

Darstellung von Dithiatetrazocinen und Folgereaktionen

Uwe Scholz, Herbert W. Roesky*, Jürgen Schimkowiak und Mathias Noltemeyer

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

Eingegangen am 9. Dezember 1988

Key Words: Dithiatetrazocine derivatives / S–N–C systems / 1,2,3,5-Dithiadiazolium salts

Aus $\text{Li}[\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (1) oder $\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ (3) und SCl_2 wird das Dithiatetrazocin $\text{PhC}(\text{NSN})_2\text{CPh}$ (2) in guter Ausbeute erhalten. Entsprechend gewinnt man aus $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ (4), $\text{Li}[p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (5) und $\text{Li}[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (6) mit SCl_2 die Verbindungen $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSN})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ (7), $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSN})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$ (8) und $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSN})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}p$ (9). Die Reaktion von 2/LiCl mit AgAsF_6 in flüssigem SO_2 ergibt $[\text{PhCN}_2\text{S}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (10) und $3[\text{PhCN}_2\text{S}_2]^+2[\text{AsF}_6]^- \text{Cl}^-$ (11). Die Einkristallstrukturen von 10 und 11 werden mitgeteilt.

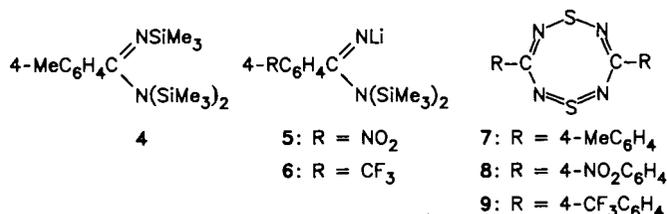
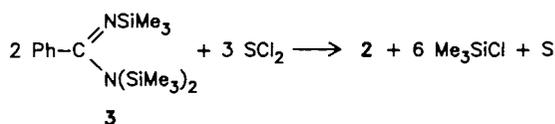
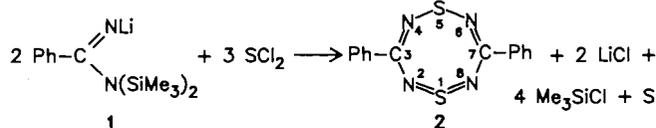
Preparation of Dithiatetrazocines and Secondary Reactions

$\text{Li}[\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (1) or $\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ (3) react with SCl_2 to give in good yields the dithiatetrazocine $\text{PhC}(\text{NSN})_2\text{CPh}$ (2). By analogy, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSN})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ (7), $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSN})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$ (8), and $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSN})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}p$ (9) are obtained from the reaction of $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ (4), $\text{Li}[p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (5), and $\text{Li}[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (6) with SCl_2 . Reaction of 2/LiCl with AgAsF_6 in liquid SO_2 leads to $[\text{PhCN}_2\text{S}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (10) and $3[\text{PhCN}_2\text{S}_2]^+2[\text{AsF}_6]^- \text{Cl}^-$ (11). The structures of 10 and 11 are confirmed by X-ray analyses.

Woodward und Mitarbeiter¹⁾ erhielten bei der Reaktion von Amidinen mit Schwefeldichlorid in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base Dithiatetrazocine. Die Ausbeuten waren unbefriedigend, so daß Folgereaktionen nicht durchgeführt werden konnten. Im Rahmen unserer Untersuchungen über kohlenstoffhaltige Schwefel-Stickstoff-Ringe waren wir an einer verbesserten Synthese dieser Verbindungen interessiert²⁾.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Darstellung des 3,7-Diphenyl-1 λ^4 ,5,2,4,6,8-dithiatetrazocins (2) verwendeten wir anstelle des freien $\text{PhC}(\text{NH})\text{NH}_2$ ¹⁾ $\text{Li}[\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ ³⁾ (1) und $\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ ⁴⁾ (3).



Die Ausbeuten an 2 liegen zwischen 50 und 60%. Letztere Reaktion hat den Vorteil, daß das in allen Lösungsmitteln schwerlösliche 2 nicht vom LiCl abgetrennt werden muß.

Für Folgereaktionen von 2 waren wir daran interessiert, die Löslichkeit dieser Verbindungsklasse zu erhöhen. Dazu haben wir das von Oakley et al.⁴⁾ beschriebene $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ (4) verwendet und außerdem die durch Reaktion von $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ oder $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ gewonnenen Verbindungen $\text{Li}[p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (5) und $\text{Li}[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (6) eingesetzt.

Entsprechend der Darstellung von 2 erhielten wir bei den Reaktionen von 4–6 mit SCl_2 die Dithiatetrazocine 7–9, wobei die Zwischenstufen 5 und 6 nicht isoliert wurden. Von 7 über 8 nach 9 nimmt die Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie z. B. Toluol zu. Parallel dazu beobachtet man auch eine größere Hydrolyseempfindlichkeit.

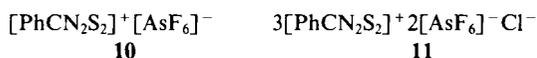
Durch Variation der Substituenten in *para*-Stellung des Phenylrings und Verwendung silylierter Benzamidine konnten so Ausbeuten und Löslichkeiten der Dithiatetrazocine entscheidend verbessert werden.

Die Elektronenionisations-Massenspektren ergeben für 2, 7, 8 und 9 jeweils die Molekül-Ionen. Darüber hinaus ist erwähnenswert, daß bei 2 und 9 die Fragmente PhCN_2S_2 und $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2$ mit hoher Intensität erscheinen, während bei 7 und 8 $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{CNS}$ und $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CNS}$ mit 100% relativer Intensität auftreten. Die Massenspektren deuten bereits auf die hohe Bildungstendenz des fünfgliedrigen CN_2S_2 -Rings hin.

Reaktionen mit $\text{PhC}(\text{NSN})_2\text{CPh}$ (2)

Die Struktur von 2 ist bekannt¹⁾, sie belegt einen planaren achtgliedrigen $\text{C}(\text{NSN})_2\text{C}$ -Ring. Sein 10- π -Elektronensystem ist somit vergleichbar mit den bekannten isostrukturellen $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$ -Salzen⁵⁾. Wir waren daran interessiert zu erfahren, wie sich 2 gegenüber AgAsF_6 verhält. Möglich erschien eine Komplexierung des Silber-Ions über Stickstoff- oder Schwefelatome unter Ausbildung einer Schmetterlingstruktur.

Die Reaktion von **2** mit AgAsF_6 wurde in flüssigem SO_2 durchgeführt. Man isolierte aus dem SO_2 -löslichen Anteil beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum rote und gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{PhCN}_2\text{S}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (**10**) und $3[\text{PhCN}_2\text{S}_2]^+2[\text{AsF}_6]^- \text{Cl}^-$ (**11**). Das 1,2,3,5-Dithiadiazolium-hexafluoroarsenat **10** ist in Toluol und CH_2Cl_2 unlöslich. An der Luft zersetzt sich **10** nur langsam. Das eingesetzte **2** war noch mit dem schwer abtrennbaren LiCl geringfügig verunreinigt. In **11** sind Chlorid-Ionen aus dem LiCl in das Kristallgitter eingebaut.



Strukturanalysen von $[\text{PhCN}_2\text{S}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (**10**) und $3[\text{PhCN}_2\text{S}_2]^+2[\text{AsF}_6]^- \text{Cl}^-$ (**11**)

Einkristallstrukturen der 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Salze mit einem 6- π -Gerüst sind z. B. bekannt von $[\text{ClCN}_2\text{S}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ ⁶ und $[\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2]^+\text{Cl}^-$ ⁷. Außerdem ist das neutrale 7- π -System $(\text{PhCN}_2\text{S}_2)_2$ durch Röntgenbeugung untersucht worden ⁸.

Die Kationen der 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Salze in **10** und **11** (Abb. 1) sind planar. Zum Vergleich werden die Bindungslängen für die bekannten fünfgliedrigen Ringe angeführt (Tab. 1). Bei den C–N- und S–N-Bindungslängen handelt es sich jeweils um Mittelwerte.

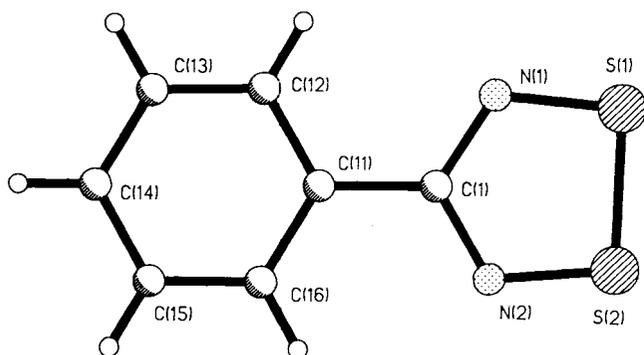


Abb. 1. Molekülstruktur des Kations von **10** und **11** im Kristall

Tab. 1. Bindungslängen (pm) von 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Salzen

	C–N	S–N	S–S
$[\text{ClCN}_2\text{S}_2]^+ \text{ } ^6$	131.6	157.3	199.6
$[\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2]^+ \text{ } ^7$	131.6	164.4	208.5
10	134.5	156.8	202.3
11	133.5	157.6	200.1

Die Gegenüberstellung macht deutlich, daß die Bindungslängen nur in engen Grenzen variieren. Einen Einfluß auf den C–N-Abstand hat offensichtlich der am Kohlenstoffatom gebundene Rest. Darüber hinaus beobachtet man Wechselwirkungen des Kations mit dem Anion. So bildet das AsF_6^- -Anion in **10** (Abb. 2) über die Atome F(3) und F(6) Wechselwirkungen mit S(1) und S(2), $[\text{S}(1) \cdots \text{F}(6) 314.5, \text{S}(2) \cdots \text{F}(6) 306.6, \text{S}(1) \cdots \text{F}(3) 291.7, \text{S}(2) \cdots \text{F}(3)$

298.3 pm], die Einfluß auf die Bindungslängen innerhalb des fünfgliedrigen Rings nehmen können. **10** kristallisiert in einer Schichtstruktur, die durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten wird. Die Kationen liegen in ekleptischer cis-Anordnung direkt übereinander. Ihr Abstand ist mit 350 pm länger als der van-der-Waals-Abstand (340 pm). Die AsF_6^- -Anionen bilden ein eigenes Teilgitter. Es ist das erste Beispiel, daß Dithiadiazolium-Kationen eine derartige Schichtstruktur ausbilden. Auch in **11** (Abb. 3) werden Wechselwirkungen zwischen dem AsF_6^- -Anion und einem S-Atom wie auch mit zwei Wasserstoffatomen von jedem Phenylring beobachtet. Das Cl-Atom wird von sechs S-Atomen dreier Kationen unsymmetrisch umgeben. Die Schwefel-

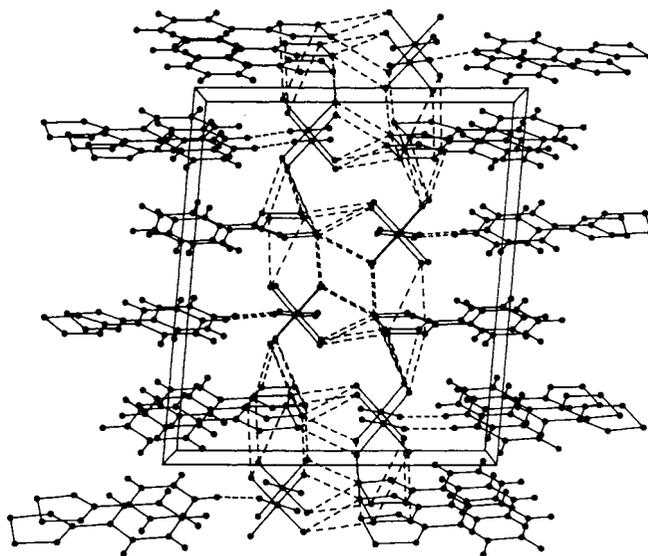


Abb. 2. Projektion von **10** entlang der *b*-Achse

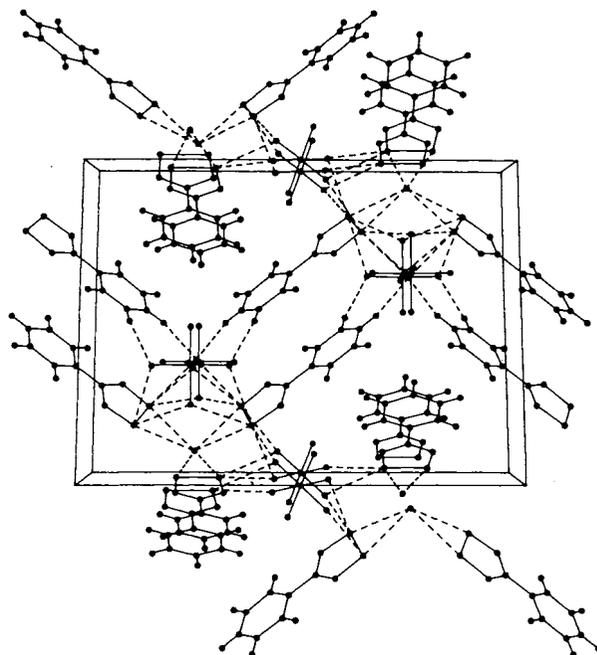


Abb. 3. Projektion von **11** entlang der *a*-Achse

Chlor-Kontakte von 310.3 und 296.6 pm müssen als bindende Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen angesehen werden (van-der-Waals-Abstand 360 pm)⁹.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Unterstützung dieser Arbeit.

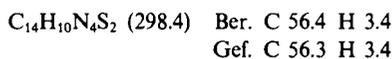
Experimenteller Teil

Lösungsmittel und Glasgeräte wurden sorgfältig getrocknet und die Reaktionen unter trockenem Stickstoff oder im Vakuum durchgeführt. Die Umsetzungen in flüssigem SO₂ erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in dickwandigen Glasdruckapparaturen mit Teflonventilen und Porzellanfritte. – IR-Spektren: Spektrophotometer Perkin-Elmer 735 B, Nujol-Verreibung oder kapillarer Film. Es werden nur die stärksten Banden mitgeteilt. – NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY, 250 M, Referenz für ¹H- und ¹³C-NMR TMS, für ¹⁹F-NMR CFCl₃. – Elementaranalysen wurden von dem Mikroanalytischen Labor Beller in Göttingen durchgeführt.

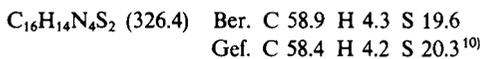
3,7-Diphenyl-1λ⁴,5,2,4,6,8-dithiatetrazocin (2)

a) Zu einer aus 2.4 g (14.4 mmol) LiN(SiMe₃)₂ und 1.5 g (14.4 mmol) PhCN bestehenden Lösung in 50 ml THF tropft man bei Raumtemp. 2.2 g (21.6 mmol) frisch destilliertes SCl₂ in 10 ml THF. Nach 12 h wird der gelbe Feststoff abfiltriert und mit THF und *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 1.3 g (60%) **2**.

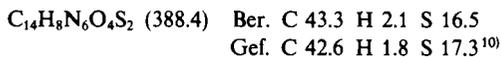
b) Man tropft bei Raumtemp. 0.45 g (4.5 mmol) SCl₂ in 10 ml Toluol zu einer Lösung 1.0 g (3.0 mmol) **3** in 40 ml Toluol. Nach 12 h wird der gelbe Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.48 g (53%) **2**. Schmp. 218–221 °C (Lit.¹) 225–226 °C). – MS (EI): *m/z* (%) = 298 (M, 30), 181 (PhCN₂S₂, 100).



3,7-Bis(4-methylphenyl)-1λ⁴,5,2,4,6,8-dithiatetrazocin (7): Zu einer Lösung von 2.0 g (5.7 mmol) **4** in 40 ml Toluol tropft man bei Raumtemp. 0.9 g (8.5 mmol) SCl₂ in 15 ml Toluol, rührt 12 h und entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. Den beigen Feststoff wäscht man mit *n*-Hexan und erhält nach Trocknen 1.3 g (70%) **7**, Schmp. 128 °C. – IR (KBr, Nujol): 1610 cm⁻¹ st, 1019 st, 838 sst, 820 sst, 804 st, 764 sst, 719 st, 652 sst. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.42 [d, *o*-H, ³J(¹H-¹H) = 7.5 Hz], 7.35 [d, *m*-H, ³J(¹H-¹H) = 7.5 Hz], 2.41 (s, Me). – MS (EI): *m/z* (%) = 326 (M, 36), 280 (M – NS, 12), 149 (MePhCNS, 100).

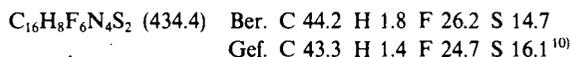


3,7-Bis(4-nitrophenyl)-1λ⁴,5,2,4,6,8-dithiatetrazocin (8): Zu einer Suspension von 1.51 g (10.2 mmol) *p*-NO₂PhCN in 40 ml Et₂O tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 1.7 g (10.2 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 40 ml Et₂O und rührt 1 h. Danach tropft man 1.55 g (15.3 mmol) SCl₂ in 10 ml Et₂O zu, rührt 16 h bei Raumtemp. und filtriert den braunen Feststoff ab. Nach Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen i. Vak. erhält man 2.1 g (53%) **8**, Zers.-P. 220 °C. – IR (KBr, Nujol): 1510 cm⁻¹ sst, 1350 sst, 1140 st, 1103 sst, 1014 st, 769 st, 755 st, 720 sst, 693 sst. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.5 (m, C₆H₄). – MS (EI): *m/z* (%) = 388 (M, 23), 342 (M – NS, 6), 180 (NO₂PhCNS, 100), 46 (NS, 58).



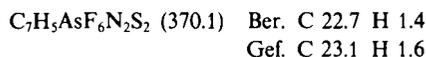
3,7-Bis[4-(trifluormethyl)phenyl]-1λ⁴,5,2,4,6,8-dithiatetrazocin (9): In 40 ml Et₂O werden 2.6 g (15.6 mmol) LiN(SiMe₃)₂ gelöst und

bei Raumtemp. zu einer Lösung von 2.7 g (15.8 mmol) *p*-CF₃PhCN in 40 ml Et₂O getropft. Nach 5 h gibt man 2.4 g (23.5 mmol) SCl₂ in 10 ml Et₂O zu und rührt weitere 12 h. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak., nimmt in *n*-Hexan auf, trennt vom LiCl ab und erhält nach Einengen der Lösung 1.7 g (52%) dunkelrotes **9**, Schmp. 107 °C. – IR (KBr, Nujol): 1427 cm⁻¹ st, 1325 sst, 1172 sst, 1140 sst, 1108 sst, 1059 sst, 1020 st, 850 sst, 779 st, 666 st, 558 st. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.6 (m, C₆H₄). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –63 (s). – MS (EI): *m/z* (%) = 434 (M, 5), 249 (CF₃PhCN₂S₂, 44), 78 (NS₂, 100). – (FI): *m/z* (%) = 434 (M, 100), 388 (M – NS, 72), 249 (CF₃PhCN₂S₂, 33).



4-Phenyl-1,2,3,5-dithiadiazolium-hexafluoroarsenat (10) und 3[PhCN₂S₂]⁺2[AsF₆]⁻Cl⁻ (11): 0.63 g (2.1 mmol) **2** und 0.63 g (2.1 mmol) AgAsF₆ werden in einem Glasdruckkolben auf –190 °C gekühlt. Nach Einkondensieren von 20 ml SO₂ läßt man den Kolben auf Raumtemp. erwärmen und rührt weitere 12 h. Man trennt den Niederschlag ab, entfernt langsam SO₂ i. Vak. und erhält 0.55 g rotes **10** (70%) und 0.11 g gelbes **11** (50%) in einkristalliner Form. **10** und **11** wurden manuell getrennt.

10: Schmp. 132 °C. – IR (KBr, Nujol): 1490 cm⁻¹ sst, 1470 st, 928 st, 748 st, 712 sst, 700 sst, 695 sst, 678 st, 560 st, 398 sst. – MS (EI): *m/z* (%) = 181 (PhCN₂S₂, 74), 103 (PhCN, 51), 78 (NS₂, 100).



Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² · 10⁻¹) von **10** (äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U_{ij}*-Tensors)

	x	y	z	U(eq)
As	3505(1)	668(1)	1118(1)	49(1)
F(1)	4141(5)	-1813(8)	1144(5)	171(3)
F(2)	2913(4)	3198(9)	1067(5)	156(3)
F(3)	4367(3)	1708(11)	1898(3)	141(2)
F(4)	2664(4)	-330(11)	336(3)	152(3)
F(5)	4232(3)	1672(7)	330(2)	91(1)
F(6)	2801(3)	-350(8)	1905(2)	104(2)
S(1)	6018(1)	748(3)	6131(1)	63(1)
N(1)	7102(3)	-206(7)	6078(3)	52(1)
C(1)	7844(3)	1256(8)	6324(3)	40(1)
N(2)	7596(3)	3398(7)	6602(3)	52(1)
S(2)	6459(1)	3902(2)	6605(1)	61(1)
C(11)	8885(3)	596(7)	6298(3)	39(2)
C(12)	9126(4)	-1543(9)	5935(3)	49(2)
C(13)	10116(4)	-2122(9)	5899(3)	54(2)
C(14)	10860(4)	-649(9)	6210(3)	54(2)
C(15)	10621(4)	1469(9)	6574(3)	54(2)
C(16)	9639(4)	2086(8)	6621(3)	47(2)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in **10**

As-F(1)	166.5 (5)	As-F(2)	165.9 (5)
As-F(3)	169.7 (5)	As-F(4)	167.1 (5)
As-F(5)	171.0 (4)	As-F(6)	169.1 (4)
S(1)-N(1)	157.3 (5)	S(1)-S(2)	202.3 (2)
N(1)-C(1)	133.7 (6)	C(1)-N(2)	135.4 (6)
C(1)-C(11)	146.0 (7)	N(2)-S(2)	156.3 (4)
F(1)-As-F(2)	177.3(3)	F(1)-As-F(3)	87.9(3)
F(2)-As-F(3)	91.3(3)	F(1)-As-F(4)	92.3(3)
F(2)-As-F(4)	88.5(3)	F(3)-As-F(4)	179.0(2)
F(1)-As-F(5)	88.9(3)	F(2)-As-F(5)	88.5(3)
F(3)-As-F(5)	88.1(2)	F(4)-As-F(5)	90.9(2)
F(1)-As-F(6)	90.4(3)	F(2)-As-F(6)	92.3(3)
F(3)-As-F(6)	91.4(2)	F(4)-As-F(6)	89.6(2)
F(5)-As-F(6)	179.1(2)	N(1)-S(1)-S(2)	94.8(2)
S(1)-N(1)-C(1)	116.4(4)	N(1)-C(1)-N(2)	117.4(4)
N(1)-C(1)-C(11)	121.9(4)	N(2)-C(1)-C(11)	120.7(4)
C(1)-N(2)-S(2)	116.0(3)	S(1)-S(2)-N(2)	95.3(2)
C(1)-C(11)-C(12)	119.8(4)	C(1)-C(11)-C(16)	120.5(4)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **11** (äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	U(eq)
As(1)	0	0	0	59(1)
F(1)	-1679(5)	289(2)	-1002(2)	115(1)
F(2)	1180(6)	-567(1)	-658(2)	108(1)
F(3)	-1864(5)	-623(1)	120(2)	101(1)
As(2)	8735(1)	2500	3572(1)	47(1)
F(4)	8427(5)	2500	2363(2)	77(1)
F(5)	11525(5)	2500	3674(3)	89(2)
F(6)	9037(6)	2500	4769(2)	72(1)
F(7)	8720(5)	3378(1)	3552(2)	93(1)
F(8)	5941(5)	2500	3442(3)	96(2)
Cl	2993(2)	2500	800(1)	55(1)
S(1')	1545(2)	6982(1)	209(1)	64(1)
N'	3981(5)	6906(2)	808(2)	63(1)
C(1')	5040(8)	7500	1072(4)	52(2)
C(11')	7291(9)	7500	1652(4)	59(2)
C(12')	8369(7)	6885(3)	1903(3)	77(2)
C(13')	10500(8)	6883(3)	2451(4)	100(2)
C(14')	11522(12)	7500	2723(5)	118(5)
S(2)	12550(2)	3586(1)	2197(1)	61(1)
S(1)	15176(2)	3865(1)	1661(1)	56(1)
N(2)	12724(5)	4218(2)	2892(2)	60(1)
N(1)	15743(5)	4535(2)	2288(2)	55(1)
C(1)	14386(6)	4660(2)	2882(2)	47(1)
C(11)	14691(6)	5266(2)	3506(2)	55(1)
C(12)	16511(7)	5693(2)	3547(3)	75(2)
C(13)	16769(9)	6253(3)	4154(4)	91(2)
C(14)	15267(10)	6384(3)	4704(3)	87(2)
C(15)	13487(8)	5967(2)	4661(3)	78(2)
C(16)	13174(7)	5402(2)	4070(3)	65(2)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) in **11**

S(2)-S(1)	200.1(2)	N(2)-C(1)	133.4(5)
S(1)-N(1)	157.9(3)	C(1)-C(11)	146.8(5)
N(1)-C(1)	133.7(5)		
S(2)-S(1)-N(1)	95.7(1)	S(1)-S(2)-N(2)	94.8(1)
S(1)-N(1)-C(1)	115.2(2)	S(2)-N(2)-C(1)	116.3(3)
N(2)-C(1)-C(11)	120.4(3)	N(2)-C(1)-N(1)	118.1(3)
		N(1)-C(1)-C(11)	121.5(3)

11: Schmp. 145°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{As}_2\text{ClF}_{12}\text{N}_6\text{S}_6$ (956.8) Ber. C 26.3 H 1.6 Cl 3.7
Gef. C 28.2 H 1.7 Cl 3.1

Röntgenstrukturanalyse von 10 und 11: Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) benutzt. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert.

10: $[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, $M_r = 370.16$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 1350.4(8)$, $b = 575.4(3)$, $c = 1515.6(8)$ pm, $\beta = 94.85(5)^\circ$, $V = 1.1734$ nm³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 3.29$ mm⁻¹, $\rho = 2.09$

Mgm⁻³, Kristallgröße $0.2 \times 0.4 \times 0.6$ mm, 2697 Reflexe gemessen, davon 1534 symmetrieeunabhängig mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ für alle Berechnungen verwendet, 192 verfeinerte Parameter, $R = 0.040$, $R_w = 0.058$ [wobei $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.0004 F_o^2]$, maximale und minimale Restelektronendichte 0.5 bzw. $-0.5 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$.

11: $3[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}_2\text{S}_2)^+2[\text{AsF}_6]^- \text{Cl}^-]$, $M_r = 956.8$, Raumgruppe $P2_1/m$, $a = 614.1(3)$, $b = 1933.2(10)$, $c = 1448.1(7)$ pm, $\beta = 101.80(1)^\circ$, $V = 1.6828$ nm³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 2.51$ mm⁻¹, $\rho = 1.936$ Mgm⁻³, Kristallgröße $0.4 \times 0.4 \times 0.5$ mm, 4576 Reflexe vermessenen, davon 2044 symmetrieeunabhängig mit $F_o > 3(F_o)$ für alle Berechnungen verwendet, 248 verfeinerte Parameter, $R = 0.031$, $R_w = 0.039$ [wobei $w = 1/[\delta^2(F_o) + 0.0004 F_o^2]$, maximale und minimale Restelektronendichte 0.3 bzw. $-0.3 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$.

In Tab. 2–5 sind die Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel von **10** und **11** angegeben.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53464, des Autors und des Zeitschriftentitates angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

2: 76843-75-9 / **3**: 24261-90-3 / **4**: 117357-77-4 / **7**: 119273-49-3 / **8**: 119273-50-6 / **9**: 119273-51-7 / **10**: 119273-52-8 / **11**: 119273-53-9 / LiN(SiMe₃)₂: 4039-32-1 / PhCN: 100-47-0 / *p*-NO₂PhCN: 619-72-7 / *p*-CF₃PhCN: 455-18-5 / SCl₂: 10545-99-0

¹ I. Ernest, W. Holick, G. Rihs, D. Schomburg, G. Shoham, D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1540.

² H. W. Roesky, N. Benmohamed, K. Keller, N. Keweloh, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1249; H. W. Roesky, N. Benmohamed, *Chem.-Ztg.* **11** (1986) 417; H. W. Roesky, A. Thiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2811.

³ A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9** (1973) 351.

⁴ R. T. Boere, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **331** (1987) 161.

⁵ R. J. Gillespie, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 253; R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3799.

⁶ H. U. Höfs, R. Mews, W. Clegg, M. Noltemeyer, M. Schmidt, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **116** (1983) 416.

⁷ H. U. Höfs, J. W. Bats, R. Gleiter, G. Hartmann, R. Mews, M. Eckert-Maksic, H. Oberhammer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3781.

⁸ A. Vegas, A. Perez-Salazar, A. J. Banister, R. G. Hey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1812.

⁹ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.

¹⁰ Der Schwefel ließ sich durch Auswaschen weitgehend entfernen. [342/88]