss, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1421 und 1430 (1972).
- 8) H. Henke, E. Buschmann und H. Bärninghausen, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 2622 (1973).

[284/82]