

Experimentelles

Alle Reagentien wurden käuflich erworben und, soweit nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Sämtliche Lösungsmittel wurden frisch destilliert: Hexan und THF über Na/Benzophenon und CH_2Cl_2 über P_2O_5 . Alle experimentellen Arbeiten wurden unter Inertgas durchgeführt.

[NMe_2H_2] $^+ \cdot \text{I}^-$. Ein Glaskolben, der [$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$] (0.450 g, 2 mmol) in 30 cm³ THF enthält, wurde in flüssigen Stickstoff eingetaucht und MeSH (0.78 cm³, 14 mmol, Sdp. 6 °C) wurde auf einmal hinzugefügt. Beim Erwärmen auf 21 °C wechselte die Farbe von zunächst blaßgelb nach dunkelrotbraun. Die Lösung wurde 20 h bei 21 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum ohne Erwärmung der Lösung verdampft und der resultierende dunkelrote, mikrokristalline Feststoff wurde im Vakuum 2 h getrocknet. Korrekte C,H,N-Analyse.

Einkristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung wurden aus einer gesättigten Hexan/ CH_2Cl_2 -Lösung bei -10 °C nach einer Woche erhalten.

2: Ein Glaskolben, der [$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$] (0.450 g, 2 mmol) in 30 cm³ THF enthält, wurde in eine Trockeneis/Aceton-Mischung eingetaucht. MeSH (0.45 cm³, 8 mmol) wurde auf einmal hinzugefügt. Beim Erwärmen auf 21 °C wechselte die Farbe von blaßgelb nach dunkelrotbraun. Die Lösung wurde weitere 20 h bei 21 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum unter Erwärmen (Wasserbad) verdampft. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erstarrte der anfänglich ölige Rückstand. Der dunkelrotbraune Feststoff wurde in einer Mischung von 50 cm³ Hexan und 100 cm³ CH_2Cl_2 gelöst und bei -10 °C aufbewahrt. Auf diese Weise konnten dunkelrotbraune, für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle erhalten werden. Korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 22. März 1994 [Z 6786]

- [1] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper & Row, New York, 1983, Kap. 10.
- [2] J. L. Martin, J. Takats, *Can. J. Chem.* 1989, 67, 1914–1923, zit. Lit.; D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.* 1977, 23, 1–65.
- [3] P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4114–4116.
- [4] J. Wegener, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 1213–1218.
- [5] M. Könmann, W. Stür, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, *Polyhedron* 1994, 13, 1415–1425.
- [6] M. Bochmann, I. Hawkins, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 344–345.
- [7] C. H. Winter, T. S. Lewkebandara, J. W. Proscia, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3807–3808.
- [8] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 121–185; C. A. McAuliffe, D. S. Barratt in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. III (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, Kap. 31, S. 323–361.
- [9] a) C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 428–439; b) G. A. Sigel, P. P. Power, *ibid.* 1987, 26, 2819–2822.
- [10] D. C. Bradley, P. A. Hammersley, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1894–1896.
- [11] NMR-Daten von [NMe_2H_2] $^+ \cdot \text{I}^-$: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 21 °C): δ = 3.59 (s, Ti-SMe), 3.13 (s, Ti-SMe), 2.42 (s, NMe), 2.04 (br d, SMe), 1.22 (br q, SH); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 21 °C, APT): δ = 29.6 (primär, Ti-SMe), 28.0 (primär, Ti-SMe).
- [12] Kristallstrukturen von [NMe_2H_2] $^+ \cdot \text{I}^-$ 1 und 2: [NMe_2H_2] $^+ \cdot \text{I}^-$ 1: $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{Ti}_2\text{NS}_2$; M = 565.78; monoklin, $P2_1/a$; a = 16.366(4), b = 8.789(1), c = 19.187(2) Å, β = 111.20(1)°; V = 2573(1) Å³, Z = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.46 g cm⁻³; $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 0.71073 Å; μ = 13.2 cm⁻¹; T = 0.253 ± 1 K; R = 0.032 für 3173 symmetrieunabhängige Reflexe ($F_o^2 > 3.0\sigma(F_o^2)$) aus 5570 gemessenen Reflexen, 348 verfeinerte Parameter. 2: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Ti}_3\text{S}_{12}$; M = 708.89; hexagonal, $R\bar{3}$; a = 13.059(3), c = 29.470(4) Å; V = 4352(3) Å³, Z = 6; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.62 g cm⁻³; $\rho_{\text{calc.}}$ = 1.59 g cm⁻³; $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 0.71073 Å; μ = 16.3 cm⁻¹; T = 173 ± 1 K; R = 0.031 für 1580 symmetrieunabhängige Reflexe ($F_o^2 > 3.0\sigma(F_o^2)$) aus 2160 gemessenen Reflexen. Lösung der Struktur von [NMe_2H_2] $^+ \cdot \text{I}^-$ (2): Messung mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, ω -2 θ Scan, $2\theta_{\text{max}}$ = 52.0°; Korrektur der anisotropen Abnahme von I von 0.983 bis 1.043 (von 0.943 bis 1.010), empirische Absorptionskorrektur von I von 0.844 bis 0.998 (von 0.973 bis 0.999), Lösung mit Direkten Methoden – MULTAN (SIR), Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung, minimierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, der Wichtungsfaktor w ist definiert als $4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$, Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert (Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen und in der Verfeinerung mit B_{iso} = 5.0 Å² als „riding“-Atome eingeschlossen), S = 1.06 (1.76), größte Verschiebung ≤ 0.01 σ , größter Peak in der Differenz-Fourier-Karte 0.34(7) e Å⁻³ (0.43(9) e Å⁻³), kleinster Peak -0.12(7) e Å⁻³ (-0.27(9) e Å⁻³). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics* 1989, 8, 2836–2843.
- [14] T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 122–132.
- [15] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 1748–1756.

- [16] [$\text{Ti}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_3$] $^{2-}$: siehe Lit. [9a]; Anion 1 von [$\text{Ti}(\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_4)_3$] $^{2-}$: J. H. Welch, R. D. Bereman, P. Singh, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 68–73; [$\text{Zr}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$] $^{2-}$: M. Cowie, M. J. Bennett, *ibid.* 1976, 15, 1595–1603.
- [17] NMR-Daten von 2: ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 21 °C): δ = 3.56 (s, Ti-SMe), 3.12 (s, Ti-SMe); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 21 °C): δ = 29.55 (primär, Ti-SMe), 28.35 (primär, Ti-SMe).
- [18] S. Ciurli, M. Carrić, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3493–3501, zit. Lit.
- [19] A. Demolliens, Y. Jean, O. Eisenstein, *Organometallics* 1986, 5, 1457–1464; K. Tatsumi, I. Matsubara, Y. Inoue, A. Nakamura, K. Miki, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7766–7777.

Benzobis(thiadiazole) mit hypervalenten Schwefelatomen: neuartige Heterocyclen mit hohen Elektronenaffinitäten und kurzen intermolekularen Abständen zwischen Heteroatomen**

Katsuhiko Ono, Shoji Tanaka und Yoshiro Yamashita*

Heterocyclen mit hypervalenten Schwefelatomen haben bedingt durch ihre außergewöhnlichen elektronischen Strukturen und Reaktivitäten großes Interesse gefunden^[1]. 1,2,5-Thiadiazolringe mit einem vierwertigen Schwefelatom sind stabiler als die analogen Thiophenringe, wie dies das stabile Pyrazinderivat 1^[2] und der stabile Bicyclus 2^[3] belegen^[***]. 1 ist ein starker Elektronenakceptor^[4] und bildet durch Wechselwirkungen zwischen hypervalenten S-Atomen und N-Atomen benachbarter Moleküle eine bandartige Struktur. Von dem Heterocyclus 3a sollte man eine hohe Elektronenaffinität und eine einzigartige Netzstruktur erwarten. Die Verbindung ähnelt dem Grundgerüst von Bis([1,2,5]thiadiazolo)tetracyanindimethan (BTDA-TCNQ) 4, das in organischen Metallen als Elektronenakceptor fungiert und schichtartige, $\text{S} \cdots \text{N} \equiv \text{C}$ -verknüpfte Netzstrukturen bildet^[5]. An Derivaten sind bislang lediglich die aus 4 zugänglichen Verbindungen 5 bekannt^[6]. Wir konnten nun die λ^2 , λ^4 -Benzobis(thiadiazol)-Derivate 3b und 3c sowie die analogen Selenadiazole 6b und 6c synthetisieren und charakterisieren. Von 3b wurde zudem die Kristallstruktur analysiert.

Die Reduktion des Dinitrobenzothiadiazols 7a^[7] mit Eisenstaub in Essigsäure ergab das Diamin 8a^[8]. Durch dessen Umsetzung mit Thionylchlorid in Pyridin bei Raumtemperatur wurde der Heterocyclus 3b in 74 % Ausbeute erhalten. Das analoge Selenderivat 6b entstand in einer Ausbeute von 40 % aus dem Diamin 8a und Selendioxyd. Die Palladium-katalysierte Kupplung ($[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$) des Bromids 7a mit Tributylphenylstannan^[9] in Tetrahydrofuran ergab 7b, das mit Eisenstaub

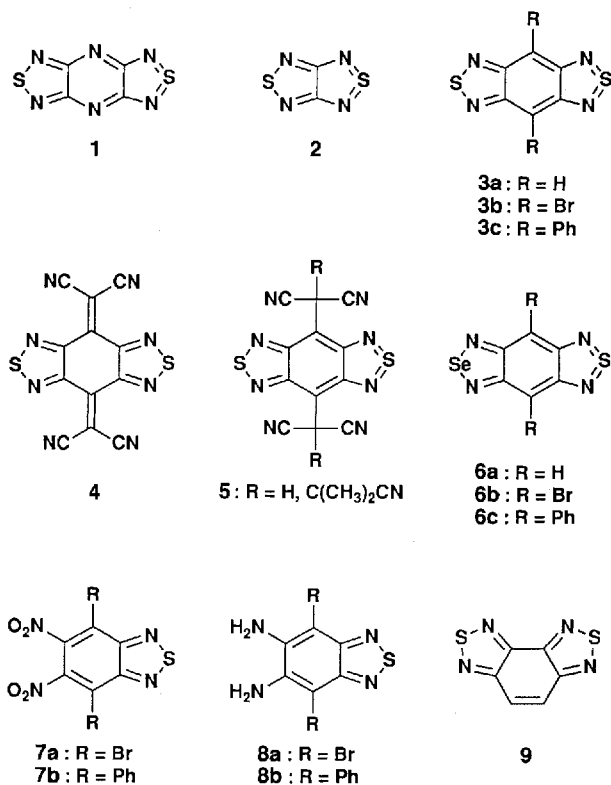
[*] Prof. Dr. Y. Yamashita, K. Ono, Dr. S. Tanaka
Department of Structural Molecular Science
The Graduate University for Advanced Studies
und

Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)
Telefax: Int. + 564/54-2254

[**] Diese Arbeit wurde durch Forschungstipendien der Japan Society for the Promotion of Science for Young Scientists gefördert. Prof. Dr. K. Tanaka, Institute for Molecular Science, danken wir für die Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchung und Prof. Dr. S. Hirayama, Kyoto Institute of Technology, für die Messung des Fluoreszenzspektrums von 3c.

[***] Bei den Verbindungen 1–3 und 5 ist nur eine der beiden äquivalenten Resonanzstrukturen gezeigt. Für die Beschreibung von 6 ist die Resonanzstruktur mit hypervalentem Se vernachlässigbar.

zum Diamin **8b** reduziert wurde. Dessen Reaktion mit *N*-Thioylanilin und Trimethylsilylchlorid in Pyridin bei 80 °C lieferte den Heterocyclen **3c** in 95% Ausbeute. Die Selenverbindung **6c** wurde in einer Ausbeute von 82% aus dem Diamin **8b** und Selenoxid erhalten. Die Reinigung der Heterocyclen durch



Sublimation bei vermindertem Druck lieferte **3b** als tiefrote Kristalle (Zers. > 280 °C), **3c** als purpurrote Prismen (Zers. 310–311 °C), **6b** als purpurrote Kristalle (Zers. > 280 °C) und **6c** als blaue Kristalle (Zers. 367–371 °C). In Tabelle 1 sind die Absorptionsmaxima von **3b**, **c** und **6b**, **c** aufgeführt und mit dem des Benzobis(thiadiazols) **9** verglichen, dessen Thiadiazolringe durch eine herkömmliche Kekulé-Struktur beschrieben werden können. Die Rotverschiebung von **6b**, **c** gegenüber **3b**, **c** kann

Tabelle 1. Absorptionsmaxima und Fluoreszenzemissionsmaxima der Heterocyclen **3**, **6** und **9** [a].

Heterocyclen	λ_{abs} [nm] (lg ϵ)	λ_{em} [nm]
3b	524 (3.64)	557
3c	558 (3.99)	642
6b	609 ([b])	643
6c	625 (4.01)	689
9	283 (4.57)	367

[a] In Dichlormethan. [b] Konnte wegen der geringen Löslichkeit nicht bestimmt werden.

auf einen durch das Selenatom hervorgerufenen polaren Effekt zurückgeführt werden. Die Einführung von Substituenten in die 4- und 8-Positionen (**3a/6a** → **3b**, **c/6b**, **c**) scheint für signifikante Effekte günstig zu sein, da diese Positionen vergleichsweise große Atomorbitalkoeffizienten in HOMO und LUMO aufweisen (Abb. 1)^[10].

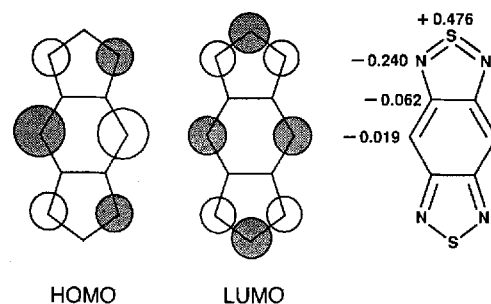


Abb. 1. HOMO, LUMO und Ladungsverteilung von **3a**, berechnet mit der MNDO-PM3-Methode.

Die Cyclovoltammogramme (CVs) von **3b**, **c** und **6c** in Dichlormethan zeigen zwei reversible Einelektronenübergänge^[11], deren Halbwellen-Reduktionspotentiale in Tabelle 2 aufgeführt sind. Die Potentiale der ersten Reduktionen dieser Heterocyclen

Tabelle 2. Reduktionspotentiale (in V) der Heterocyclen **3**, **6c** und **9** [a].

Heterocyclen	E_1	E_2	ΔE
3b	-0.35	-1.10	0.75
3c	-0.61	-1.30	0.69
6c	-0.53	-1.21	0.68
9	-1.45	—	—

[a] 0.1 M *n*Bu₄NClO₄ in CH₂Cl₂, Pt-Elektrode, Scangeschwindigkeit 100 mVs⁻¹, E -Werte bezogen auf die Standard-Kalomelktrode (SCE).

ähneln dem von *p*-Benzochinon ($E = -0.46$ V). Durch elektronenziehende Bromatome in den 4- und 8-Positionen kommt es zu einer weiteren Erhöhung des Reduktionspotentials (vgl. **3b** und **3c**). In Einklang mit der Tatsache, daß das Kekulé-Isomer **9** ein schwächerer Acceptor ist (Tabelle 2), kann die hohe Elektronenaffinität von **3** und **6** auf deren 14 π -Elektronensysteme zurückgeführt werden, an denen vierwertige Schwefelatome beteiligt sind und die erst durch Aufnahme eines Elektrons die energetisch günstigeren Kekulé-Thiadiazolteilstrukturen zu bilden vermögen.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3b** wurden aus Benzonitril erhalten. Im Kristall^[12] ist das Molekül planar und C_s-symmetrisch (Abb. 2). Die S-N-Bindungslängen sind kürzer als die von **9** (1.615 und 1.620 Å)^[13] und die

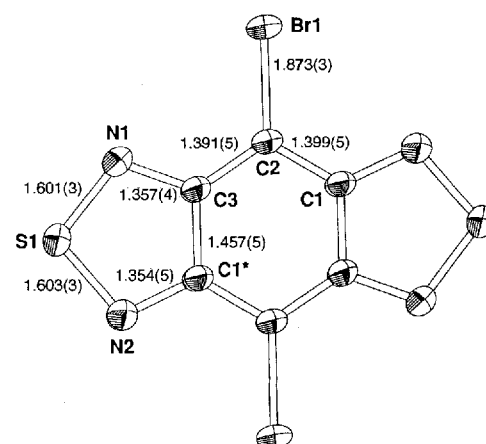


Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** im Kristall mit Bindungslängen [Å] (ORTEP).

N-C-Bindungslängen länger (9: 1.325 und 1.337 Å). Die Bindungslängen in den Thiadiazolringen ähneln denen im Pyrazinderivat **1** (S-N 1.597 und 1.609 Å, N-C 1.347 und 1.370 Å)^[2]. Obwohl die Moleküle entlang der *c*-Achse stapelförmig angeordnet sind, deutet die in Abbildung 3a gezeigte Art der Überlappung auf nicht sehr wirksame Wechselwirkungen zwischen HOMO und LUMO (Abb. 1) hin.

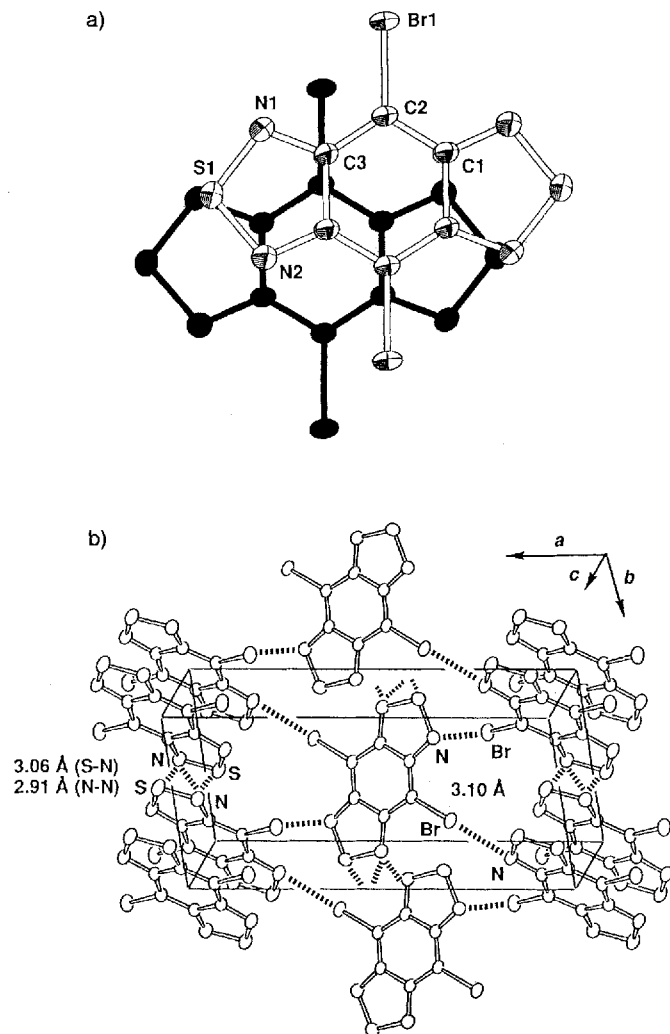


Abb. 3. Anordnung von **3b** im Kristall. a) Stapelung, b) bandartige Netzstruktur.

Die Kristallstruktur baut sich aus zwei bandartigen Stapelstrukturen auf, die sich entlang der [0 1 1]- bzw. der [0 1 -1]-Richtung erstrecken und durch kurze intermolekulare S-N- und N-N-Abstände gekennzeichnet sind (Abb. 3b). Die bandartigen Stapelstrukturen wechselwirken miteinander über kurze Br-N-Abstände und bilden so eine Netzstruktur. Die für die Wechselwirkungen relevanten S-N-, N-N- und Br-N-Abstände (siehe Abb. 3b) sind deutlich kürzer als die Summen der jeweiligen van-der-Waals-Radien (3.35, 3.10 bzw. 3.40 Å). Nach der mit der MNDO-PM3-Methode berechneten Ladungsverteilung in **3a** sind die hypervalenten S-Atome deutlich positiv und die N-Atome deutlich negativ geladen (siehe Abb. 1), so daß die S-N-Wechselwirkungen elektrostatischer Natur sind, was eine dichte Packung im Kristall ($\rho_{\text{ber.}} = 2.58 \text{ g cm}^{-3}$) zu bewirken scheint.

MNDO-PM3-Rechnungen^[10] für **3a** und **6a** zeigten darüber hinaus, daß die Energieniveaus der HOMOs (− 8.73 eV bei **3a** und **6a**) höher liegen als bei **9** (− 9.94 eV) und die der LUMOs (− 3.21 eV bei **3a** und − 3.30 eV bei **6a**) niedriger (9: − 1.95 eV). Diese Ergebnisse werden durch die längerwelligen Absorptionsmaxima von **3** und **6** sowie durch deren höhere Elektronenaffinität gestützt. Die elektronischen Eigenschaften der Heterocyklen mit hypervalenten Schwefelatomen unterscheiden sich somit deutlich von denen des Kekulé-Isomers. Der Ersatz eines Schwefelatoms durch ein Selenatom wiederum hat nur geringe Auswirkungen auf HOMO und LUMO des 14π -Elektronensystems.

Die nach optischer Anregung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhaltenen Fluoreszenzspektren der Heterocyklen **3** und **6** zeigen breite Maxima (siehe Tabelle 1)^[14]. Wegen der hohen Elektronenaffinitäten ist das photochemische Verhalten dieser Verbindungen von Interesse und wird derzeit untersucht.

Eingegangen am 29. April 1994 [Z 6880]

- [1] a) M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman), Pergamon, New York, 1984, S. 1037; b) C. A. Ramsden in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: K. T. Potts), Pergamon, New York, 1984, S. 1027; c) A. Ishii, J. Nakayama, J. Kazami, Y. Ida, T. Nakamura, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 78; d) A. Tsubouchi, N. Matsumura, H. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 520.
- [2] Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai, T. Miyashi, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 434.
- [3] a) A. P. Komin, R. W. Street, M. Carmack, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2749; b) J. Kane, R. Schaeffer, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, 10, 1403.
- [4] Halbwellen-Reduktionspotentiale von **1**: $E_1 = +0.10 \text{ V}$, $E_2 = -0.82 \text{ V}$ gegen SCE, gemessen an einer Pt-Elektrode in Acetonitril mit 0.1 M Et₄NClO₄, Scangeschwindigkeit 100 mVs^{−1} [2].
- [5] T. Suzuki, H. Fujii, Y. Yamashita, C. Kabuto, S. Tanaka, M. Harasawa, T. Mukai, T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3034.
- [6] Y. Yamashita, T. Suzuki, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1184.
- [7] T. Uno, K. Takagi, M. Tomoeda, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, 28, 1909.
- [8] Y. Tsubata, T. Suzuki, Y. Yamashita, T. Mukai, T. Miyashi, *Heterocycles* **1992**, 33, 337.
- [9] J. L. Wardell, S. Ahmed, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 78, 395.
- [10] Berechnet mit der MNDO-PM3-Methode, Programm MOPAC, J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209, 221.
- [11] Das CV von **6b** konnte wegen dessen geringer Löslichkeit nicht gemessen werden.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **3b**: C₆Br₂N₄S₂, $M = 352.04$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 15.569(1)$, $b = 7.3990(4)$, $c = 3.9405(3)$ Å, $\beta = 90.192(4)^\circ$, $V = 453.92(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.58 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 332$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 153.25 \text{ cm}^{-1}$, 1015 unabhängige Reflexe, $2\theta_{\text{max}} = 140^\circ$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (296 K, CuK α -Strahlung, $\lambda = 1.5418$ Å, Graphitmonochromator, ω - 2θ -Scan). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die volle Matrix verfeinert. $R = 0.024$, $R_w = 0.030$, maximale/minimale Restelektronendichte 0.37/−0.39 e Å^{−3} für 859 Reflexe mit $F_o > 3\sigma F_o$. Alle Rechnungen wurden mit den teXsan-Programmen durchgeführt. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58394 angefordert werden.
- [13] A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, R. Neidlein, D. Droste, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 485.
- [14] Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet werden.