

Direkte Bildung von 2,5-Dimethyl-3,3a,4-trithia-1-azapentalenium- und 4,6-Dimethyl-3-thioxo-3*H*-1,2-dithiolo-[4,3-*c*]pyridinium-Ionen aus Acetonitril und Schwefelwasserstoff. Die Kristallstrukturen ihrer Salze mit $[\text{UBr}_6]^{2\ominus}$ bzw. $[\text{UO}_2\text{Br}_4]^{2\ominus}$

Elke Conradi, Rainer Bohrer und Ulrich Müller*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 27. Januar 1986

Die im Titel genannten heterocyclischen Kationen **1** und **2** bilden sich neben anderen Produkten als $[\text{UBr}_6]^{2\ominus}$ - bzw. $[\text{UO}_2\text{Br}_4]^{2\ominus}$ -Salze, wenn H_2S in eine Lösung von Uranpentabromid in Acetonitril eingeleitet wird. Ihre Kristallstrukturen wurden mittels Röntgenbeugung bestimmt. $(\text{I})_2[\text{UBr}_6]$ enthält planare Ionen **1**, in denen die drei Schwefelatome auf einer geraden Linie liegen, jedoch mit deutlich unterschiedlichen S–S-Abständen.

Direct Formation of 2,5-Dimethyl-3,3a,4-trithia-1-azapentalenium and 4,6-Dimethyl-3-thioxo-3*H*-1,2-dithiolo[4,3-*c*]pyridinium Ions from Acetonitrile and Hydrogen Sulfide. Crystal Structures of their Compounds with $[\text{UBr}_6]^{2\ominus}$ and $[\text{UO}_2\text{Br}_4]^{2\ominus}$

The heterocyclic title cations **1** and **2** are formed, along with other products, as $[\text{UBr}_6]^{2\ominus}$ and $[\text{UO}_2\text{Br}_4]^{2\ominus}$ compounds, resp., by the reaction of H_2S with a solution of uranium pentabromide in acetonitrile. Their crystal structures were determined by X-ray diffraction. $(\text{I})_2[\text{UBr}_6]$ has planar cations **1** in which the sulfur atoms lie along straight line but with rather different S–S distances.

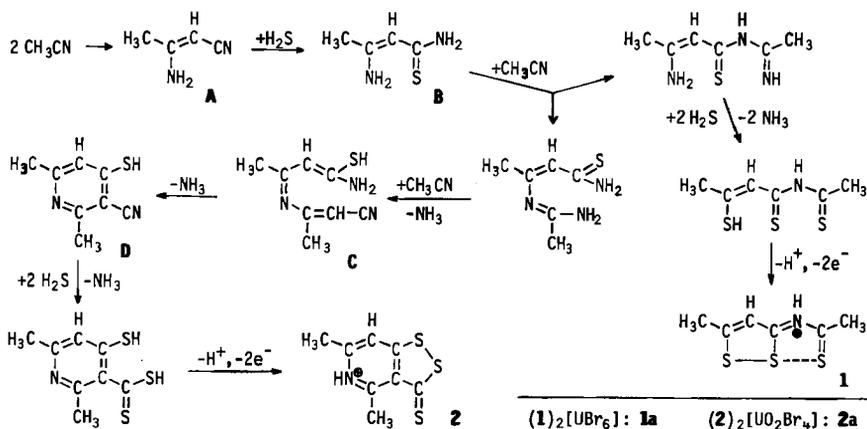
Durch Reaktionen von Schwefelwasserstoff mit Halogeniden wie z. B. NbCl_5 oder WBr_6 in wasserfreien Lösungsmitteln können Thiohalogenide oder Thiohalogenkomplexe erhalten werden¹⁾. Entsprechende Reaktionen mit Uranhalogeniden haben sich bislang als schwer kontrollierbar erwiesen, weshalb wir Versuche mit mehreren Lösungsmitteln ausprobiert haben. Bei Verwendung von Acetonitril sind wir dabei auf die Titelverbindungen gestoßen.

1,6,6a-Trithiapentalen und seine Substitutionsprodukte waren, insbesondere in Hinblick auf die besonderen Bindungsverhältnisse der linearen Gruppe von drei Schwefelatomen, Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen^{2,3)}. Auch zu Diaza-1,6,6a-trithiapentalenen gibt es einige Untersuchungen^{4–10)}, dagegen wurde den Monoaza-1,6,6a-trithiapentalenen weniger Aufmerksamkeit zuteil^{4,11)}. Eine Reihe substituierter 3*H*-1,2-Benzodithiol-3-thione¹²⁾ ist bekannt, die entsprechenden Azaverbindungen, die 3*H*-1,2-Dithiolo-pyridin-thione, sind wiederum weniger untersucht worden^{13,14)}. Allen gemeinsam ist, daß zur Synthese Verbindungen eingesetzt werden, in denen das Ringgerüst oder eine dazu passende Kette von Ato-

men schon teilweise vorgebildet ist. Die nachfolgend beschriebene Reaktion zeigt dagegen einen direkten Syntheseweg aus Acetonitril und Schwefelwasserstoff auf.

Reaktion von Uranpentabromid und Schwefelwasserstoff in Acetonitril

Leitet man in eine Lösung von Uranpentabromid in Acetonitril H_2S ein, so scheidet sich unter Erwärmung ein graugrüner Niederschlag ab. Über seinen Aufbau können wir noch nichts genaues sagen; er hat ungefähr die analytische Zusammensetzung $\text{USBr}_4 \cdot 4 \text{ MeCN}$ und zeigt im IR-Spektrum $\text{U}-\text{Br}$ -Valenzschwingungen um 200 , eine Bande bei 660 cm^{-1} ($\nu_{\text{U}}=\text{S}$, $\nu_{\text{S}}-\text{S}$?) sowie die Absorptionen von Acetonitril. Aus der abfiltrierten, überstehenden Lösung kristallisieren im Kühlschrank kleine, gelbe, verfilzte, noch nicht identifizierte Nadeln neben einer rotbraunen Substanz, bei der es sich nach der Kristallstrukturbestimmung um das Hexabromouranat(IV) des 2,5-Dimethyl-3,3a,4-trithia-1-azapentalenium-Ions **1** handelt¹⁵⁾. Beim Einengen der Mutterlauge kristallisieren schließlich noch orangebraune Plättchen des Tetrabromodioxouranats(VI) des 4,6-Dimethyl-3-thioxo-3*H*-1,2-dithiolo[4,3-*c*]pyridinium-Ions **2**.



Beim Aufbau der heterocyclischen Kationen müssen Acetonitrilmoleküle über $\text{C}-\text{C}$ -Bindungen miteinander verknüpft werden, und Nitrilgruppen müssen eine Thiolyse erfahren. Offensichtlich findet unter dem Einfluß von UBr_5 eine $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfung wie bei der Thorpe-Reaktion statt (Zwischenprodukt **A** im Formelschema), und durch Thiolyse entsteht eine Thioamidgruppe (**B**). Die Enamino- und Thioamid- NH_2 -Gruppen greifen dann die Nitrilgruppen weiterer Acetonitrilmoleküle an. Der Pyridin-Ringschluß ($\text{C} \rightarrow \text{D}$) entspricht einer Hexatrien-Cyclohexadien-Isomerisierung. Die Anwesenheit von UBr_5 ist in dreierlei Weise von Bedeutung: 1. Als Katalysator beim Aufbau der Heterocyclen (Acetonitril und H_2S alleine verhalten sich anders¹⁶⁾). 2. Als Oxidationsmittel bei der Disulfidbildung (letzte Schritte im Formelschema). 3. Zum Aufbau von Gegenionen geeigneter Größe. Die Reaktion ist vorerst noch nicht dazu geeignet, **1** und **2** mit guten Ausbeuten darzustellen, die Reaktionsbedingungen können aber vermutlich zugunsten des einen oder anderen Produkts optimiert werden.

Ein Teil des Urans muß im Laufe der Reaktion disproportionieren, anderenfalls wäre das Auftreten des $[\text{UO}_2\text{Br}_4]^{2\ominus}$ -Ions nicht zu erklären. Der Sauerstoff in diesem Ion rührt vermutlich aus der Glaswand (Uranhalogenide sind bekanntermaßen sehr empfindlich gegen – auch im Glas vorhandene – OH-Gruppen, wobei eine große Tendenz zur Bildung von Uranylverbindungen besteht).

Sowohl **1** wie **2** zeigen IR-Banden, die als N–H-Valenzschwingungen zu deuten sind (**1**: 3115 cm^{-1} , verbreitert durch H-Brückenbindung; **2**: 3231 cm^{-1} , scharf). Weitere Banden im Exp. Teil.

Die Neutralkomplexe von **1** und **2** (Deprotonierung durch Verreiben der Proben mit K_2CO_3) zeigen im Massenspektrum hauptsächlich die Molekül-Ionen und deren zugehörige Isotopensatelliten. Dadurch wird bestätigt, daß sowohl **1** wie **2** je genau ein N-Atom enthalten; die genaue Zusammensetzung wird durch hochaufgelöste Massenspektren bestätigt.

Kristallstrukturen von **1a** und **2a**

Die Kristalldaten sind in Tab. 1, die interatomaren Bindungsabstände und -winkel in Tab. 2, die Atomparameter in Tab. 3 und 4 zusammengestellt¹⁷⁾.

Das planare Kation **1** (Abb. 1) hat im Prinzip die gleiche Struktur wie die 1,6,6a-Trithiapentale^{2,3)} und deren 3,5-Diazaderivate^{6–10)}. Ein besonderes Merkmal dieser Verbindungen ist die weitgehend lineare Gruppe aus drei Schwefelatomen; die beiden S–S-Abstände sind meist exakt oder ungefähr gleich lang, mit dem für eine S–S-Einfachbindung zu großen Abstand von etwa 236 pm; diese Erscheinung wurde als Bindungs-Nichtbindungs-Resonanz $\text{S}-\text{S}\cdots\text{S}\leftrightarrow\text{S}\cdots\text{S}-\text{S}$ gedeutet^{2,3)}. Substituenteneffekte oder zwischenmolekulare Kräfte (H-Brücken) können bewirken, daß der eine S–S-Abstand größer, der andere kleiner ist; der bisher größte Unterschied (219 und 255 pm) wurde bei einem sehr unsymmetrisch substituierten Diazatrithiapentalen gefunden⁸⁾.

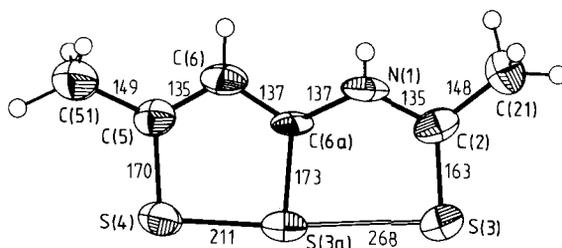


Abb. 1. Struktur des Kations **1** mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 22.5°C). Abstandangaben in pm

1 ist unseres Wissens das erste strukturell untersuchte Monoazatrithiapentalen, d.h. mit zwei verschiedenen Ringgerüsten. Der Unterschied äußert sich in einer noch deutlicheren Differenz der beiden S–S-Abstände; der kürzere liegt mit 211 pm nur noch wenig über den Werten in S_8 (205 pm; längster S–S-Abstand in anderen Schwefelmodifikationen: 217 pm¹⁸⁾). Auch die C–S-Bindungsabstände lassen die Unterschiede erkennen: C–S(3) ist mit 163 pm fast als Doppelbindung

anzusehen, während C–S(3a) und C–S(4) mit 173 bzw. 170 pm fast der Länge einer C–S-Einfachbindung entsprechen. Trotz seiner Länge von 268 pm muß auch der längeren S–S-Gruppe eine bindende Wechselwirkung zugesprochen werden; anderenfalls wäre die planare Molekülstruktur nicht zu verstehen, außerdem gibt es vergleichbare Fälle, z. B. S₄N₄ (S–S 260 pm¹⁹) und [Cl₄Re(N₂S₂)][⊖] (S–S 259 pm²⁰). In der Atomkette C(2)–N(1)–C(6a)–C(6)–C(5) sind alle Bindungsabstände annähernd gleich und sprechen für ein delokalisiertes π-Bindungssystem.

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **1a** und **2a**

	1a	2a
<i>a</i>	901.7(2) pm	848.0(4) pm
<i>b</i>	1321.9(2)	888.0(3)
<i>c</i>	1179.3(2)	1028.8(3)
α	90°	70.75(2)°
β	104.61(1)°	70.90(3)°
γ	90	73.79(3)
<i>V</i>	1024 · 10 ⁻³⁰ m ³	679 · 10 ⁻³⁰ m ³
<i>Z</i>	2	1
Dichte (berechnet)	3.56 gcm ⁻³	2.49 gcm ⁻³
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
ausgelöschte Reflexe	0 <i>kl</i> mit <i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1 <i>h</i> 0 <i>l</i> mit <i>h</i> + <i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1	keine
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4	
Strahlung	Mo- <i>K</i> _α (Graphit-Monochromator)	
Meßtemperatur	22.5°C	
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	10; 9 < Θ < 19°	8; 12 < Θ < 21°
Meßbereich	Θ < 21°	Θ < 24°
Abtastung	ω-scan, Δω = 1°	ω-scan, Δω = 2, 1°
Zahl der gemessenen Reflexe	2293	2286
Symmetrieunabhängige Reflexe	1451	2124
Unbeobachtete Reflexe (<i>F</i> < 2σ(<i>F</i>))	261	198
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption	
Linearer Absorptionskoeffizient μ	147.9 cm ⁻¹	119.4 cm ⁻¹
Strukturbestimmung	Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Alle H-Atome wurden gefunden, C- und N-Atome konnten mit hinreichender Sicherheit unterschieden werden	
Verfeinerung	Minimalisieren von Σ <i>w</i> (<i>F</i> _o - <i>F</i> _c) ² mit <i>w</i> = 1.5/σ ² (<i>F</i>)	
Restriktionen	Isotope Temperaturfaktoren für die H-Atome, bei den Methylgruppen jeweils ein gemeinsamer Temperaturfaktor für die drei H-Atome	
Verwendete Rechenprogramme	Lit. ²⁹⁻³¹⁾	
Atomformfaktoren, <i>f</i> ', <i>f</i> "	Lit. ^{32,33)}	
<i>R</i> = Σ <i>F</i> _o - <i>F</i> _c / Σ <i>F</i> _o	3.8% für 1190 Reflexe	3.8% für 1926 Reflexe
<i>R</i> _w = [Σ <i>w</i> (<i>F</i> _o - <i>F</i> _c) ² / Σ <i>wF</i> _o ²] ^{1/2}	2.7%	3.1%

Tab. 2. Atom-Abstände [pm] und Winkel [°] in **1a** und **2a**. Standardabweichung der jeweils letzten Stelle in Klammern. Die Anionen sind zentrosymmetrisch

Kation 1					
S(3)-C(2)	163(1)	S(3a)-C(6a)	173(1)	S(4)-C(5)	170(1)
S(3)-S(3a)	267,8(5)	S(3a)-S(4)	211,3(5)		
C(2)-C(21)	148(2)	C(2)-N(1)	135(2)	C(6)-C(6a)	137(2)
C(5)-C(51)	149(2)	C(6a)-N(1)	137(2)	C(5)-C(6)	135(2)
C(2)-S(3)-S(3a)	88,7(5)	C(6a)-S(3a)-S(3)	83,6(5)	S(3)-S(3a)-S(4)	185,0(2)
C(5)-S(4)-S(3a)	96,2(5)	C(6a)-S(3a)-S(4)	91,4(5)		
S(3)-C(2)-C(21)	124(1)	S(3)-C(2)-N(1)	119(1)	C(21)-C(2)-N(1)	117(1)
S(3a)-C(6a)-N(1)	120(1)	S(3a)-C(6a)-C(6)	118(1)	C(5)-C(6a)-N(1)	122(1)
S(4)-C(5)-C(51)	116(1)	S(4)-C(5)-C(6)	118(1)	C(6)-C(5)-C(51)	126(1)
C(2)-N(1)-C(6a)	129(1)	C(6a)-C(6)-C(5)	119(1)		
[UBr ₂] ²⁺					
U-Br(1)	275,3(1)	U-Br(2)	281,2(1)	U-Br(3)	273,9(1)
Br(1)-U-Br(2)	89,01(4)	Br(1)-U-Br(3)	90,40(4)	Br(2)-U-Br(3)	90,80(4)
Kation 2					
S(1)-C(7a)	172,7(8)	S(2)-C(3)	173,3(9)	S(3)-C(3)	165,3(8)
S(1)-S(2)	207,0(3)				
C(3)-C(3a)	144(1)	C(4)-C(41)	147(1)	C(6)-C(61)	147(1)
C(3a)-C(4)	141(1)	C(4)-N(5)	133(1)	N(5)-C(6)	135(1)
C(6)-C(7)	137(1)	C(7)-C(7a)	138(1)	C(7a)-N(4)	141(1)
S(2)-S(1)-C(7a)	93,8(3)	S(1)-S(2)-C(3)	98,3(3)	S(2)-C(3)-C(3a)	113,0(6)
S(2)-C(3)-S(3)	115,2(5)	S(3)-C(3)-C(3a)	131,7(7)	C(4)-C(3a)-C(7a)	117,8(7)
C(3)-C(3a)-C(7a)	117,1(7)	C(3)-C(3a)-C(4)	125,2(7)	C(3a)-C(4)-N(5)	116,0(7)
C(3a)-C(4)-C(41)	126,4(8)	N(5)-C(4)-C(41)	117,5(8)	N(5)-C(6)-C(7)	115,9(8)
N(5)-C(6)-C(61)	118,3(8)	C(7)-C(6)-C(61)	125,7(8)	C(7)-C(7a)-C(3a)	121,8(8)
S(1)-C(7a)-C(7)	120,2(6)	S(1)-C(7a)-C(3a)	117,9(6)	C(6)-C(7)-C(7a)	119,7(8)
		C(4)-N(5)-C(6)	128,7(8)		
[UO ₂ Br ₄] ²⁺					
U-O	176,8(5)	U-Br(1)	281,4(1)	U-Br(2)	281,6(1)
O-U-Br(1)	89,6(2)	O-U-Br(2)	91,3(2)	Br(1)-U-Br(2)	88,94(3)

Tab. 3. Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingungen für **1a**. U -Werte (10^{-4} -fache in $\text{pm}^2 = \text{Å}^2$) bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^* + \dots)]$, bei den H-Atomen auf $\exp(-8\pi^2U_{11}\sin^2\theta/\lambda^2)$. Standardabweichungen der jeweils letzten Stelle in Klammern

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
ANION									
U	.5000	.5000	.5000	.0374(4)	.0403(3)	.0186(3)	-.0003(4)	.0081(3)	.0024(5)
Br(1)	.4717(2)	.3355(1)	.3529(1)	.083(1)	.0559(8)	.0410(7)	-.0156(6)	.0068(8)	.0081(8)
Br(2)	.2268(2)	.5782(1)	.3561(1)	.0470(9)	.0647(8)	.0335(7)	.0022(6)	.0077(6)	.0145(7)
Br(3)	.3390(2)	.4005(1)	.6342(1)	.062(1)	.097(1)	.0414(8)	.0126(7)	.0174(7)	-.0210(9)
KATION									
S(3)	.8105(4)	.5785(3)	.1134(3)	.069(3)	.060(2)	.039(2)	-.010(2)	.012(2)	-.008(2)
C(2)	.814(2)	.559(1)	-.023(1)	.05(1)	.043(8)	.035(7)	-.005(7)	.004(7)	.018(8)
C(21)	.884(2)	.629(1)	-.092(1)	.09(1)	.050(9)	.059(9)	.005(7)	.028(9)	-.010(9)
N(1)	.749(2)	.4737(8)	-.076(1)	.07(1)	.06(1)	.023(8)	.001(7)	.022(7)	.011(6)
C(6a)	.673(2)	.3988(9)	-.0345(8)	.050(9)	.051(8)	.008(6)	.006(6)	.001(6)	.006(7)
C(6)	.611(2)	.317(1)	-.101(1)	.05(1)	.07(1)	.020(7)	.006(7)	.002(7)	.005(8)
C(5)	.530(2)	.249(1)	-.055(1)	.031(9)	.058(9)	.034(7)	-.002(7)	-.001(7)	.002(8)
C(51)	.452(2)	.157(1)	-.114(1)	.08(1)	.07(1)	.06(1)	-.007(9)	.04(1)	-.01(1)
S(4)	.5168(4)	.2737(3)	.0835(3)	.052(3)	.063(2)	.038(2)	-.001(2)	.018(2)	-.001(2)
S(3a)	.6447(4)	.4093(2)	.1049(2)	.052(3)	.060(2)	.028(2)	.001(2)	.012(2)	.007(2)
H(511)	.53(2)	.11(1)	-.13(1)	.09(3)					
H(512)	.43(2)	.18(1)	-.17(1)	.09(3)					
H(513)	.38(2)	.10(1)	-.08(1)	.09(3)					
H(6)	.61(1)	.311(6)	-.174(8)	.01(3)					
H(1)	.75(1)	.470(7)	-.129(8)	.01(4)					
H(211)	.81(2)	.67(1)	-.15(2)	.13(4)					
H(212)	.95(2)	.68(1)	-.08(2)	.13(4)					
H(213)	.92(2)	.59(1)	-.15(1)	.13(4)					

Im planaren Kation **2** (Abb. 2) hat der schwefelhaltige Ring einen fast gleichen Aufbau wie in bekannten 1,2-Dithiol-3-thion-Derivaten, z. B.^{21,22}. Auch hier sprechen die C–S- und S–S-Abstände für Einfachbindungen im Ring und eine Doppelbindung für C(3)=S(3). Im Sechsring mit delokalisiertem π -Bindungssystem sind die C–N-Bindungen etwas kürzer als die C–C-Bindungen. Im Kristall von **2a** sind die Kationen paarweise parallel aneinander liegend gepackt, es kommt jedoch zu keinen auffällig kurzen Kontaktabständen.

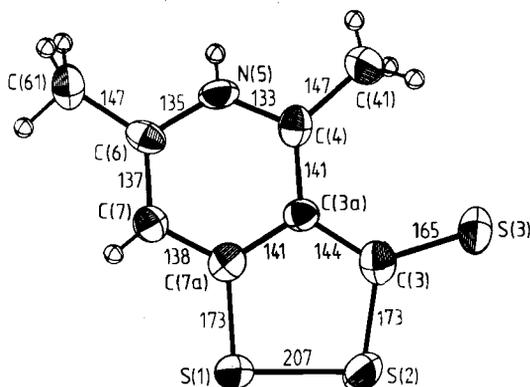


Abb. 2. Struktur des Kations **2** (50%-Ellipsoide, 22 °C)

Tab. 4. Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingung für **2a**. Angaben wie in Tab. 3

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
ANION									
U	.0000	.0000	.0000	.0194(3)	.0272(3)	.0296(3)	-.0091(2)	-.0056(2)	-.0033(2)
Br(1)	.0256(1)	.1036(1)	-.2945(1)	.0442(6)	.0605(7)	.0348(6)	-.0139(5)	-.0097(4)	-.0031(5)
Br(2)	-.1069(1)	.3270(1)	.0099(1)	.0551(6)	.0337(6)	.0580(7)	-.0203(5)	-.0039(5)	-.0060(5)
O	.2151(7)	.0121(9)	-.0359(7)	.023(3)	.080(5)	.055(4)	-.018(4)	-.012(3)	-.018(3)
KATION									
S(1)	.7096(3)	.0795(3)	.5527(3)	.035(1)	.052(2)	.042(1)	-.022(1)	-.008(1)	.002(1)
S(2)	.6070(3)	.1737(3)	.3788(3)	.042(1)	.065(2)	.034(1)	-.022(1)	-.005(1)	-.007(1)
S(3)	.3127(3)	.4186(4)	.3398(3)	.054(2)	.082(2)	.041(2)	-.017(1)	-.023(1)	.001(1)
C(3)	.433(1)	.307(1)	.4490(9)	.034(5)	.046(6)	.039(5)	-.004(4)	-.011(4)	-.014(4)
C(3a)	.4227(9)	.304(1)	.5926(9)	.025(4)	.036(5)	.034(5)	-.015(4)	-.005(4)	-.007(4)
C(4)	.295(1)	.399(1)	.676(1)	.037(5)	.037(5)	.029(6)	-.001(4)	-.011(4)	-.015(4)
C(41)	.145(1)	.515(1)	.634(1)	.038(5)	.050(7)	.042(7)	-.012(5)	-.008(5)	-.003(5)
N(5)	.307(1)	.377(1)	.8060(9)	.027(4)	.048(5)	.033(5)	-.020(4)	.003(4)	-.003(4)
C(6)	.429(1)	.278(1)	.8696(9)	.029(4)	.024(5)	.048(6)	-.013(4)	-.010(4)	-.003(4)
C(61)	.415(1)	.275(1)	1.017(1)	.055(6)	.052(7)	.044(6)	-.012(5)	-.027(5)	-.001(5)
C(7)	.555(1)	.183(1)	.790(1)	.033(5)	.045(6)	.037(6)	-.016(4)	-.008(4)	-.008(4)
C(7a)	.552(1)	.197(1)	.6541(9)	.030(4)	.042(6)	.036(5)	-.012(4)	-.005(4)	-.016(4)
H(5)	.248(9)	.422(8)	.843(7)	.01(2)					
H(7)	.63(1)	.14(1)	.812(8)	.03(2)					
H(411)	.07(1)	.45(1)	.632(9)	.05(1)					
H(412)	.17(1)	.59(1)	.53(1)	.05(1)					
H(413)	.09(1)	.57(1)	.68(1)	.05(1)					
H(611)	.29(1)	.24(1)	.10(1)	.07(2)					
H(612)	.42(1)	.37(1)	.05(1)	.07(2)					
H(613)	.49(1)	.17(1)	.05(1)	.07(2)					

Bei bekannten Hexabromouranaten(IV)^{23–25} liegen die U–Br-Abstände bei 275 bis 278 pm; in unserem Fall passen vier U–Br-Abstände des [UBr₆]²⁺-Ions zu diesen Werten, die zwei zueinander *trans*-ständigen Bindungen U–Br(2) und U–Br(2') sind jedoch mit 281.2 pm deutlich länger. Die Ursache sind Wasser-

stoffbrücken $\text{Br}(2)\cdots\text{H}-\text{N}$ zum Kation **1** ($\text{Br}\cdots\text{N}$ -Abstand von 343 pm). Ein anderer, auffällig kurzer Kontaktabstand von 340 pm zwischen $\text{Br}(3)$ und $\text{S}(6)$ scheint sich jedoch nicht weiter auf die Bindungsabstände auszuwirken. $[\text{UO}_2\text{Br}_4]^{2\ominus}$ zeigt keine Auffälligkeiten, seine Bindungsabstände entsprechen bekannten Werten^{26,27}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. G. Seitz danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Experimenteller Teil

Alle Operationen erfordern strengen Ausschluß von Feuchtigkeit. Acetonitril und Brom wurden über P_4O_{10} getrocknet und destilliert, H_2S wurde durch P_4O_{10} geleitet. UBr_3 wurde aus den Elementen synthetisiert²⁸. — IR-Spektren: Suspensionen in Mineralöl (Nujol), Gerät Perkin-Elmer 577, bei **2a** auch KBr -Preßling mit einem Interferometer Nicolet 5DX. — Massenspektrum von **1**: Gerät Varian CH 7 A, 70 eV, 85°C; **2**: Varian MAT 711, FD; die Proben wurden zuvor mit K_2CO_3 verrieben. — Kristallstrukturbestimmungen: Einkristalle, die in Quarzkapillaren eingeschlossen waren; zur Prüfung der Kristallqualität und der Auslöschungsgesetze dienten Präzessionsaufnahmen; weitere Angaben siehe Tab. 1.

Bis(2,5-dimethyl-3,3a,4-trithia-1-azapentalenium)-hexabromouranat (IV) (1a) und Bis(4,6-dimethyl-3-thioxo-3H-1,2-dithiolo[4,3-c]pyridinium)-tetrabromodioxouranat (VI) (2a): In eine Lösung von 10.58 g UBr_3 in 50 ml CH_3CN wird bei Raumtemp. H_2S eingeleitet. Es entsteht zunächst wenig HBr , die Lösung erwärmt sich schwach. Im Laufe von 1/2 h scheidet sich ein graugrüner Niederschlag aus, der abgefrittet wird (Menge des Niederschlags nach Trocknen 5.5 g). Aus dem Filtrat kristallisieren bei 4°C im Verlaufe von einigen Tagen rotbraune Kristalle von **1a**, die zum Teil mit kleinen, gelben Nadeln verwachsen sind; sie werden abgefrittet und i. Vak. getrocknet (zur Aufnahme der Spektren wurden die gelben Nadeln mechanisch abgetrennt): 0.4 g (2%, bezogen auf UBr_3). Das Filtrat wird i. Vak. eingeeengt, wobei orangebraune Plättchen von **2a** neben einer helleren Substanz kristallisieren, sie werden abgefrittet und i. Vak. getrocknet: 0.30 g (2%).

IR: **1a**: 3115 br, st (vNH), 1540 m, 1281 vst, 1230 m, 1158 w, 1131 w, 1010 w, 985 w, 831 st, 776 m, 745 st, 703 st, 692 m, 673 m, 586 st, 481 w, 421 st, 390 st, 229 st ($\nu_{\text{as}}\text{UBr}_6$); (einige Banden durch Nujol verdeckt). **2a**: 3231 m (vNH), 3169 m, 3140 m, 3111 w, 1638 vst, 1581 m, 1441 m, 1405 w, 1363 m, 1293 w, 1237 m, 1160 w, 1032 m, 999 w, 985 w, 913 vst ($\nu_{\text{as}}\text{UO}_2$), 878 m, 787 st, 593 w, 576 w, 543 w, 421 w, 252 vst ($\nu_{\text{as}}\text{UBr}_4$). — MS **1** (deprotoniert, $M_r = 189.3$): $m/z = 189$ (100%, M^+), 187, 186, 174, 148, 121, 59. MS **2** (deprotoniert, $M_r = 213.3$): 213 (100%, M^+), 212, 149, 109, 108, 93, 69, 57, 55, 41, 39.

1a: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_6\text{N}_2\text{S}_6\text{U}$ (1098.1) Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit wurde keine zuverlässige Elementaranalyse erhalten.

2a: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{N}_2\text{S}_6\text{O}_2\text{U}$ (1018.4) Gef. C 17.2 H 1.75 Br 34.5 N 3.25
Ber. C 18.87 H 1.58 Br 31.39 N 2.75

CAS-Registry-Nummern

1a: 102539-09-3 / **2a**: 102539-11-7 / UBr_3 : 13775-16-1 / CH_3CN : 75-05-8 / H_2S : 7783-06-4

- ¹) P. Klingelhöfer und U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- ²) N. Lozac'h in Comprehensive Heterocyclic Chemistry (H. R. Katritzky und C. W. Rees, Herausgeber), Vol. 6, S. 1049–1070, Pergamon Press, Oxford-New York 1984. Dort weitere Literatur.
- ³) R. Gleiter und R. Gygax, Top. Curr. Chem. **63**, 49 (1976). Dort weitere Literatur.
- ⁴) H. Behringer und D. Bender, Chem. Ber. **100**, 4027 (1967).
- ⁵) G. L'Abbé und G. Vermeulen, Bull. Soc. Chim. Belg. **90**, 89 (1981).
- ⁶) K. T. Wei und H. C. Paul, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 264.
- ⁷) B. Stellander, H. G. Viehe, M. v. Murosche, G. Germain und J. P. Declercq, Bull. Soc. Chim. Belg. **86**, 291 (1977).
- ⁸) A. Hordvik und L. M. Milje, Acta Chem. Scand. **27**, 510 (1973).
- ⁹) A. Hordvik und P. Oftedal, Acta Chem. Scand. **A35**, 663 (1981).
- ¹⁰) L. K. Hansen, Acta Chem. Scand., Ser. A **36**, 445 (1982).
- ¹¹) G. Lang und J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 2865.
- ¹²) A. A. El-Barbary, K. Clausen und S.-O. Lawesson, Tetrahedron **36**, 3309 (1980). Dort weitere Literatur.
- ¹³) L. Katz, W. Schroeder und M. Cohen, J. Org. Chem. **19**, 711 (1954).
- ¹⁴) K. H. Baggeley, L. J. A. Jennings und A. W. R. Tyrrell, J. Heterocycl. Chem. **19**, 1393 (1982).
- ¹⁵) Nomenklatur: ohne N-Atom ist die Numerierung des Ringsystems anders (1,6,6a-Trithia-pentalen). Name nach Chemical Abstracts: 2,6-Dimethyl[1,2]dithiolo[1,5-b][1,2,4]dithiazolium. Weiterer Name in der Literatur⁴⁾: 2,5-Dimethyl-3-aza-6a-thiathiophenium.
- ¹⁶) W. Walter und K.-D. Bode, Angew. Chem. **78**, 517 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 447 (1966).
- ¹⁷) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52004, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁸) R. Steudel, Top. Curr. Chem. **102**, 149 (1982). Dort weitere Literatur.
- ¹⁹) M. L. DeLucia und P. Coppens, Inorg. Chem. **17**, 2336 (1978).
- ²⁰) E. Conradi, H. G. Hauck, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- ²¹) G. A. Jeffrey und R. Shiono, Acta Crystallogr. **12**, 447 (1959).
- ²²) J. Stetten, Acta Chem. Scand. **26**, 873 (1972).
- ²³) M. R. Caira, J. F. de Wet, J. G. H. du Preez und B. J. Gellatly, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 1116 (1978).
- ²⁴) D. L. Kepert, J. M. Patrick und A. H. White, Aust. J. Chem. **36**, 469 (1983).
- ²⁵) E. Conradi, R. Bohrer und U. Müller, unveröffentlicht.
- ²⁶) D. Dickerson, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 840 (1974).
- ²⁷) L. Di Sipio, E. Tondello, G. Pelizzi, G. Ingletto und A. Montenero, Cryst. Struct. Commun. **3**, 301 (1974); **6**, 723 (1977).
- ²⁸) G. Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Bd. II, 3. Aufl., S. 1213f. (Methode I), F. Enke-Verlag, Stuttgart 1978.
- ²⁹) U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971.
- ³⁰) G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- ³¹) C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1965.
- ³²) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).
- ³³) D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).

[11/86]