

Die Kristallstruktur von *trans*-1,3,5-Trichloro-1,3,5-trioxo-1 λ^6 , 3 λ^6 , 5 λ^6 , 2,4,6-trithiatriazin (β -Sulfanurchlorid)

The Crystal Structure of *trans*-1,3,5-Trichloro-1,3,5-trioxo-1 λ^6 , 3 λ^6 , 5 λ^6 , 2,4,6-trithiatriazine (β -Sulfanuric Chloride)

Enno Lork, Ulrich Behrens, Günter Steinke, Rüdiger Mews*

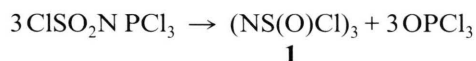
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen,
Postfach 330440, Leobener Straße NW 2, D-28334 Bremen

Z. Naturforsch. **49b**, 437–440 (1994); eingegangen am 22. November 1993

Trichlorotrioxotriithiatriazines, Sulfanuric Chlorides, Crystal Structure

The crystal structure of β -(NS(O)Cl) $_3$ is reported.

Seit Kirsanovs erstmaliger Darstellung von Sulfanurchlorid, 1,3,5-Trichloro-1,3,5-trioxo-1 λ^6 , 3 λ^6 , 5 λ^6 , 2,4,6-trithiatriazin ((NS(O)Cl) $_3$) (**1**), durch Pyrolyse von ClSO $_2$ N = PCl $_3$ [1] gemäß



ist bekannt, daß diese Verbindung zumindest in zwei isomeren Formen existiert. Kirsanov vermutete, daß es sich bei der „ α “- und „ β “-Form um *cis-trans*-Isomere an einem planaren Ringsystem handelt. Die Strukturbestimmung des α -Isomeren zeigt das Vorliegen eines gewellten sechsgliedrigen SN-Heterocyclus in der Sesselkonformation mit axialständigen Cl- und äquatorial gebundenen O-Substituenten [2]. Moeller *et al.* [3] schlossen aus der raschen, irreversiblen Umwandlung von β - in α -Sulfanurchlorid, die ohne größere Zersetzung in polaren Lösungsmitteln beobachtet wird, daß die α - und β -Form sich nur durch ihre Konformation unterscheiden, *cis-trans*-Isomerie wurde von ihnen ausgeschlossen. Aus Dipolmomentmessungen interpretierten sie für β -**1** eine Sesselkonformation mit äquatorial angeordneten Cl-Substituenten [3].

Alle bisherigen Strukturuntersuchungen an Halogen-thiatriazinen (RAN) $_n$ (XSN) $_{3-n}$ (X = Cl, F) zeigen die Substituenten X in axialen Positionen, bei den Oxotriithiatriazinen (XSN) $_n$ (XS(O)N) $_{3-n}$ sind sowohl die S(IV)- als auch die S(VI)- gebundenen Halogene X axial angeordnet [4]. Es gibt keine durch Strukturuntersuchungen belegte Bei-

spiele für eine äquatoriale Stellung der Halogene in Thiatriazinen.

Seit der Diskussion des α/β -(NS(O)Cl) $_3$ -Problems durch Moeller *et al.* vor 30 Jahren sind keine Versuche in der Literatur zur Klärung der offenen Frage dokumentiert. Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Struktur- und Bindungsverhältnissen von Thiatriazinen haben wir β -(NS(O)Cl) $_3$ dargestellt und mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht.

Experimentelles

1 wurde nach Literatur [1] durch Pyrolyse von ClSO $_2$ NPCl $_3$ dargestellt, die β - von der α -Form durch Sublimation bei R.T. abgetrennt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Sublimation des gereinigten Produkts im Ölpumpenvakuum erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von β -**1**

Die Daten für die Strukturbestimmung wurden bei -100°C auf einem Siemens-P4-Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71,073\text{ pm}$) gesammelt. Die Strukturlösung geschah mit Direkten Methoden. Alle Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsfaktoren verfeinert [5]. Einzelheiten zu der Strukturbestimmung sind in Tab. I angegeben [6].

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 ist die bei -100°C röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von β -(NS(O)Cl) $_3$ wiedergegeben, in Abb. 2 ist die von uns unter identischen Bedingungen ermittelte Struktur von α -**1** gezeigt. Die für die letztgenannte Verbindung bestimmten Bindungslängen liegen im Rahmen der Standardabweichungen im Bereich der Literatur-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mews.

angaben [2], auf die Mitteilung näherer Einzelheiten wird deshalb hier verzichtet. In Tab. II und III sind die Atomkoordinaten und Bindungsabstände bzw. Bindungswinkel für β -1 aufgeführt, in Tab. IV die Torsionswinkel. Abb. 1 zeigt, daß sich

Tab. I. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *trans*(β)-(NS(O)Cl)₃.

Summenformel	Cl ₃ N ₃ O ₃ S ₃
Molmasse	292,56
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
Zelldimensionen	$a = 569,90(10)$ pm; $\alpha = 90^\circ$ $b = 1139,5(2)$ pm; $\beta = 96,05(3)^\circ$ $c = 1341,7(3)$ pm; $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	0,8664(3) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	2,243 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,748 mm ⁻¹
F(000)	576
Kristallgröße	0,40 × 0,20 × 0,05 mm
Gemessener θ -Bereich	3,05 bis 25,00°
hkl -Bereich	$\pm 6, \pm 13, \pm 15$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5652
Unabhängige Reflexe	1520 ($R_{\text{int}} = 0,0641$)
Strukturverfeinerung	an F ²
Daten/Restraints/Parameter	1520/0/110
Goodness-of-Fit an F ²	0,947
R-Werte*	$wR2 = 0,1184$ $R1 = 0,0461$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ $= 0,0594$ für alle Daten
Extinktionskoeffizient	0,0019(11)
Restelektronendichte	980/−625 e.nm ⁻³

* Verfeinert wurde mit allen F²-Werten. Zum Vergleich mit älteren Verfeinerungen, die auf F-Werten basieren, sind die beiden R1-Werte angegeben.

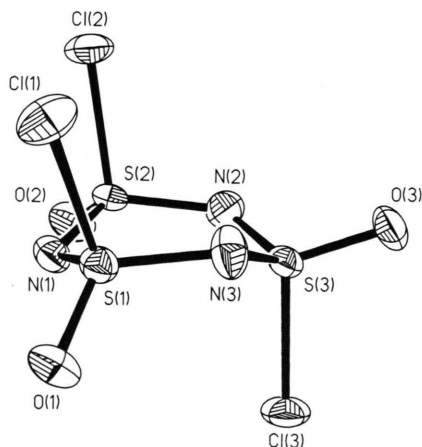


Abb. 1. Molekülstruktur von *trans*(β)-(NS(O)Cl)₃.

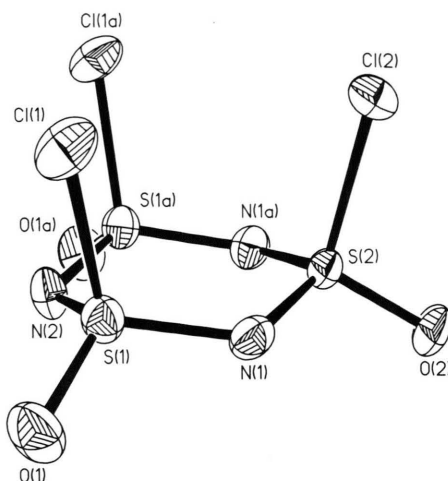


Abb. 2. Molekülstruktur von *cis*(α)-(NS(O)Cl)₃. Mittlere Bindungslängen [pm]: SN 157,0, SCl 199,6, SO 141,4 [6], vgl. [2].

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *trans*(β)-(NS(O)Cl)₃.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)*
S(1)	1374(2)	4749(1)	8564(1)	22(1)
Cl(1)	−1610(3)	3830(1)	8381(1)	39(1)
O(1)	3050(6)	4096(3)	9189(3)	33(1)
N(1)	2207(7)	4929(4)	7489(3)	25(1)
S(2)	1313(2)	5988(1)	6800(1)	21(1)
Cl(2)	−1937(2)	5594(1)	6187(1)	36(1)
O(2)	2722(7)	6145(3)	6001(3)	34(1)
N(2)	954(8)	7142(4)	7408(3)	31(1)
S(3)	1158(2)	7140(1)	8580(1)	22(1)
Cl(3)	4575(2)	7431(1)	9017(1)	35(1)
O(3)	−137(6)	8060(3)	8968(3)	34(1)
N(3)	544(8)	5922(4)	9027(3)	31(1)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

die Struktur von β -(NS(O)Cl)₃ als *trans*-Isomeres (bezogen auf die SCl-Bindungen) mit axialständigen Cl- und äquatorial-gebundenen O-Substituenten beschreiben läßt. S(1) und N(2) liegen 6,85 bzw. 7,2 pm oberhalb der besten Ringebene, S(2) und N(3) 6,8 bzw. 7,2 pm unterhalb. Aus der deutlichen Abweichung von N(1) (+34,9 pm) und S(3) (+40,7 pm) resultiert eine ausgeprägte Wannenförmigkeit für den sechsgliedrigen Heterocyclus. Die gemittelten SN-(157,0 pm), SCl-(199,6 pm) und SO-Abstände (141,4 pm) sind im Rahmen der Standardabweichungen mit denen in α -1 identisch.

Tab. III. Torsionswinkel [°] für *trans*(β)-(NS(O)Cl)₃.

O(1)–S(1)–N(1)–S(2)–	–155,1(3)	N(3)–S(1)–N(1)–S(2)–	–24,1(4)
Cl(1)–S(1)–N(1)–S(2)–	87,1(3)	S(1)–N(1)–S(2)–O(2)–	164,9(3)
S(1)–N(1)–S(2)–N(2)–	35,3(4)	S(1)–N(1)–S(2)–Cl(2)–	–78,2(3)
O(2)–S(2)–N(2)–S(3)–	–136,1(3)	N(1)–S(2)–N(2)–S(3)–	–7,7(4)
Cl(2)–S(2)–N(2)–S(3)–	108,1(3)	S(2)–N(2)–S(3)–O(3)–	–154,9(3)
S(2)–N(2)–S(3)–N(3)–	–27,2(4)	S(2)–N(2)–S(3)–Cl(3)–	88,5(3)
O(3)–S(3)–N(3)–S(1)–	168,1(3)	N(2)–S(3)–N(3)–S(1)–	40,0(4)
Cl(3)–S(3)–N(3)–S(1)–	–74,9(3)	O(1)–S(1)–N(3)–S(3)–	113,5(3)
N(1)–S(1)–N(3)–S(3)–	–15,4(4)	Cl(1)–S(1)–N(3)–S(3)–	–129,6(3)

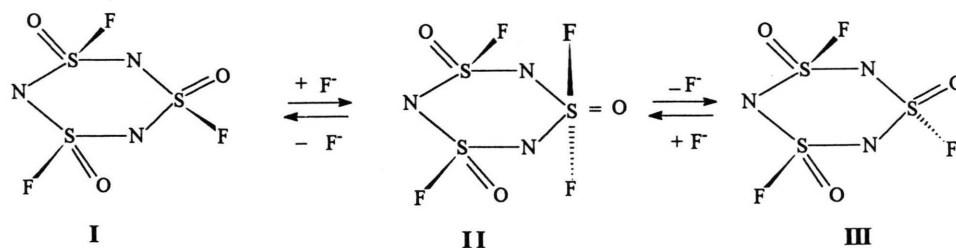
Tab. IV. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *trans*(β)-(NS(O)Cl)₃.

S(1)–O(1)	141,4(4)	S(1)–N(3)	156,8(4)
S(1)–N(1)	157,9(4)	S(1)–Cl(1)	199,0(2)
N(1)–S(2)	157,2(4)	S(2)–O(2)	141,6(4)
S(2)–N(2)	157,3(4)	S(2)–Cl(2)	199,7(2)
N(2)–S(3)	156,4(5)	S(3)–O(3)	141,2(3)
S(3)–N(3)	156,6(4)	S(3)–Cl(3)	200,1(2)
O(1)–S(1)–N(3)	115,3(2)	O(1)–S(1)–N(1)	111,1(2)
N(3)–S(1)–N(1)	112,6(2)	O(1)–S(1)–Cl(1)	108,2(2)
N(3)–S(1)–Cl(1)	102,0(2)	N(1)–S(1)–Cl(1)	106,9(2)
S(2)–N(1)–S(1)	121,8(3)	O(2)–S(2)–N(1)	111,6(2)
O(2)–S(2)–N(2)	113,7(2)	N(1)–S(2)–N(2)	112,9(2)
O(2)–S(2)–Cl(2)	107,0(2)	N(1)–S(2)–Cl(2)	107,3(2)
N(2)–S(2)–Cl(2)	103,6(2)	S(3)–N(2)–S(2)	121,4(3)
O(3)–S(3)–N(2)	112,5(2)	O(3)–S(3)–N(3)	111,7(2)
N(2)–S(3)–N(3)	113,0(2)	O(3)–S(3)–Cl(3)	107,4(2)
N(2)–S(3)–Cl(3)	105,1(2)	N(3)–S(3)–Cl(3)	106,5(2)
S(3)–N(3)–S(1)	121,0(3)		

Die axiale Stellung der Halogensubstituenten ist von uns am Beispiel der Thiatriazine (XCN)_n(XSN)_{3–n} ($n = 0–2$; X = Cl, F) [7] eingehend diskutiert und als anomerer Effekt interpretiert worden. Die Konformation des S₃N₃-Gerüsts in β -(NS(O)Cl)₃ spricht ebenfalls für eine Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome mit den σ^* -Orbitalen der S–Cl-Bindungen. Dieser Effekt kann aber nur gering sein, denn daraus sollten – im Vergleich zu S(2)N(2) und S(1)N(3) – wesentlich verkürzte Bindungslängen N(2)S(3) und S(3)N(3) resultieren.

S(3)Cl(3) sollte länger als S(1)Cl(1) und S(2)Cl(2) sein. Marginal trifft diese erwartete Abhängigkeit zwar zu, die Differenzen liegen jedoch im Bereich der Standardabweichungen. Nach diesem Modell sollten die Abstände S(1)N(1) und S(2)N(1) kürzer als S(2)N(2) bzw. S(1)N(3) sein, was aber experimentell nicht gefunden wird.

Wie die Abb. 1 und 2 zeigen, entsprechen die Strukturen von α - und β -Sulfanurchlorid in etwa den Vorstellungen von Kirsanov als *cis/trans*-Isomere. Die experimentell beobachtete rasche Umwandlung von β - in α -Sulfanurchlorid, von der *trans*- in die *cis*-Verbindung, läßt sich in Analogie zum Verhalten der entsprechenden Fluoride auch ohne Ringspaltung erklären. Für die beiden isomeren Sulfanurfluoride – aufgrund des Aufspaltungsmusters in den ¹⁹F-NMR-Spektren als *cis*- und *trans*-(NS(O)F)₃ bezeichnet [8] – sind α - und β -(NS(O)Cl)₃-analoge Strukturen anzunehmen, Strukturuntersuchungen liegen bisher nicht vor. Die beiden Fluoride sind destillativ voneinander trennbar und in reiner Form erhältlich, Fluoridionen katalysieren in polaren Lösungsmitteln, wie z. B. CH₃CN, bei Raumtemperatur die Einstellung eines Gleichgewichts von etwa 3:1 zugunsten des thermodynamisch stabileren *cis*-(NS(O)F)₃ [9]. Plausibles Zwischenprodukt bei dieser Isomerisierung ist das Anion II:



Analog dazu sollte die Cl^- -katalysierte Isomerisierung von β - zu α -Sulfanurchlorid erfolgen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] A. V. Kirsanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. Nauk* 1659 (1950); *Zh. Obsch. Khim.* **22**, 81 (1952).
- [2] A. C. Hazell, G. A. Wiegiers, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **20**, 186 (1966); A. J. Banister, A. C. Hazell, *Proc. Chem. Soc.* 282 (1962); G. A. Wiegiers, A. Vos, *ibid.* 387 (1962).
- [3] A. Vandt, T. Moeller, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **2**, 899 (1963).
- [4] S.-J. Chen, U. Behrens, R. Mews, *Z. Naturforsch.* **48b**, 901 (1993).
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen (1993).
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationsdienst Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57860, der Autorennamen und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [7] E. Jaudas-Prezel, R. Maggiulli, R. Mews, H. Oberhammer, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **123**, 2117 (1990); E. Jaudas-Prezel, R. Maggiulli, R. Mews, H. Oberhammer, T. Pauer, W. D. Stohrer, *Chem. Ber.* **124**, 31 (1991); E. Fischer, E. Jaudas-Prezel, R. Maggiulli, R. Mews, H. Oberhammer, R. Paape, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **124**, 1347 (1991); S.-J. Chen, U. Behrens, E. Fischer, R. Mews, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **126**, 2601 (1993).
- [8] F. Seel, G. Simon, *Z. Naturforsch.* **19b**, 354 (1964).
- [9] H. Wagner, O. Glemser, unveröffentlicht, H. Wagner, Dissertation Göttingen (1976).