

Experimentelles

Alle Reagenzien 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]⁺**1**: 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 Erwärmung (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. Könenmann, 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]⁺**1**: 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); ¹³C-NMR (CDCl_3 , 21 °C, APT): δ = 29.6 (primär, Ti-SMe), 28.0 (primär, Ti-SMe).
- [12] Kristallstrukturen von [NMe_2H_2]⁺**1** und **2**: [NMe_2H_2]⁺**1**: $\text{C}_{11}\text{H}_{35}\text{Ti}_2\text{NS}_9$; $M = 565.78$; monoklin, $P2_1/a$; $a = 16.366(4)$, $b = 8.789(1)$, $c = 19.187(2)$ Å, $\beta = 111.20(1)$ °; $V = 2573(1)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.46 \text{ g cm}^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å; $\mu = 13.2 \text{ cm}^{-1}$; $T = 0.253 \pm 1$ K; $R = 0.032$ für 3173 symmetrieeinabhängige Reflexe ($F^2 > 3.0 \sigma(F^2)$) 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, $Z = 6$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{\text{obs.}} = 1.59 \text{ g cm}^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å; $\mu = 16.3 \text{ cm}^{-1}$; $T = 173 \pm 1$ K; $R = 0.031$ für 1580 symmetrieeinabhängige Reflexe ($F^2 > 3.0 \sigma(F^2)$) aus 2160 gemessenen Reflexen. Lösung der Struktur von [NMe_2H_2]⁺**1** (**2**): Messung mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, ω - θ Scan, $2\theta_{\text{max}} = 52.0$ °; Korrektur der anisotropen Abnahmen 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 $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$, der Wichtungsfaktor w ist definiert als $4 F_o^2 / \sigma^2(F_o^2)$, Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert (Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen und in der Verfeinerung mit $B_{\text{iso}} = 5.0$ Å² als „ridig“-Atome eingeschlossen), $S = 1.06$ (1.76), größte Verschiebung $\leq 0.01 \sigma$, 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, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics* 1989, 8, 2836–2843.
- [14] T. J. Kistnermacher, 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 [$\text{Ti}(\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_4)_3$]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): $\delta = 3.56$ (s, Ti-SMe), 3.12 (s, Ti-SMe); ¹³C-NMR (CD_2Cl_2 , 21 °C): $\delta = 29.55$ (primär, Ti-SMe), 28.35 (primär, Ti-SMe).
- [18] S. Ciurli, M. Carrié, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3493–3501, zit. Lit.
- [19] A. Demoliens, 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 Elektronenacceptor^[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)tetracyanodimethan (BTDA-TCNQ) **4**, das in organischen Metallen als Elektronenacceptor fungiert und schichtartige, S···N≡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.

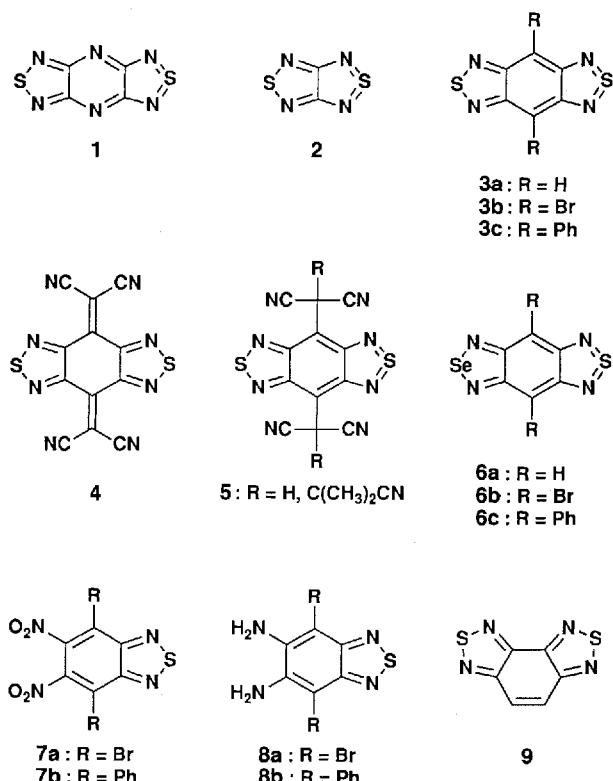
Die Reduktion des Dinitrobenzothiadiazols **7a**^[7] mit Eisenstaub in Essigsäure ergab das Diamin **8a**^[8]. Durch dessen Umsetzung mit Thionylchlorid in Pyridin bei Raumtemperatur wurde der Heterocyclus **3b** in 74 % Ausbeute erhalten. Das analoge Selenderivat **6b** entstand in einer Ausbeute von 40 % aus dem Diamin **8a** und Selendioxid. Die Palladium-katalysierte Kupplung ([$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$]) des Bromids **7a** mit Tributylphenylystannan^[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 Forschungsstipendien 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*-Thioanilin und Trimethylsilylchlorid in Pyridin bei 80 °C lieferte den Heterocyclus **3c** in 95% Ausbeute. Die Selenverbindung **6c** wurde in einer Ausbeute von 82% aus dem Diamin **8b** und Selendioxid erhalten. Die Reinigung der Heterocyclen durch



Sublimation bei verminderter 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].

Heterocyclus	λ_{abs} [nm] ($\lg \epsilon$)	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].

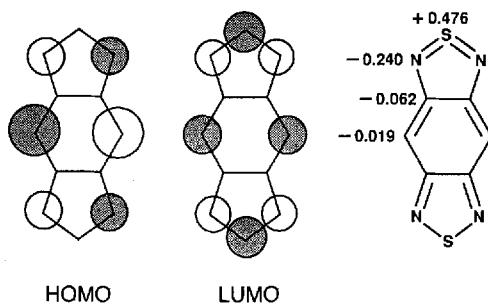


Abb. 1. HOMO, LUMO und Ladungswerte von **3a**, berechnet mit der MNDO-PM3-Methode.

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].

Heterocyclus	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-Kalomelkrode (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 14π-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*₁-symmetrisch (Abb. 2). Die S-N-Bindungslängen sind kürzer als die von **9** (1.615 und 1.620 Å)^[13] und die

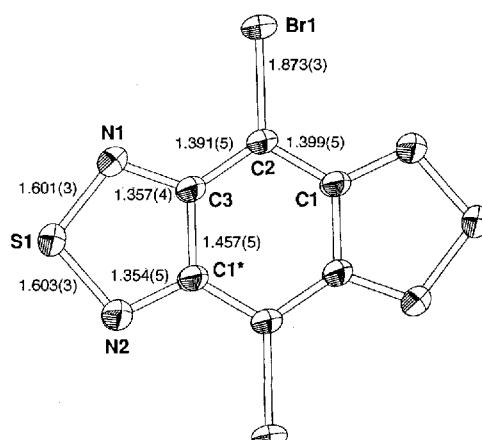


Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** im Kristall mit Bindungslängen [Å] (ORTEP).

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.

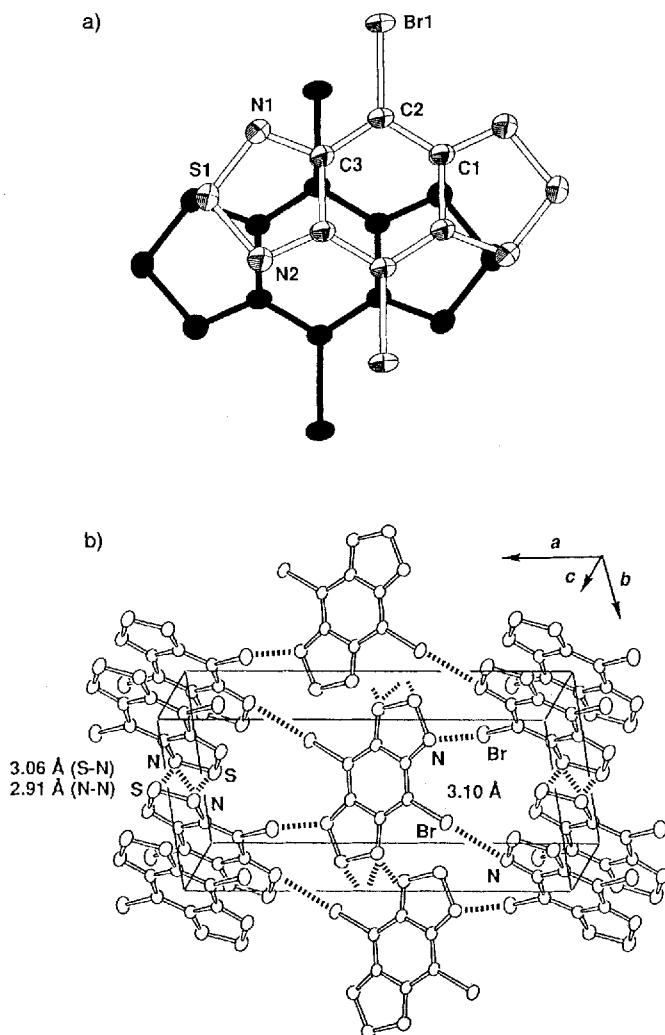


Abb. 3. Anordnung von **3b** im Kristall. a) Stapelung, b) bandartige Netzstruktur.

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 Heterocyclen 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 Heterocyclen **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. Lakshminathan 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. Iida, 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 Et_4NClO_4 , Scangeschwindigkeit 100 mV s^{-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**: $C_6\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}_2$, $M = 352.04$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 15.569(1)$, $b = 7.3990(4)$, $c = 3.9405(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.192(4)^\circ$, $V = 453.92(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.58 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 332$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 153.25 \text{ cm}^{-1}$, 1015 unabhängige Reflexe, $2\theta_{\text{max}} = 140^\circ$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (296 K, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 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 \AA^{-3} für 859 Reflexe mit $F_o > 3\sigma F_e$. 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.