

Chlorthiatriazine

Shan-Jia Chen^a, Ulrich Behrens^b, Eberhard Fischer^c, Rüdiger Mews^{*a}, Frank Pauer^d, George M. Sheldrick^d, Dietmar Stalke^d und Wolf-Dieter Stohrer^e

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen^a,
Leobenerstraße, D-28334 Bremen

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg^b,
Martin-Luther-King Platz 6, D-20146 Hamburg

Fachbereich Chemie der Universität Rostock^c,
Buchbinderstraße 9, D-18055 Rostock

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^d,
Tammanstraße 4, D-37077 Göttingen

Institut für Organische Chemie der Universität Bremen^e,
Leobenerstraße, D-28334 Bremen

Eingegangen am 5. Juni 1993

Key Words: Thiatriazines, trichloro, preparation, structures / Calculations, MNDO

Chlorothiatriazines

From (CISN)₃ (**1**) and ClCN (**2**) 1,3,5-trichloro-1,3,2,4,6-dithiatriazine (ClCN)(CISN)₂ (**3**) was prepared in 26% yield. **3** reacts slowly further with excess **2** to give thiatriazine (ClCN)₂(CISN) (**14**) and triazine (ClCN)₃ (**16**). A mechanism for the (CISN)/

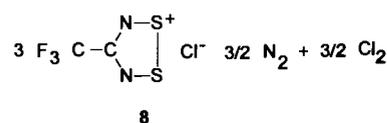
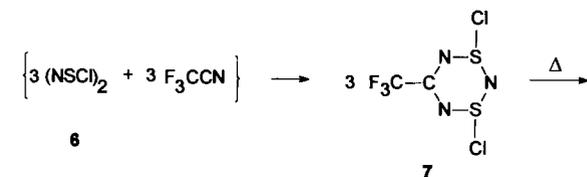
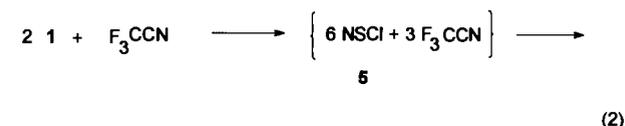
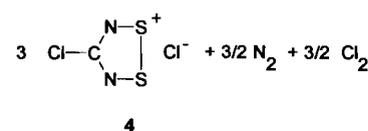
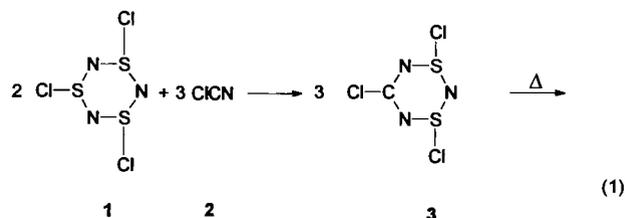
(ClCN) exchange is proposed. The structures of **3**, **14**, and **16** have been determined by X-ray diffraction. The bonding situation in the system (CISN)_n(ClCN)_{3-n} ($n = 0-3$) is discussed.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit ringhalogenierten Thiatriazinen und deren Folgereaktionen. Eingehend untersucht wurden von uns das 5-(Trifluormethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazin^[1-5] und das 3,5-Difluor-1,2,4,6-thiatriazin-System^[6]. Strukturbestimmungen an den perfluorierten Derivaten F₃CCN₃S₂F₂^[4] und F₃C₂N₃S^[6] (Elektronenbeugung in der Gasphase) liegen vor. Es konnten jedoch keine eindeutigen Aussagen darüber gemacht werden, wie sich in der Reihe der Thiatriazine (XCN)_n(XSN)_{3-n} der Kohlenstoff-Schwefel-Austausch auf Struktur- und Bindungsverhältnisse auswirkt, da die Synthese in sich homogener Reihen mit $n = 0-3$ bisher nicht gelungen war. Bei den Chlorderivaten wurden mit (ClCN)₃^[7], (ClCN)₂(CISN)^[8] und (CISN)₃^[9] bis auf (ClCN)(CISN)₂ alle Möglichkeiten verifiziert. Bei den Fluorderivaten sind lediglich (FCN)₃^[10] und (FSN)₃^[11] in der Literatur beschrieben, das erste gemischte C/S-System, (FCN)₂(FSN), konnten wir durch Metathese aus dem entsprechenden Chlorderivat darstellen^[6].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Synthese und Struktur von 1,3,5-Trichlor-1λ⁴,3λ⁴,2,4,6-dithiatriazin (**3**). Um Struktur- und Bindungsverhältnisse in der Reihe (ClCN)_n(CISN)_{3-n} zusammenhängend diskutieren zu können, wurden die Strukturen von (ClCN)₂(CISN) (**14**) und (ClCN)₃ (**16**) ebenfalls bestimmt.

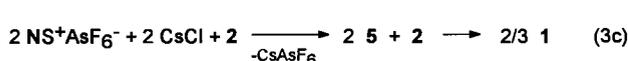
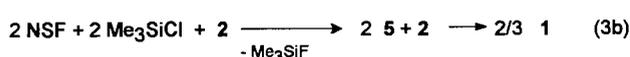
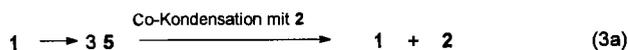
A. Zur Synthese von 1,3,5-Trichlor-1λ⁴,3λ⁴,2,4,6-Dithiatriazin (**3**)

(NSCl)₃ (**1**) reagiert mit überschüssigem ClCN (**2**) bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Tagen in 26proz. Aus-

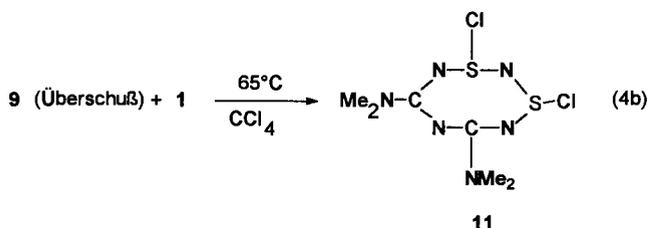
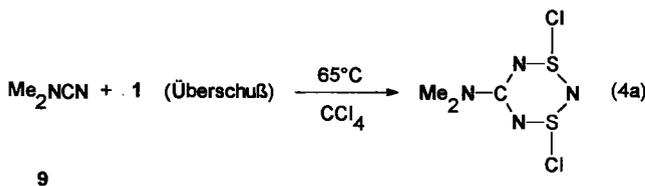


beute zu dem Dithiatriazin 3. Die Verwendung von CCl_4 als Lösungsmittel beeinflusst die Reaktion nicht, setzt man jedoch SO_2 ein, so wird das gewünschte Produkt nicht beobachtet, da Solvens und 1 miteinander reagieren^[12]. Die Beschleunigung der Umsetzung durch Temperaturerhöhung ist nicht möglich, da auch hier – analog zu der Umsetzung von 1 mit CF_3CN (Gl. 2a) – in größerem Maße Zersetzung zu dem entsprechenden Dithiadiazoliumchlorid erfolgt^[13,14] [Gl. (1)–(2)].

Als möglichen Bildungsmechanismus für 7 hatten wir die Dissoziation von 1 zu monomerem ClCN (5) als Primärschritt postuliert^[1]. Da jedoch ausschließlich zwei NSCl -Einheiten im Produkt gefunden werden, schien 6 als reaktive Zwischenstufe wahrscheinlich. Auch der langsame Verlauf von Reaktion (1) wird hierdurch erklärt, 1 ist bei Raumtemperatur nur zu einem sehr geringen Maße in Monomere zerfallen. Zur Stützung des postulierten Mechanismus haben wir 5 auf unterschiedlichem Wege erzeugt und in situ oder unter Co-Kondensationsbedingungen^[15] mit 2 zur Reaktion gebracht [Gl. (3)].

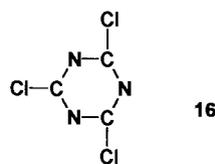
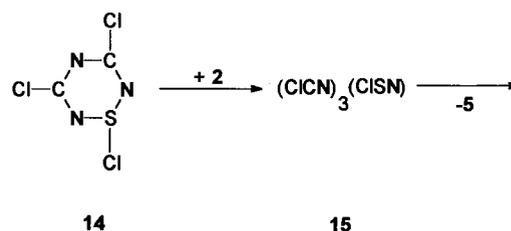
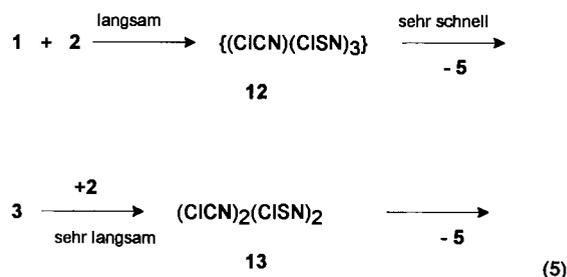


In allen Fällen wurde fast ausschließlich die Bildung von 1 beobachtet, 2 blieb unverändert oder trimerisierte zu $(\text{ClCN})_3$. Diesen Untersuchungen nach kann monomeres NSCl (5) als Primärprodukt und Vorstufe von $(\text{NSCl})_2$ bei der Bildung von Dithiatriazinen ausgeschlossen werden.



Chivers et al. haben die Umsetzung von 1 mit *N,N*-Dialkylcyanamiden $\text{R}_2\text{N}-\text{CN}$ eingehender untersucht^[16]. Ihren Arbeiten nach bildet sich z. B. das Dimethylaminoderivat 10 in 93proz. Ausbeute, wenn ein Unterschub an Me_2NCN (9) langsam zu überschüssigem 1 bei ca. 65°C in CCl_4 gegeben wird. Bei Verwendung eines Überschusses an 9 wird unter den gleichen Bedingungen das achtgliedrige Ringsystem $(\text{Me}_2\text{NCN})_2(\text{ClCN})_2$ (11) in 61proz. Ausbeute isoliert. Als Zwischenprodukt nahmen auch diese Autoren das Dimere 6 an. Es addierte eine Nitrileinheit unter Bildung von linearem $(\text{ClCN})_2(\text{RCN})$ [mit benachbarten (ClCN) -Gruppen], das im Folgeschritt cyclisiert oder – wenn Nitril im Überschub vorhanden ist – eine weitere R_2NCN -Einheit addiert und sich durch Ringbildung zu 11 stabilisiert [Gl. (4)].

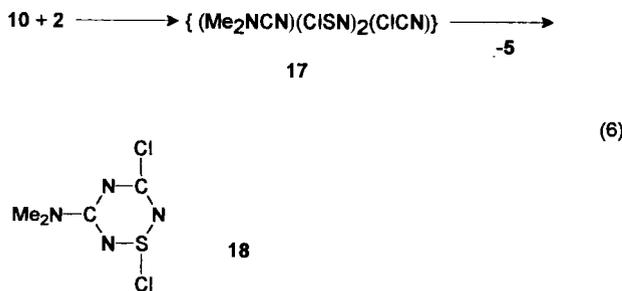
Wird 3 über einen Zeitraum von mehreren Monaten in Gegenwart von überschüssigem ClCN aufbewahrt, so erfolgt die fast völlige Umwandlung zu $(\text{ClCN})_2(\text{ClCN})$ (14) und $(\text{ClCN})_3$ (16), die durch Sublimation von einem schwerer flüchtigen Rückstand abgetrennt werden können. Die massenspektroskopischen Untersuchungen des Rückstands zeigten die Bruchstücke $\text{C}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_3^+$ und $\text{C}_3\text{N}_4\text{S}\text{Cl}_3^+$, die wir den Ringsystemen $(\text{ClCN})_2(\text{ClCN})_2$ (13) (dem Analogen zu 11) und $(\text{ClCN})_3(\text{ClCN})$ (15) zuordnen. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß die Bildung der gemischt S,C-haltigen Ringsysteme über Additions-(Ringverengungs-) und Zerfalls-(Ringverengungs-)schritte erfolgt [Gl. (5)].



Hinweise auf das achtgliedrige Ringsystem 12 haben wir bisher nicht aus der Umsetzung von 1 mit 2 erhalten. Daß ein solches Zwischenprodukt nicht unmöglich ist, zeigt die Isolierung des Salzes $\text{CF}_3\text{CS}_3\text{N}_4^+\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4^-$ – allerdings in

sehr geringer Ausbeute – aus der Reaktion von **1** mit CF_3CN in SO_2 als Solvens^[17]. Die Bildung des Kations läßt sich über ein Additionsprodukt analog **12** und anschließende Dechlorierung erklären.

Als weitere Bestätigung des postulierten Additions-Eliminierungsmechanismus werten wir die Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{NCN})(\text{CISN})_2$ (**10**) mit **2**. Bei Raumtemperatur konnte zwar nicht das primär erwartete Additionsprodukt **17** isoliert werden, die Massenspektren des Rückstands der Reaktion ergeben jedoch Hinweise auf die Bildung von **18** [Gl. (6)].



B. Strukturuntersuchungen

Die Molekülstrukturen von **3**, **14** und **16** sind mit Bindungslängen und -winkeln in den Abb. 1–3 wiedergegeben, Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen in Tab. 5 aufgeführt.

a) 1,3,5-Trichlor-1 λ^4 ,3 λ^4 ,2,4,6-Dithiatriazin (**3**)

3 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur von **3** (Abb. 1) entspricht der anderer 1,3-Dichlor-1 λ^4 ,3 λ^4 ,2,4,6-dithiatriazine $(\text{RCN})(\text{CISN})_2$ ($\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$ ^[18], CF_3 ^[1], Et_2N ^[16], Ph ^[19]), die bis-axiale Anordnung der schwefelgebundenen

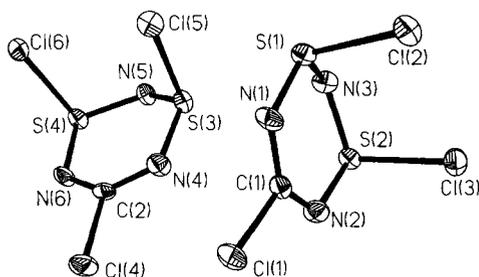


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall; Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: C(1)–Cl(1) 172.2(3), C(1)–N(1) 132.5(4), C(1)–N(2) 131.6(4), N(1)–S(1) 160.1(3), S(1)–Cl(2) 214.2(1), S(1)–N(3) 160.3(3), N(2)–S(2) 162.5(3), S(2)–Cl(3) 209.5(1), S(2)–N(3) 162.6(2), C(2)–Cl(4) 172.6(3), C(2)–N(4) 131.6(4), C(2)–N(6) 131.7(4), N(4)–S(3) 162.4(3), S(3)–Cl(5) 212.1(1), S(3)–N(5) 160.6(3), N(5)–S(4) 161.4(2), S(4)–Cl(6) 209.3(1), S(4)–N(6) 162.2(3); Cl(1)–C(1)–N(1) 113.7(2), Cl(1)–C(1)–N(2) 113.1(2), N(1)–C(1)–N(2) 133.1(3), C(1)–N(1)–S(1) 119.3(2), N(1)–S(1)–Cl(2) 101.1(1), N(1)–S(1)–N(3) 111.2(1), Cl(2)–S(1)–N(3) 106.7(1), C(1)–N(2)–S(2) 120.3(2), N(2)–S(2)–Cl(3) 102.6(1), N(2)–S(2)–N(3) 109.9(1), Cl(3)–S(2)–N(3) 105.8(1), S(1)–N(3)–S(2) 119.1(2), Cl(4)–C(2)–N(4) 113.0(2), Cl(4)–C(2)–N(6) 113.2(2), N(4)–C(2)–N(6) 133.9(3), C(2)–N(4)–S(3) 118.6(3), N(4)–S(3)–Cl(5) 100.3(1), N(4)–S(3)–N(5) 111.4(1), Cl(5)–S(3)–N(5) 106.7(1), S(3)–N(5)–S(4) 119.4(2), N(5)–S(4)–Cl(6) 105.7(1), N(5)–S(4)–N(6) 110.3(1), Cl(6)–S(4)–N(6) 102.1(1), C(2)–N(6)–S(4) 120.1(2)

Chloratome läßt sich als anomerer Effekt erklären^[4]. **3** liegt, wie alle anderen S,S' -Dichlordithiatriazine, in einer abgeflachten Sesselkonformation vor. Mit **3** werden weitere ergänzende experimentelle Daten über den Einfluß der C-gebundenen Substituenten auf die intraanularen Bindungslängen zugänglich (Tab. 1). Diese Abhängigkeit haben wir bereits eingehend im Zusammenhang mit MNDO-Rechnungen^[20] auf der Basis des Grenzorbtalmodells erklärt^[2].

Tab. 1. Mittlere Bindungslängen [pm] in S,S' -Dichlordithiatriazinen

R	C(1)–N(2)	N(2)–S(3)	S(3)–N(4)	S–Cl	Lit.
Cl	131.6	161.8	161.2	211.3	[a]
CF_3	132.9	161.4	160.3	209.2	[1]
Ph	133.5	159.0	160.8	215.5	[19]
Me_2N	134.4	156.6	159.2	220.9	[18]
Et_2N	135.1	156.6	159.6	221.5	[16]

[a] Diese Arbeit.

b) 1,3,5-Trichlor-1 λ^4 ,2,4,6-Thiatriazin (**14**)

In Tab. 2 sind die bisher bekannten Strukturen von Thiatriazinen aufgeführt. Das Trifluorderivat $(\text{FCN})_2(\text{FSN})$ wurde in der Gasphase mit Hilfe der Elektronenbeugung untersucht, wobei für die CN-Abstände jedoch lediglich ein Mittelwert bestimmt werden konnte^[6]. Die Röntgenstrukturanalyse an **14** (Abb. 2) führten wir bei -120°C durch und erhielten verlässliche Werte mit sehr geringen Standardab-

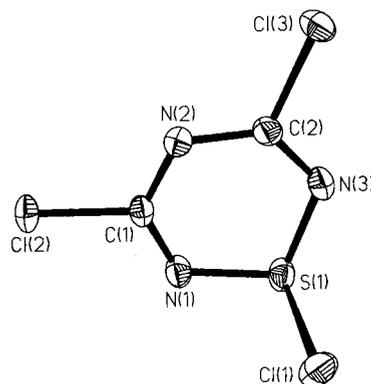
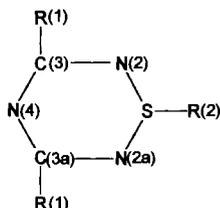


Abb. 2. Molekülstruktur von **14** im Kristall; Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: S(1)–Cl(1) 213.2(1), S(1)–N(1) 161.6(1), S(1)–N(3) 161.4(2), N(1)–C(1) 131.9(2), C(1)–Cl(2) 172.1(2), C(1)–N(2), 133.1(2), N(2)–C(2) 133.6(2), C(2)–Cl(3) 171.2(2), C(2)–N(3) 131.8(2); Cl(1)–S(1)–N(1) 102.3(1), Cl(1)–S(1)–N(3) 102.0(1), N(1)–S(1)–N(3) 109.2(1), S(1)–N(1)–C(1) 115.2(1), N(1)–C(1)–Cl(2) 114.6(1), N(1)–C(1)–N(2) 130.5(1), Cl(2)–C(1)–N(2) 114.9(1), C(1)–N(2)–C(2) 115.7(1), N(2)–C(2)–Cl(3) 115.5(1), N(2)–C(2)–N(3) 129.7(2), Cl(3)–C(2)–N(3) 114.7(1), S(1)–N(3)–C(2) 115.8(1)

Tab. 2. Bindungslängen [pm] bisher untersuchter Thiatriazine



R(1)	R(2)	S(1)–N(2) S(1)–N(2a)	N(2)–C(3) N(2a)–C(3a)	C(3)–N(4) C(3a)–N(4)	Lit.
F	F	159.2	131.5	131.5	[6]
Cl	Cl	161.5	131.9	133.4	[a]
Cl	NiPr ₂	165.5	130.0	132.9	[22]
S	NiPr ₂	164.4	131.8	133.1	[22]
Ph	Cl	158.3 (159.2)	134.8 (133.2)	133.1 (134.8)	[20]
Ph	I	160.4 (160.3)	134.1 (133.6)	133.1 (134.4)	[21]
Ph	+	153.5	136.9	133.2	[23]

^[a] Diese Arbeit.

weichungen. In Übereinstimmung mit den Strukturen anderer Thiatriazine liegt in **14** ein planares N₃C₂-Gerüst vor. Aus dieser Ebene weicht das Schwefelatom in Richtung des axial-ständigen S-gebundenen Chlorsubstituenten um 31.4 pm ab.

Die Substituenten R(1) und R(2) (Numerierung der Substituenten s. Tab. 2) haben praktisch keinen Einfluß auf die Bindungslängen C(3)–N(4); MNDO-Berechnungen zeigen das gleiche Ergebnis (vgl. Tab. 3, oben), wobei allerdings die MNDO-berechneten Werte konstant um ca. 3 pm länger sind als die experimentell bestimmten.

Für die Bindungslängen S(1)–N(2) und N(2)–C(3) korrelieren die MNDO-berechneten Werte gut mit den experi-

Tab. 3. MNDO-berechnete Bindungslängen [pm] der experimentell untersuchten Thiatriazine (oben), einiger Modellthiatriazine mit R(1) = H und verschiedenen R(2) (Mitte) sowie mit R(2) = H und verschiedenen R(1) (unten)

R(1)	R(2)	S(1)–N(2)	N(2)–C(3)	C(3)–N(4)
Cl	Cl	161.9	133.5	135.8
Cl	NH ₂ ^[a]	164.4	132.6	135.9
SH ^[b]	NH ₂ ^[a]	164.1	133.4	136.5
Ph	Cl	160.4	134.9	136.3
Ph	+	155.3	137.7	136.3
H	H	164.4	133.2	136.1
H	Cl	161.6	133.9	135.9
H	NH ₂	164.2	133.2	136.0
H	+	156.4	135.9	135.8
H	H	164.4	133.2	136.1
Cl	H	164.7	132.9	135.9
SH ^[b]	H	164.3	133.5	136.5
Ph	H	163.5	134.1	136.5

^[a] Zur Simulation der NiPr₂-Gruppe. — ^[b] Zur Simulation der SPh-Gruppe.

mentell bestimmten, wobei allerdings der berechnete Substituenteneinfluß weniger stark ausgeprägt ist als der experimentell gefundene und die MNDO-berechneten Bindungslängen für N(2)–C(3) im Mittel um 1.5 pm zu lang sind.

Die zumindest tendenzielle Reproduzierbarkeit der gefundenen Substituenteneinflüsse durch die MNDO-Rechnungen läßt erwarten, daß diese Substituenteneinflüsse auch auf der Grundlage des qualitativen Orbitalmodells verständlich sind. Um den Einfluß der Substituenten R(1) und R(2) aufzutrennen, sind in Tab. 3 die MNDO-berechneten Bindungslängen für verschiedene R(2) mit konstantem R(1) = H und für verschiedene R(1) mit konstantem R(2) = H aufgelistet, zusammen mit den MNDO-berechneten Werten der experimentell untersuchten Verbindungen. Der Vergleich der letzteren (Tab. 3 oben) mit den ersteren (Tab. 3 Mitte und unten) zeigt, daß sich der berechnete Gesamteinfluß von R(1) und R(2) auf die Bindungslängen aus den berechneten Einzeleinflüssen von R(1) und R(2) additiv zusammensetzt. Damit ist zu erwarten, daß sich der Substituenteneinfluß von R(1) und R(2) auch qualitativ getrennt behandeln läßt.

Am einfachsten sind die Substituenteneinflüsse auf die Bindungsverhältnisse verständlich, wenn das Molekül als Triazapentadienyl-Anion, das mit einer S(1)–R(2)⁺-Einheit bzw. den Liganden R(1) wechselwirkt, interpretiert wird, wie dies in Abb. 3 gezeigt wird und bereits in Zusammenhang mit den Fluorthiatriazinen^[6] erwähnt und begründet wurde. Aus Symmetriegründen findet keine Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten π -Orbital Ψ_4 des Pentadienylfragments und dem σ -Orbital des SR-Fragments statt. Die Hyperkonjugation ist damit praktisch beschränkt (Vgl. Abb. 3) auf die Wechselwirkung I zwischen dem energetisch tief liegenden Orbital σ^* und dem energetisch hoch liegenden HOMO Ψ_3 des Pentadienylfragments; die symmetriebedingt

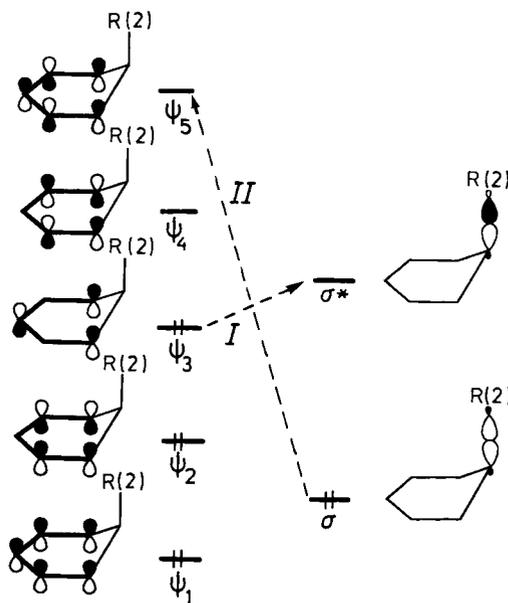


Abb. 3. Hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen des Modellfragmentes Triazapentadienyl-Anion und den Orbitalen der Bindung S(1)–R(2)

mögliche Wechselwirkung II ist aus energetischen Gründen vernachlässigbar.

Diese hyperkonjugative Wechselwirkung bestimmt stark und entscheidend die Bindungslängen S(1)–N(2): je energetisch tiefer das σ^* -Orbital, desto stärker die Hyperkonjugation, desto kürzer die Bindung S(1)–N(2).

Zwischen den MNDO-berechneten LUMO-Energien des Modellfragments $\text{H}_2\text{SR}(2)^+$ und den MNDO-Bindungslängen S(1)–N(2) der Tab. 3, Mitte, besteht ein akzeptabler linearer Zusammenhang. Da das HOMO Ψ_3 praktisch keine Koeffizientendichte an den beiden C-Atomen aufweist, hat der partielle Elektronentransfer aus Ψ_3 nach σ^* im Gefolge der Hyperkonjugation keinen Einfluß auf die Ringbindungen zum C-Atom, also auf die Bindungslängen C(3)–N(4) und C(3)–N(2).

Die beim Übergang von R(2) = H zu R(2) = Cl dennoch auftretende marginale, und die beim Übergang von R(2) = H zum „Substituenten“ R(2) = + ermittelte starke Dehnung der Bindung N(2)–C(3) läßt sich folglich nicht mit diesem einfachen, lediglich auf die HOMO-LUMO-Wechselwirkung beschränkten hyperkonjugativen Modell verstehen. Zum Verständnis bedarf es eines Korrelationsdiagramms für die Dissoziation des Liganden R(2) unter Ausbildung des positiv geladenen Aromaten, wie dies in Abb. 4 gezeigt ist; die dort aufgeführten, MNDO-berechneten Änderungen der Koeffizientendichten erklären zwanglos, daß mit zunehmender Hyperkonjugation – bis zum Extremfall der Dissoziation – die Bindung S(1)–N(2) dramatisch gestärkt und die Bindung N(2)–C(3) geschwächt wird; im Bereich der Bindung C(3)–N(4) nimmt der bindende Charakter

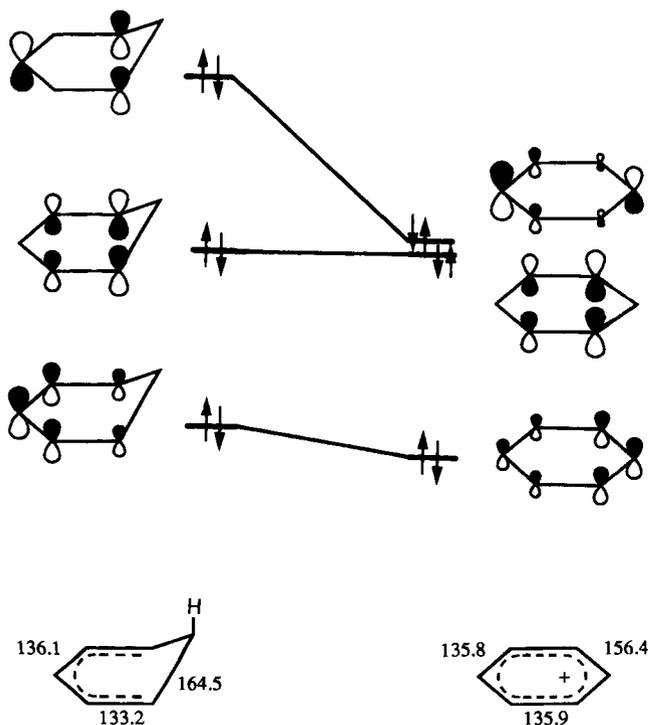


Abb. 4. MNDO-berechnetes Korrelationsdiagramm für die Dissoziation des Liganden R(2) = H⁻ (oben); MNDO-berechnete Bindungslängen des Eduktes und Produktes dieser Dissoziation (unten)

im tiefsten gezeigten Orbital ab, im höchsten besetzten Orbital zu; beide Effekte kompensieren sich offensichtlich.

Die Substituenten R(1) zeigen koeffizientenbedingt keine Wechselwirkung mit dem HOMO Ψ_3 und haben damit auch keinen direkten Einfluß auf das Ausmaß der Wechselwirkung dieses Orbitals mit σ^* , d.h. die Substituenten R(1) haben praktisch keinen Einfluß auf die hyperkonjugativ determinierte Bindungslänge N(2)–S(1) wie Tab. 3 unten bestätigt.

Die mögliche Wechselwirkung von Donoren R(1) mit dem (energetisch hochliegenden) antisymmetrischen LUMO Ψ_4 hat – bedingt durch die fehlenden Koeffizienten an den Atomen N(4) und S(1) – keinen Einfluß auf die Bindungslängen N(4)–C(3) und N(2)–S(1). Die durch diese mögliche Wechselwirkung erfolgte partielle Population des im Bereich C(3)–N(2) antibindenden Orbitals sollte allerdings dehnen den Einfluß auf diese Bindung ausüben. Ein derartiger Effekt ist allenfalls andeutungsweise in den MNDO-Ergebnissen für R(1) = Phenyl zu erkennen. Offensichtlich liegt das Orbital Ψ_4 des auch im Gesamtmolekül sehr stark negativ geladenen Pentadienyl- π -Systems energetisch zu hoch, um mit Donoren R(1) wirksam wechselwirken zu können.

Zusammengefaßt läßt sich feststellen, daß die Substituenten R(2) einen starken, hyperkonjugativ determinierten Einfluß auf die benachbarte Bindung S(1)–N(2) ausüben. Einflüsse auf die Bindungslänge N(2)–C(3) sind geringfügig, auf die Bindungslänge C(3)–N(4) nicht vorhanden.

c) 1,3,5-Trichlor-2,4,6-triazin (16)

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 5) wurden durch fraktionierende Sublimation des Reaktionsprodukts der Umsetzung (5) erhalten. Die in der Literatur beschriebenen Strukturbestimmung an **16** beruhte auf Elektronenbeugungsdaten. Besonders starke Abweichungen im Vergleich zu unseren Werten zeigen die C–Cl-

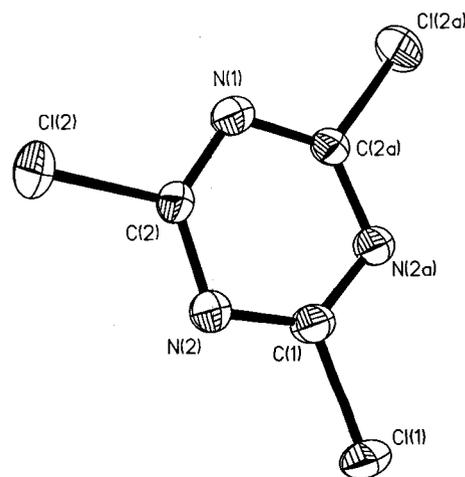
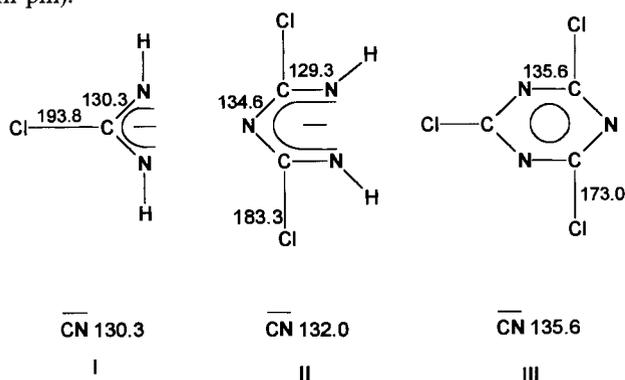


Abb. 5. Molekülstruktur von **16** im Kristall; Bindungslänge [pm] und Bindungswinkel [°]; Cl(1)–C(1) 172.2(5), Cl(2)–C(2) 171.5(4), N(1)–C(2) 133.7(5), N(1)–C(2A) 133.7(5), N(2)–C(1) 133.6(4), N(2)–C(2) 132.8(5), C(1)–N(2A) 133.6(4); C(2)–N(1)–C(2A) 113.1(4), C(1)–N(2)–C(2) 112.5(4), Cl(1)–C(1)–N(2) 116.1(2), Cl(1)–C(1)–N(2A) 116.1(2), N(2)–C(1)–N(2A) 127.8(5), Cl(2)–C(2)–N(1) 116.2(3), Cl(2)–C(2)–N(2) 116.7(3), N(1)–C(2)–N(2) 127.1(4)

Bindungslänge [168(3) pm^[25]] und der NCN-Winkel [125(3)°], während der CN-Abstand (133.0 pm) im Bereich der Fehlergrenze unserer Bestimmung liegt. Das Ringsystem ist – wie erwartet völlig planar. Der CN-Abstand liegt in dem für andere 6- π -Systeme gefundenen Bereich.

C. Diskussion der Struktur- und Bindungsverhältnisse in Chlor-Triazinen (ClCN)_n(ClSN)_{3-n} (n = 0–3)

Mit der Synthese von **3** konnte die Lücke in der Reihe (ClCN)_n(ClSN)_{3-n} (n = 0–3) geschlossen werden. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die durch den C/S-Austausch bewirkte Änderung von Struktur- und Bindungsverhältnissen zusammenhängend auf der Basis experimenteller Daten zu diskutieren. In Tab. 4 sind die Bindungsabstände und Winkelsummen aufgeführt. Wie aus den Winkelsummen hervorgeht, bewirkt der Austausch S gegen C eine Einebnung des Ringsystems, (ClSN)₃ liegt in der Sesselkonformation vor und zeigt die größte Abweichung von der Planarität^[26]. Bei den gemischt C/S-haltigen Derivaten ist der C_xN_y-Teil jeweils planar, der Heteroaromat **16** ist völlig eben. Die thermische Stabilität der Heterocyclen nimmt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zu. Mit den intraanularen Bindungsabständen als Stabilitätskriterium würde man den gegenläufigen Trend erwarten, denn die SN-Abstände nehmen geringfügig zu, deutlicher ausgeprägt ist dieser Effekt bei den CN-Abständen. Diese experimentellen Daten sprechen ebenfalls für die vorher geschriebenen Bindungsmodelle. Für die Cl_xC_xN_y(–)-Fragmente wird für die Reihenfolge I–III eine Abnahme des π -Bindungsgrads, eine Zunahme der mittleren CN-Bindungslänge erwartet (Angabe in pm):



Tab. 4. Vergleich der Bindungsabstände [pm] und Winkelsummen (W.S.) [°] in Triazinen (ClCN)_n(ClSN)_{3-n} (n = 0–3)

n=	S-Cl	C-Cl	SN ^o [a] SNa	CN ^o [a] CNa	W.S.	Lit.
0	212.8	—	160.5	—	712.3	[24]
1	211.3	172.3	161.8 161.2	131.6	713.3	[b]
2	213.2	171.7	161.5	131.8 133.4	716.1	[b]
3	—	171.7	—	133.4	720.0	[b]

[a] o: gegenüberliegend; a: benachbart. — [b] diese Arbeit.

Diese Abstufung steht – in abgeschwächter Form – in Übereinstimmung mit den in Tab. 4 aufgeführten experimentellen Bindungslängen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn E. Lork und Herrn R. Feldmann für die Durchführung einiger Rechnungen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Das Umfüllen von Feststoffen, Herstellen von IR-Verreibungen etc. erfolgte in Trockenboxen unter N₂ oder Argon. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **1**, **2**^[27], NSF^[28] und S₄N₄^[29] erfolgte nach Literaturvorschriften. – IR: Biorad FT-IR (Nujol oder Kel-F-Verreibungen zwischen KBr-Platten). – MS: Finnigan System 8200 (70 eV). – NMR: Bruker WH 360 (Lösung in CDCl₃, TMS int. Standard). – Elementaranalyse: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

1,3,5-Trichlor-1 λ^4 ,3 λ^4 ,2,4,6-dithiaziazin (**3**): Zu 39.0 g (160 mmol) **1** in einer druckfesten Steckfalle mit Teflonventil werden 43.0 g (699 mmol) **2** bei –196°C i. Vak. kondensiert. Die Reaktionsmischung wird 15 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend über ein Fallensystem (–40, –196, –196°C) durch fraktionierende Kondensation getrennt. Dabei wurde das Reaktionsgefäß bis auf 80°C erwärmt. Das Produkt verbleibt in der –40°C-Falle. Zur weiteren Reinigung wird es mit CH₂Cl₂ aufgenommen, die Lösung in einen Sublimationskolben übergeführt und der Rückstand nach Entfernen des Solvens mehrfach sublimiert. In reiner Form wurden 14.0 g (26%) **3** isoliert; Schmp. 42.5°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1463 cm⁻¹ w, 1438 s, 1380 w, 1348 w, 1299 w, 1244 vs, 1024 vw, 965 vw, 924 vs, 834 w, 775 m, 722 m, 702 m, 670 m, 561 s, 479 vs, 467 m, sh, 408 m. – ¹³C-NMR: δ = 163.6 (s). – MS (EI), m/z (%) (Angaben nur mit ³⁵Cl): 223 (10) [CN₃S₂Cl₃⁺], 188 (100) [CN₃S₂Cl₂⁺], 127 (30) [S₂N₂Cl⁺], 107 (60) [CN₂SCI⁺], 92 (60) [S₂N₂⁺], 78 (12) (S₂N⁺), 67 (8) [SCI⁺], 61 (5) [CNCl⁺]. – CCl₃N₃S₂ (224.5): ber. C 5.35, S 28.6; gef. C 5.43, S 27.9.

Umsetzungen von monomerem Thiazylchlorid (**5**) mit Chlorcyan (**2**)

a) Durch Co-Kondensation: In einem Kolben (65°C) mit Sublimationsfinger (70°C) wurden unter vermindertem Druck 1.74 g (7.12 mmol) **1** monomerisiert und mit 7.70 g (152 mmol) **2** in einem Fallensystem (–50, –196, –196°C) innerhalb 1 h co-kondensiert. In dem Kolben verblieben 0.55 g S₃N₃Cl₃ (2.25 mmol), in der –50°C-Falle Spuren S₄N₄, in der –196°C-Falle 1.19 g (4.87 mmol) S₃N₃Cl₃ und nicht umgesetztes ClCN. CN₃S₂Cl₃ (**4**) konnte nur in geringen Mengen nachgewiesen werden.

b) Umsetzungen von **2** mit in situ erzeugtem **5**

α) Aus NS⁺AsF₆⁻ und Cl⁻: Zu äquimolaren Mengen NS⁺AsF₆⁻ (0.44 g; 1.87 mmol) und CsCl (0.32 g; 1.90 mmol) wurden in einer druckfesten Schlenck-Apparatur überschüssiges **2** und 10 ml SO₂ als Solvens bei –196°C kondensiert. Nach dem Auftauen ändert sich die Farbe der Lösung innerhalb von 1 h von grün nach gelb. Arbeitet man das Produktgemisch rasch auf, wird lediglich **1** isoliert. Rührt man mehrere Tage bei Raumtemp., wird ClCN₂S₂⁺Cl⁻ (**4**) als Zersetzungsprodukt von **3** erhalten.

β) Aus Me₃SiCl und NSF: In eine Glasbombe wurden bei –196°C äquimolare Mengen Me₃SiCl (2.60 g, 24.0 mmol) und NSF (1.55 g, 23.9 mmol) sowie überschüssiges ClCN (1.00 g, 15.4 mmol) und 10 ml CCl₄ (als Lösungsmittel) kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde 2 d bei dieser Temperatur gerührt. Als flüch-

tige Produkte wurden Me_3SiF und nicht umgesetztes ClCN nachgewiesen, zurück blieb (NSCl)₃.

NSF und **2** reagieren bei Raumtemperatur nicht.

γ) Aus S_4N_4 und SO_2Cl_2 : Bei der Chlorierung von S_4N_4 mit SO_2Cl_2 zu **1** wird **5** als Zwischenprodukt erwartet. Wird S_4N_4 mit überschüssigem SO_2Cl_2 und **2** 1 d bei Raumtemp. gerührt, läßt sich lediglich **1** als Produkt nachweisen.

Experimentelles zu den Röntgenstrukturanalysen: $(\text{ClCN})_2(\text{ClSN})$ (**14**) wurde nach Literaturvorschrift dargestellt, geeignete Einkristalle von **3** und **14** für die Röntgenstrukturanalysen wurden durch Sublimation bei Raumtemp. erhalten. $(\text{ClCN})_3$ (**16**) wurde aus der Langzeitreaktion von **3** mit überschüssigem **2** durch fraktionierende Kondensation (0, -40, -196°C) als Inhalt der -40°C-Falle isoliert. Einkristalle wurden durch Sublimation erhalten. Die Daten der Strukturen **3** und **14** wurden bei -120°C^[30] auf einem Stoe-Siemens-AED, die der Struktur **16** bei 20°C auf einem Syntex-P2₁-AED mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm) gesammelt. Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS 90)^[31] gelöst und nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren verfeinert (SHELX 76)^[32]. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde im Falle von **3** ($\mu R = 0.39$), eine Extinktionskorrektur wurde bei **3** und **14** durchgeführt (Tab. 5).

Tab. 5. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen an **3**, **14** und **16**

	3	14	16
Summenformel	$\text{CCl}_3\text{N}_3\text{S}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{N}_3\text{S}$	$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$
Molmasse [g mol^{-1}]	224.5	204.5	184.4
T [°C]	-120	-120	20
Kristalldimensionen [mm]	0.5x0.7x0.7	0.5x0.5x0.5	0.5x0.4x0.3
Raumgruppe (Nr.)	$\bar{P}1$ (2)	$P2_1/c$ (14)	$C2/c$ (15)
a [pm]	714.6(2)	1191.5(2)	1301.0(7)
b [pm]	904.3(3)	748.2(2)	751.5(4)
c [pm]	1114.9(4)	758.2(2)	765.1(5)
α [°]	84.81(2)	90	90
β [°]	78.89(2)	96.87(2)	119.79(4)
γ [°]	77.15(3)	90	90
V [nm^3]	0.688	0.671	0.649
Formeleinheiten pro Zelle	4	4	4
ρ ber. [M gm^{-1}]	2.166	2.024	1.887
μ [mm^{-1}]	1.83	1.58	1.21
$F(000)$	440	400	360
2θ - Bereich [°]	8-55	8-52	8-60
Gemessene Reflexe	5121	1429	1097
davon unabhängig	3142	1310	913
davon beobachtet	3040	1242	712
R_{int}	0.1011	0.0082	0.0121
$F > p\sigma(F): p$	3	3	6
R	0.0499	0.0223	0.0666
wR	0.0686	0.0323	0.0687
Übereinstimmungsgüte S	3.25	2.19	-
Gewichtungsfaktor g	0.0001	0.0001	0.0007
Verfeinerte Parameter	164	83	43
Daten-Parameter-Verhältnis	18.5	15.0	16.6
Letzte Differenz-Fouriersynthese			
Größtes Maximum [$e^- \text{nm}^{-3} \times 10^2$]	10.7	3.5	6.6
Kleinste Minimum [$e^- \text{nm}^{-3} \times 10^2$]	9.6	3.2	7.7
Absorptionskorrektur	semiempirisch	-	-
Extinktionskorrektur	ja	ja	-

Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leo-

poldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-56 680, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39*, 1389–1392.
- [2] R. Maggiulli, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1881–1889.
- [3] R. Maggiulli, R. Mews, W.-D. Stohrer, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 29–34.
- [4] E. Jaudas-Prezel, R. Maggiulli, R. Mews, H. Oberhammer, T. Paust, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2123–2127.
- [5] R. Maggiulli, R. Mews, M. Noltemeyer, W. Offermann, R. Paape, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 39–45.
- [6] E. Fischer, E. Jaudas-Prezel, R. Maggiulli, R. Mews, H. Oberhammer, R. Paape, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1347–1352.
- [7] [7a] A. Serullas, *Ann. Chim. Phys.* **1828**, *38*, 379. — [7b] J. Liebig, *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie* **1828**, *15*, 359.
- [8] [8a] G. Voß, E. Fischer, G. Rembarz, W. Schramm, *Z. Chem.* **1976**, *16*, 358–359. — [8b] Vgl. J. Geevers, J. Th. Heckmann, W. T. Trompen, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 875–878.
- [9] [9a] A. Meuwens, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2311–2315. — [9b] Vgl. E. Demarcay, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1880**, *91*, 854, 1066.
- [10] D. W. Grisley, E. W. Gluesenkamp, S. A. Heining, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1802–1804.
- [11] [11a] H. Schröder, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *298*, 78–83 (1958). — [11b] O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1704–1709.
- [12] H.-U. Höfs, Dissertation, Univ. Göttingen, **1984**.
- [13] [13a] G. G. Alange, A. J. Banister, B. Bell, P. W. Millen, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 143–144; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 1192–1194. — [13b] H.-U. Höfs, J. W. Bats, R. Gleiter, G. Hartmann, R. Mews, M. Eckert-Maksic, H. Oberhammer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3781–3804.
- [14] A. Abplett, T. Chivers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 96–97.
- [15] Z. B. P. L. Timms in *Cryochemistry* (Hrsg.: G. A. Ozin, M. Moskovits), Wiley, New York, **1976**, S. 61ff.
- [16] T. Chivers, J. F. Richardson, N. M. R. Smith, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 47–50.
- [17] H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 1001–1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 988–989.
- [18] H. W. Roesky, P. Schäfer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, *38*, 347–349.
- [19] J. B. Graham III, A. W. Cordes, R. T. Oakley, R. T. Boeré, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 1835–1836.
- [20] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899–4907.
- [21] A. W. Cordes, P. J. Hayes, P. D. Josephy, H. Koenig, R. T. Oakley, W. T. Pennington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1021–1022.
- [22] A. W. Cordes, S. L. Craig, M. S. Condren, R. T. Oakley, R. W. Reed, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 922–923.
- [23] A. Kalman, G. Argay, E. Fischer, G. Rembarz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Cryst. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**, *35*, 860–866.
- [24] R. T. Boeré, A. W. Cordes, P. J. Hayes, R. T. Oakley, R. W. Reed, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2495–2499.
- [25] [25a] J. F. Adrian, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1381–1385. — [25b] Y. Morino, T. Chiba, T. Shimozawa, M. Toyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1958**, *13*, 869–879.
- [26] G. A. Wieggers, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 192–197.
- [27] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 2, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, **1978**, S. 630.
- [28] A. Waterfeld, R. Mews, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 2–3.
- [29] M. Villena-Blanco, W. L. Jolly, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 98–102.
- [30] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [31] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 467–473.
- [32] G. M. Sheldrick, *SHELX 76*, Cambridge, **1976**.

[210/93]