

Zur Darstellung perhalogenierter 1,3,5-Trithian-1,1,3,3,5,5-hexaoxide und deren Reaktion mit Basen

Guillermo Arens, Wolfgang Sundermeyer* und Hans Pritzkow¹⁾

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 14. Juli 1986

Eine neue Synthese für 1,3,5-Trithian-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (**2**) und eine Verbesserung der Synthese für 2,2,4,4,6,6-Hexachlor-1,3,5-trithian-hexaoxid (**4**) werden mitgeteilt. Die Reaktionen der Perhalogen-1,3,5-trithian-hexaoxide **4** und **5** mit Basen wurden untersucht. Die neuen Tetrahalogen-1,3-dithiol-tetraoxide **3** und **6** konnten ebenso wie die ionischen Ringssysteme **7a–e** bzw. **8a, b** erhalten werden, welche zum Teil durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert wurden.

Synthesis of Perhalogenated 1,3,5-Trithiane 1,1,3,3,5,5-Hexaoxides and their Reaction with Bases

A new synthesis of 1,3,5-trithiane 1,1,3,3,5,5-hexaoxide (**2**) and an improved synthesis of 2,2,4,4,6,6-hexachloro-1,3,5-trithiane hexaoxide (**4**) are reported. Reactions of the perhalo-1,3,5-trithiane hexaoxides **4** and **5** with bases were investigated. The new tetrahalo-1,3-dithiole tetraoxides **3** and **6** could be obtained as well as the ionic ring systems **7a–e** and **8a, b**, which were in part identified by X-ray structure analysis.

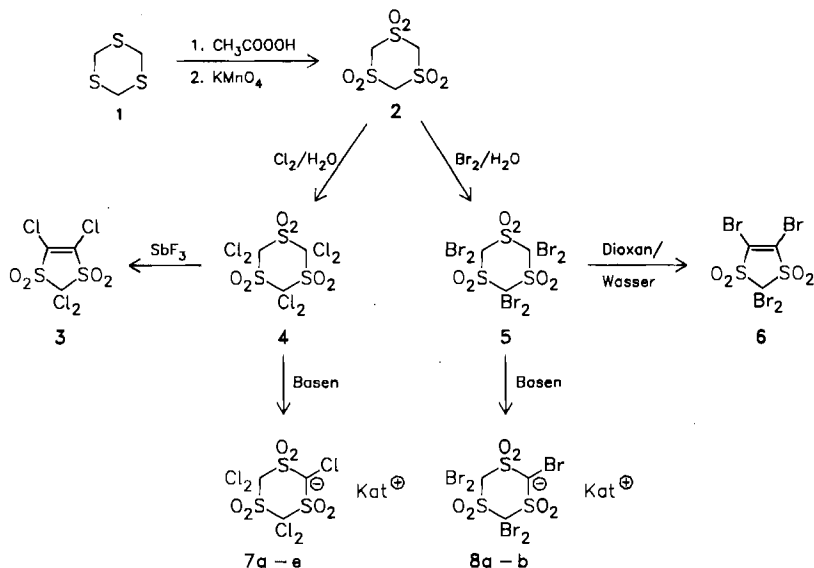
1,3,5-Trithian-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (**2**) und dessen perhalogenierte Derivate **4** und **5** kann man als Trimere der Sulfene ($X_2C=SO_2$) betrachten. Die entsprechenden Dimeren wurden von uns eingehend untersucht²⁾, insbesondere auch deren Monomerisierung in Gegenwart von Aminen^{3,4)} sowie die Stabilisierung halogenierter Sulfene mit Trimethylamin⁵⁾.

Durch eine zweistufige Oxidation von 1,3,5-Trithian (**1**), zunächst mit 40proz. Peressigsäure und anschließend mit $KMnO_4$, konnte die Ausbeute an **2** gegenüber dem Verfahren nach Lit.⁶⁾ (30%) auf 72% gesteigert werden. Die Reinigung erfolgt über das schwerlösliche Kaliumsalz von **2**⁶⁾.

Beim Einleiten von Chlor in die wäßrige Suspension von **2** kann mit sehr guter Ausbeute das Hexachlor-1,3,5-trithian-hexaoxid (**4**) erhalten werden. Im Gegensatz zu Lit.^{7,8)} bedarf es hierbei keiner UV-Bestrahlung. Die Reaktion scheint demnach einem polaren und nicht einem radikalischen Mechanismus zu folgen. Während die Bromierung von **2** in Benzol selbst unter Belichtung (18 h) ergebnislos blieb, erhielten wir das Hexabrom-1,3,5-trithian-hexaoxid (**5**) ebenfalls in wäßriger Suspension mit Bromwasser.

Bei dem Versuch, in **4** die Chlor- gegen Fluorsubstituenten mittels $SbF_3/SbCl_5$ in Sulfolan bei 190°C auszutauschen, entstand überraschenderweise das 2,2,4,5-

Tetrachlor-1,3-dithiol-tetraoxid (**3**) in 62proz. Ausbeute. Fluorierte Produkte konnten dagegen nicht gefunden werden. Auch andere Fluoraustauschreaktionen an **4** (z. B. mit KF/18-Krone-6) blieben bislang erfolglos und verliefen bei Verwendung von Basen stets unter Bildung von **3**, offenbar nach Art einer Ramberg-Bäcklund-Umlagerung⁹). Interessant zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, daß die höchste auftretende Massenzahl im Massenspektrum von **4** ($M - \text{SO}_2\text{Cl}_2$) dem Molpeak von **3** entspricht. Gleiches gilt für **5**, das sich ebenfalls zum 2,2,4,5-Tetrabrom-1,3-dithiol-tetraoxid (**6**) umsetzen läßt.



	Kat [⊕]
7a	$\text{HN}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$
7b	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{\oplus}$
7c	$\text{ClP}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3^{\oplus}$
7d	$\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\oplus}$
7e	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\oplus}$

	Kat [⊕]
8a	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{\oplus}$
8b	$\text{BrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\oplus}$

Da die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung basenkatalysiert abläuft, versuchten wir die Reaktionen $4 \rightarrow 3$ und $5 \rightarrow 6$ in Gegenwart von Trimethyl- bzw. Triethylamin durchzuführen, was nicht gelang. Im Gegensatz zu unseren Erfahrungen mit halogenierten Disulfenen^{3,4}) erfolgte jedoch auch keine Monomerisierung zum (aminstabilisierten) Sulfen oder eine Ringöffnung. Statt dessen erhielten wir die Trimethyl- bzw. Triethylammonium-trithianide **7a** bzw. **7b**, was nur durch die primäre Bildung eines $\text{R}_3\text{NCl}^{\oplus}$ -Kations und dessen Hydrolyse erklärbar ist. Zum

Beweis wurde **4** mit Tris(diethylamino)phosphan umgesetzt und das erwartete Chlortris(diethylamino)phosphonium-trithianid **7c** erhalten. Das ^{31}P -NMR-Signal bei 50.9 ppm belegt das Vorhandensein des Kations (Lit.¹⁰: 50.3 ppm).

Gleiches gilt auch für das Kation $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}^\oplus$ (65.3 ppm; Lit.¹¹: 65.0 bzw. 65.7 ppm), das bei der Reaktion von **4** mit Triphenylphosphan im gebildeten

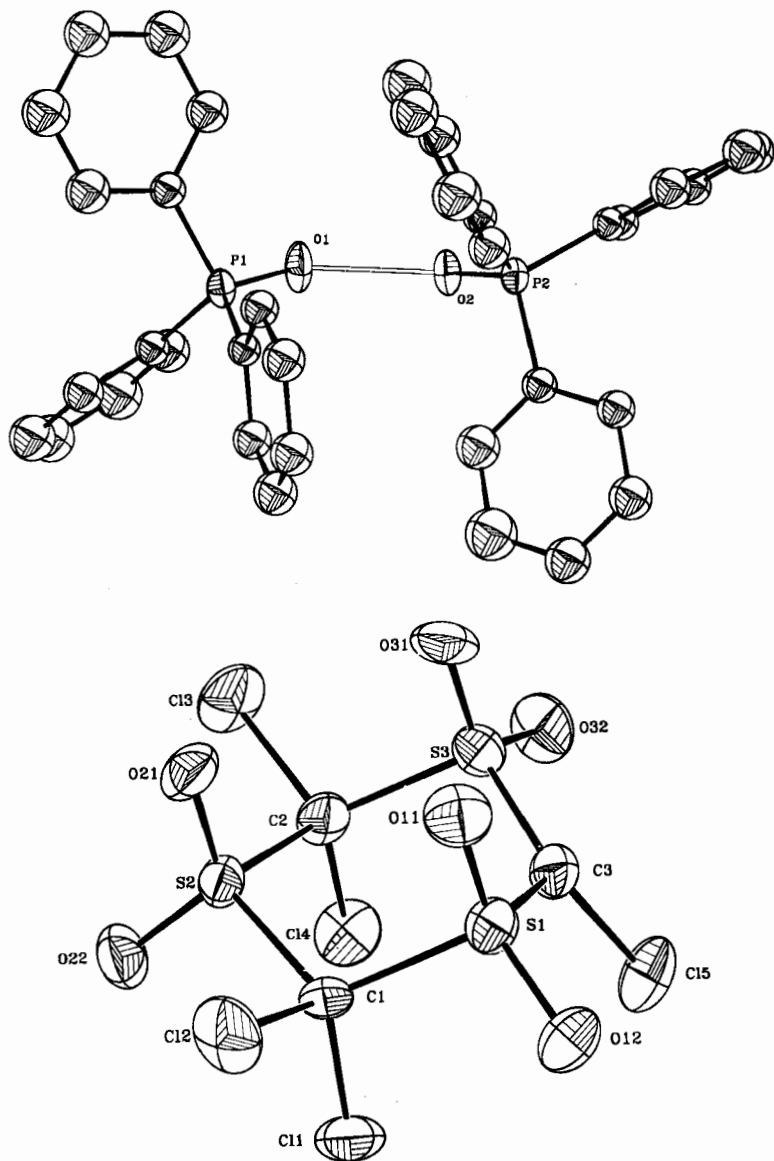


Abb. 1. ORTEP-Plots des Trithianids **7e**, das Anion stimmt mit dem von **7b** überein

Chlortriphenylphosphonium-trithianid **7d** vorliegt. Die extreme Hydrolyseempfindlichkeit von **7d** erschwerte die Kristallzüchtung. Erhaltene Kristalle zeigten von **7d** stark abweichende spektroskopische Befunde. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) ergab schließlich, daß sich das Kation $[(C_6H_5)_3PO \cdots H \cdots OP(C_6H_5)_3]^{\oplus}$ gebildet hatte (**7e**). Das dazugehörige Pentachlor-1,3,5-trithianid-hexaoxid-Anion weist den gleichen sesselförmigen C_3S_3 -Ring mit deutlich kürzeren C–S-Abständen am C3-Atom auf, wie es sich auch aus der Strukturanalyse von **7b** ergab (vgl. exp. Teil).

Unsere Ergebnisse stehen in deutlichem Widerspruch zu denen von *Hempel* und *El-Hewehi*⁸⁾. Sie haben **4** ebenfalls mit Aminen und Phosphanen umgesetzt und eine bis zu dreifache nucleophile Substitution von Chloratomen am Ring durch die Base unter Bildung des entsprechenden Chlorids postuliert. Trotz des Einsatzes der Basen in verschiedenen molaren Verhältnissen erhielten wir jedoch ausschließlich die oben beschriebenen Trithianide **7a–e** mit den erwähnten Strukturbeweisen.

Hexabromtrithian-hexaoxid (**5**) verhält sich gegenüber Basen analog. Die erhaltenen Verbindungen **8a** und **8b** sind sehr instabil und wurden nur durch spektroskopische Daten charakterisiert.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, der *Fonds der Chemischen Industrie* und die *Alcoa-Foundation* stellten Sachmittel, die *BASF AG*, *Bayer AG* und die *Peroxid-Chemie GmbH* Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: FX-90 Q Jeol, 85proz. H_3PO_4 externer Standard, δ (ppm) mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach. – Massenspektren: 7070 VG. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1,3,5-Trithian-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (**2**): Zu 200 ml einer 40proz. Lösung von Peressigsäure in Essigsäure gibt man bei 0°C 5.0 g (36 mmol) 1,3,5-Trithian und läßt unter Rühren auf Raumtemp. kommen. Nach 72 h wird das Produkt abgenutscht. Der essigsäurefreie Feststoff wird in 250 ml 5proz. H_2SO_4 suspendiert. Bei 10°C gibt man 25 g feinverriebenes $KMnO_4$ in kleinen Portionen hinzu. Man rührt 48 h. Unter Eiskühlung wird das überschüssige $KMnO_4$ und der Braunstein mit $NaHSO_3$ zerstört. Das Rohprodukt wird abgenutscht, die Reinigung erfolgt nach Lit.⁶⁾ Ausb. 6.1 g (72.5%). – MS (70 eV): m/z = 234 (M^{\oplus} , 4.1%), 170 (16), 78 (33), 76 (100), 62 (55).

2,2,4,5-Tetrachlor-1,3-dithiol-1,1,3,3-tetraoxid (**3**): 4.4 g (10 mmol) **4** werden in 100 ml absol. Sulfolan gelöst. Dazu gibt man 4.2 g (20 mmol) SbF_3 in kleinen Portionen, dann einige Tropfen $SbCl_5$. Anschließend wird 2 h auf 190°C erwärmt. Nach dem Abkühlen gießt man auf Eis/Wasser. Der braune Niederschlag wird abfiltriert. Nach der Sublimation bei 70°C/ 2.5×10^{-2} Torr erhält man 1.9 g (62.5%) **3**, Schmp. 105°C. – IR (KBr): 1582 vs, 1485 vs, 1165 vs, 878 m, 598 vs, 502 cm^{-1} vs. – ^{13}C -NMR (CD_3CN): δ = 138.3 (s). – MS (70 eV): m/z = 304 (M^{\oplus} , 3.2%), 164 (30), 146 (12), 141 (33), 94 (39), 82 (100).

$C_3Cl_4O_4S_2$ (305.9) Ber. C 11.77 Cl 46.35 S 20.96 Gef. C 11.90 Cl 46.23 S 21.11

2,2,4,5-Tetrabrom-1,3-dithiol-1,1,3,3-tetraoxid (6): 7.1 g (10 mmol) **5** werden in 125 ml Dioxan zum Rückfluß erwärmt und mit 5 ml Wasser versetzt. Die Lösung wird zunächst rot, entfärbt sich wieder nach einigen Minuten. Man kühlt mit Eis und rührt kräftig; das auskristallisierte, farblose Produkt wird abfiltriert. Zur Reinigung wird es in Dioxan gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Man erhält 4.6 g (90%) **6**, Schmp. 150 °C (zugeschmolzenes Röhrchen). — IR (KBr): 1558 m, 1372 vs, 1358 s, 1158 vs, 862 m, 565 m, 532 cm⁻¹ vs. — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 72.2 (s), 130.5 (s). — MS (70 eV): *m/z* = 484 (M⁺, 35.8%), 404 (21.5), 273 (21.5), 184 (100), 151 (59), 107 (76).

C₃Br₄O₄S₂ (483.8) Ber. C 7.44 Br 66.07 S 13.25 Gef. C 7.47 Br 66.03 S 13.23

Trimethylammonium-2,4,4,6,6-pentachlor-1,3,5-trithian-2-*id*-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (7a): In eine Lösung von 2.2 g (5.0 mmol) **4** in 150 ml absol. Ether leitet man 0.32 g (5.5 mmol) Trimethylamin ein. Nach 1 h wird das Produkt abfiltriert und aus Ether/Methanol umkristallisiert. Man erhält 1.39 g (60%) **7a**, Schmp. 132 °C (Zers.). — IR (KBr): 3198 vs, 1478 m, 1465 m, 1365 vs, 1342 vs, 1180 s, 1158 s, 1140 s, 980 s, 815 s, 628 s, 575 s, 525 cm⁻¹ vs. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.7 (d, *J* = 5.8 Hz), bei Zugabe von D₂O Singulett. — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 45.5, 60.7.

C₆H₁₀Cl₅NO₆S₃ (465.6) Ber. C 15.48 H 2.16 Cl 38.07 N 3.01 S 20.66
Gef. C 15.20 H 2.35 Cl 37.82 N 2.84 S 20.57

Triethylammonium-2,4,4,6,6-pentachlor-1,3,5-trithian-2-*id*-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (7b): Zu einer Lösung von 2.2 g (5.0 mmol) **4** in 150 ml absol. Ether tropft man 0.55 g (5.4 mmol) Triethylamin in 10 ml Ether hinzu. Nach 1 h wird das Produkt abgesaugt und aus Methanol/Ether umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (78.8%), Schmp. 126 °C. — IR (KBr): 3160 vs, 1460 m, 1370 vs, 1352 vs, 1332 vs, 1182 vs, 1155 vs, 978 vs, 862 s, 625 vs, 580 vs, 520 cm⁻¹ vs. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.31 (t, 3H), 3.26 (q, *J* = 5.88 Hz, 2H), bei Zugabe von D₂O verschwindet die Kopplung. — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 8.5, 45.8, 66.2, 104.5.

C₉H₁₆Cl₅NO₆S₃ (507.7) Ber. C 21.29 H 3.18 Cl 34.92 N 2.76 S 18.94
Gef. C 21.34 H 3.08 Cl 34.95 N 2.72 S 19.05

Chlor-tris(diethylamino)phosphonium-2,4,4,6,6-pentachlor-1,3,5-trithian-2-*id*-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (7c): 2.2 g (5.0 mmol) **4** werden in 250 ml absol. Benzol gelöst. Hinzu tropft man eine Lösung von 1.2 g (5.0 mmol) Tris(diethylamino)phosphan in 7 ml absol. Benzol. Nach 1 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, das zurückbleibende gelbe Öl kristallisiert bei Zugabe von 50 ml Petrolether (30–40 °C). Das Rohprodukt wird aus DME/Ether umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (72.7%) **7c**, Schmp. 110 °C. — IR (KBr): 2980 s, 1465 s, 1375 vs, 1355 vs, 1212 vs, 1145 vs, 1025 vs, 978 vs, 848 s, 622 s, 570 s, 520 cm⁻¹ vs. — ³¹P-NMR (CD₃CN): δ = 50.9. — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 12.7, 40.8, 67.5, 105.8.

C₁₅H₃₀Cl₆N₃O₆PS₃ (688.3) Ber. C 26.81 H 4.39 Cl 30.90 N 6.10 P 4.50 S 13.97
Gef. C 26.40 H 4.33 Cl 30.67 N 5.96 P 4.70 S 14.05

Chlortriphenylphosphonium-2,4,4,6,6-pentachlor-1,3,5-trithian-2-*id*-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (7d): 2.2 g (5.0 mmol) **4** werden in 150 ml absol. Ether gelöst. Dazu wird unter N₂ eine Lösung von 1.3 g (5.0 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml Ether zugetropft. Nach 2 h wird das Produkt mittels einer Umkehrnutsche abgesaugt und anschließend in 150 ml Ether aufgerührt. Es wird dann vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 2.9 g (82.5%) analysenreines **7d**, Schmp. 131 °C (Zers.). An der Luft zersetzt sich die Substanz unter HCl-Abgabe. — IR (KBr): 3050 w, 1435 s, 1370 vs, 1349 vs, 1158 s, 1148 s, 1112 m, 975 m, 855 m, 738 m, 622 m, 580 m, 520 cm⁻¹ vs. — ³¹P-NMR (CD₃CN): δ = 65.3.

C₂₁H₁₅Cl₆O₆PS₃ (703.2) Ber. C 35.87 H 2.15 Cl 30.25 P 4.40 S 13.68
Gef. C 36.0 H 2.27 Cl 30.14 P 4.48 S 13.78

Triphenylphosphanoxid/Hydroxytriphenylphosphonium-2,4,4,6,6-pentachlor-1,3,5-trithian-2-id-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (7e): Beim Versuch, Einkristalle von **7d** aus C_2Cl_4/CH_2Cl_2 zu züchten, entstand durch Hydrolyse **7e**. Schmp. 136°C. — IR (KBr): 3055 w, 1438 vs, 1375 vs, 1120 s, 980 m, 850 m, 730 s, 695 s, 622 s, 580 s, 540 s, 520 cm^{-1} s. — ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 40.8$.

*Röntgenstrukturanalyse von 7b**: **7b** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca*, Zellparameter: $a = 11.868(2)$, $b = 13.470(2)$, $c = 24.537(3)$ Å, $V = 3922.5$ Å³, $Z = 8$, $d_r = 1.719$ g·cm⁻³.

Die Intensitätsmessung wurde mit einem Stoe-Zweikreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, $6^\circ < 2\Theta < 50^\circ$) durchgeführt. Rotationsachse war die *a*-Achse. Gemessen wurden 2791 Reflexe, von denen 2278 mit $I > 1\sigma(I)$ zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Eine Absorptionskorrektur ($\mu(Mo-K_\alpha) = 10.7$ cm⁻¹, Kristallgröße $0.35 \times 0.40 \times 0.35$ mm) wurde durchgeführt.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Triethylammoniumgruppe ist fehlgeordnet und die Abstände und Winkel weichen stark von den normalen Werten ab. Ein Methylkohlenstoff wurde in zwei Lagen eingegeben. Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome ergab $R = 0.064$ und $R_w = 0.061$.

Tab. 1. Atomparameter für $(C_6H_{16}N)(C_3Cl_5O_6S_3)$ (**7b**)

Atom	x	y	z	\bar{u}	Atom	x	y	z	\bar{u}
S1	0.50371(8)	0.48959(9)	0.38590(5)	0.040	O21	0.1803(3)	0.1804(2)	0.40344(15)	0.068
S2	0.22941(11)	0.09196(11)	0.38396(5)	0.053	O22	0.3443(3)	0.0698(3)	0.39589(16)	0.078
S3	0.06154(11)	0.09134(11)	0.28673(5)	0.051	O31	0.0183(3)	0.1813(3)	0.30939(15)	0.065
Cl1	0.14532(11)	0.49267(11)	-0.01747(5)	0.062	O32	0.0646(3)	0.0775(3)	0.22920(13)	0.071
Cl2	0.20552(9)	-0.12633(11)	0.39598(6)	0.058	N	0.4018(3)	0.2912(3)	0.0930(3)	0.082
Cl3	0.22363(14)	-0.29654(12)	0.28800(6)	0.085	Cl1	0.4570(5)	0.3791(5)	0.1179(3)	0.081
Cl4	0.28201(11)	-0.01038(11)	0.28015(6)	0.066	Cl2	0.3930(6)	0.4775(5)	0.1026(4)	0.112
Cl5	0.00584(11)	-0.12207(11)	0.28332(5)	0.056	C21	0.2799(7)	0.2649(10)	0.0950(7)	0.214
C1	0.1430(3)	-0.0124(3)	0.41142(19)	0.042	C22	0.2240(8)	0.2016(8)	0.1348(6)	0.182
C2	0.2118(4)	0.0924(4)	0.3078(2)	0.054	C22'	0.2689(9)	0.2721(11)	0.1494(5)	0.186
C3	0.0055(4)	-0.0091(4)	0.31796(19)	0.045	C31	0.4039(12)	0.2077(6)	0.5281(5)	0.189
O11	-0.0464(2)	0.0817(2)	0.40647(13)	0.052	C32	0.5122(10)	0.2949(9)	0.0068(4)	0.179
O12	-0.0521(2)	-0.1013(2)	0.40423(13)	0.054					

*Röntgenstruktur von 7e**: **7e** kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁/n* mit den Zellparametern $a = 8.935(3)$, $b = 19.245(10)$, $c = 25.079(9)$ Å, $\beta = 98.44(3)^\circ$, $V = 4265.5$ Å³, $Z = 4$, $d_r = 1.500$ g·cm⁻³.

Es wurden 2675 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ mit einem Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan) im Bereich $3^\circ < 2\Theta < 46^\circ$ gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ($\mu(Mo-K_\alpha) = 6.05$ cm⁻¹), Kristallgröße $0.66 \times 0.43 \times 0.20$ mm.

*] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52033, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Phenylgruppen wurden als starre Gruppen mit Wasserstoffatomen in berechneten Lagen isotrop, alle übrigen Atome, bis auf das Wasserstoffatom zwischen den Phosphanoxiden, wurden anisotrop verfeinert. Die endgültigen R -Werte betragen $R = 0.056$ und $R_w = 0.044$. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76¹²⁾ durchgeführt.

Tab. 2. Atomparameter für $[(C_6H_5)_3PO]_2H[C_3Cl_5O_6S_3]$ (**7e**)

Atom	x	y	z	\bar{u}	Atom	x	y	z	\bar{u}
S1	0.4222(3)	0.28003(13)	0.43758(11)	0.052	C32	0.3643(5)	0.3881(3)	0.13579(17)	0.051
S2	0.1799(3)	0.16258(12)	0.43720(11)	0.048	C33	0.3527(5)	0.4480(3)	0.10448(17)	0.061
S3	0.2129(3)	0.28758(13)	0.51585(11)	0.057	C34	0.2373(5)	0.4543(3)	0.06110(17)	0.060
C11	0.1829(3)	0.25676(13)	0.34450(8)	0.070	C35	0.1336(5)	0.4007(3)	0.04901(17)	0.067
C12	0.4156(3)	0.15276(13)	0.37190(11)	0.084	C36	0.1452(5)	0.3408(3)	0.08032(17)	0.054
C13	0.0003(3)	0.17002(13)	0.52155(11)	0.091	C31	0.2606(5)	0.3345(3)	0.12371(17)	0.038
C14	-0.0617(3)	0.26834(13)	0.43516(11)	0.076	C22	0.4950(6)	0.2489(3)	0.2515(2)	0.062
C15	0.2245(3)	0.40181(12)	0.43930(11)	0.086	C23	0.6435(6)	0.2389(3)	0.2758(2)	0.078
O11	0.5205(6)	0.2379(3)	0.4741(2)	0.061	C24	0.7562(6)	0.2260(3)	0.2443(2)	0.081
O12	0.4823(6)	0.3218(3)	0.3989(2)	0.075	C25	0.7205(6)	0.2232(3)	0.1885(2)	0.086
O21	0.2819(7)	0.1232(3)	0.4747(2)	0.061	C26	0.5721(6)	0.2333(3)	0.1642(2)	0.073
O22	0.0694(6)	0.1282(3)	0.3994(2)	0.066	C21	0.4593(6)	0.2461(3)	0.1957(2)	0.047
O31	0.3131(7)	0.2441(3)	0.5518(2)	0.069	C42	0.0028(5)	0.5185(3)	0.3368(2)	0.064
O32	0.1149(7)	0.3360(3)	0.5370(2)	0.083	C43	-0.0531(5)	0.5375(3)	0.3836(2)	0.075
P1	0.2674(3)	0.25924(11)	0.16501(9)	0.046	C44	-0.1490(5)	0.4929(3)	0.4061(2)	0.066
O1	0.1667(7)	0.2644(3)	0.2092(2)	0.069	C45	-0.1891(5)	0.4293(3)	0.3819(2)	0.052
P2	0.0287(3)	0.43034(12)	0.25115(9)	0.043	C46	-0.1333(5)	0.4103(3)	0.3351(2)	0.052
O2	0.0264(6)	0.3516(3)	0.2470(2)	0.056	C41	-0.0373(5)	0.4549(3)	0.3125(2)	0.038
C1	0.2994(9)	0.2152(4)	0.3971(3)	0.047	C62	-0.1416(6)	0.5368(3)	0.19587(18)	0.054
C2	0.0794(9)	0.2252(4)	0.4765(3)	0.054	C63	-0.2266(6)	0.5649(3)	0.15007(18)	0.071
C3	0.3035(9)	0.3268(4)	0.4699(3)	0.048	C64	-0.2601(6)	0.5249(3)	0.10372(18)	0.077
C12	0.1054(6)	0.1396(3)	0.14077(18)	0.079	C65	-0.2087(6)	0.4567(3)	0.10316(18)	0.102
C13	0.0561(6)	0.0827(3)	0.10881(18)	0.100	C66	-0.1237(6)	0.4286(3)	0.14895(18)	0.079
C14	0.1060(6)	0.0734(3)	0.05935(18)	0.088	C51	-0.0901(6)	0.4687(3)	0.19530(18)	0.044
C15	0.2052(6)	0.1210(3)	0.04185(18)	0.082	C62	0.2525(6)	0.5201(3)	0.2240(2)	0.063
C16	0.2545(6)	0.1779(3)	0.07381(18)	0.064	C53	0.4021(6)	0.5415(3)	0.2274(2)	0.081
C11	0.2046(6)	0.1872(3)	0.12327(18)	0.045	C54	0.5154(6)	0.5059(3)	0.2604(2)	0.078
					C55	0.4791(6)	0.4489(3)	0.2900(2)	0.091
					C56	0.3294(6)	0.4274(3)	0.2866(2)	0.064
					C51	0.2161(6)	0.4630(3)	0.2536(2)	0.044

Die Anionen in den beiden Strukturen zeigen eine gute Übereinstimmung. Der C_3S_3 -Ring nimmt die Sesselform ein (Abb. 1). Die Koordination um C3 ist nicht planar, sondern C3 ist um 0.2 Å aus der Ebene durch S1S3Cl5 herausgehoben. Die Bindungsabstände C3–S1 und C3–S3 betragen 1.67–1.69 Å und sind deutlich kürzer als die restlichen C–S-Abstände (1.85–1.88 Å). Bei einem C–S-Doppelbindungsabstand von 1.55 Å in CS_2 ¹³⁾ oder SF_4CH_2 ¹⁴⁾ weisen die Bindungen C3–S1 und C3–S3 einen erheblichen Doppelbindungsanteil auf. Die restlichen C–S-Abstände sind etwas länger als im vergleichbaren 1,3-Dithian-1,1,3,3-tetraoxid¹⁵⁾. Die C–Cl-Abstände (1.73–1.77 Å) und S–O-Abstände (1.41–1.44 Å) liegen in dem erwarteten Bereich. Das Kation in **7e** besteht aus zwei Triphenylphosphanoxiden,

die über ein Proton verbunden sind (Abb. 1). Der relativ kurze O—O-Abstand (2.37 Å) deutet auf eine Wasserstoffbrücke hin. Das Wasserstoffatom selbst ließ sich als schwaches Maximum zwischen den Sauerstoffatomen lokalisieren. Die Verfeinerung ergab eine geringfügig gewinkelte O1—H—O2-Gruppe (165°) mit den Abständen O1—H 1.04 Å und O2—H 1.36 Å. Eine ähnliche Wasserstoffbrücke wurde in $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}]_2\text{-H}^{\oplus}[\text{BF}_4]^{-}$ mit einem O—O-Abstand von 2.40 Å gefunden^{16–18)}.

Triethylammonium-2,4,4,6,6-pentabrom-1,3,5-trithian-2-id-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (8a): 3.53 g (5.0 mmol) **5** werden in 150 ml absol. Ether gelöst und unter N₂ mit 0.56 g (5.0 mmol) Triethylamin umgesetzt. Nach 1 h wird das Produkt mit einer Umkehrnutsche abgetrennt und in 100 ml Ether aufgerührt. Man erhält 3.23 g (88.5%) der gelben Verbindung **8a**, Schmp. 110°C (Zers.). Sie zersetzt sich innerhalb 12 h bei Raumtemp. — IR (KBr): 3184 s, 1368 vs, 1348 s, 1170 vs, 1150 vs, 1138 vs, 978 s, 792 s, 585 s, 568 s, 512 cm⁻¹ vs. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.27 (t, 3 H), 3.2 (q, *J* = 5.8 Hz, 2 H), bei D₂O-Zugabe verschwindet die Kopplung.

Bromtriphenylphosphonium-2,4,4,6,6-pentabrom-1,3,5-trithian-2-id-1,1,3,3,5,5-hexaoxid (8b): Die Darstellung erfolgt analog zu **7d**. Das Rohprodukt ist kanariengelb, Schmp. 112°C. — IR (KBr): 3058 w, 1438 s, 1390 s, 1370 vs, 1108 s, 975 m, 730 s, 540 vs, 512 cm⁻¹ vs. — ³¹P-NMR (CD₃CN): δ = 43.7 s.

¹⁾ Röntgenstrukturanalysen.

²⁾ R. Seelinger und W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **92**, 223 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 203 (1980).

³⁾ A. Elsäßer, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **118**, 116 (1985).

⁴⁾ U. Hartwig, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1985.

⁵⁾ U. Rheude und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118**, 2208 (1985).

⁶⁾ E. Baumann und R. Camps, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **23**, 69 (1890).

⁷⁾ R. Camps, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**, 233 (1892).

⁸⁾ Z. El-Hewehi und D. Hempel, *J. Prakt. Chem.* **22**, 1 (1963).

⁹⁾ L. Ramberg und B. Bäcklund, *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* **13** A, 27 (1940).

¹⁰⁾ S. R. Jain, L. K. Krannich, R. E. Highsmith und H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **6**, 1058 (1967).

¹¹⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, *Angew. Chem.* **79**, 535 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 564 (1967).

¹²⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.

¹³⁾ Y. Morino und T. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 1661 (1962).

¹⁴⁾ A. Simon, E. M. Peters, D. Lentz und K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 7 (1980).

¹⁵⁾ Ch. Li, M. P. Sammes und R. L. Harlow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 1299.

¹⁶⁾ P. M. Treichel und L. D. Rosenhein, *Inorg. Chem.* **20**, 1539 (1981).

¹⁷⁾ J. C. Speakman, *Struct. Bonding (Berlin)* **12**, 141 (1972).

¹⁸⁾ A. Novak, *Struct. Bonding (Berlin)* **18**, 177 (1974).

[143/86]