

N-substituierte 1,3,2-Dithiazole – Ausgangsverbindungen für 1,3,2-Dithiazol-2-yl-Radikale

Gotthelf Wolmershäuser* und Gregor Kraft

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, 6750 Kaiserslautern

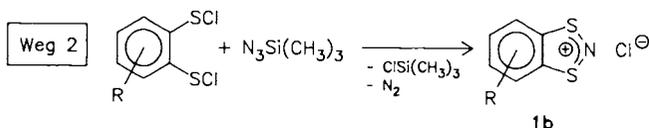
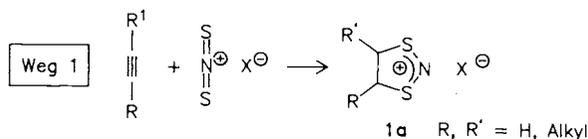
Eingegangen am 9. September 1988

Keywords: 1,3,2-Dithiazol-2-yl radicals / Sulfur-nitrogen compounds

N-Substituted 1,3,2-Dithiazoles – Precursors for 1,3,2-Dithiazol-2-yl Radicals

2-Arylsulfonyl-1,3,2-dithiazoles (**4**) are suitable starting materials for the synthesis of 1,3,2-dithiazole-2-yl-radicals by thermal or chemical cleavage reactions. Starting with silver dithiolato complexes or with 1,2-dithioles, compounds of type **2** are formed by reaction with *N,N*-dichlorarylsulfonamides. This procedure allows the synthesis of even such representatives of **4** for which the corresponding disulfonyl chlorides are not accessible.

1,3,2-Dithiazolium-Salze des Typs **1a, b** sind planare Heterocyclen mit 6 π -Elektronen, die reversibel zu den entsprechenden neutralen 1,3,2-Dithiazol-2-yl-Radikalen reduziert werden können. Diese Eigenschaft macht sie z. B. als potentielle Bausteine für leitfähige CT-Komplexe^{1,2)} oder für organische Ferromagneten^{3,4)} interessant.

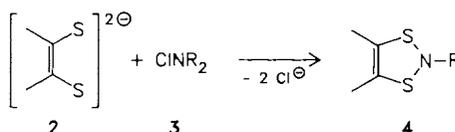


Als Zugang zu dieser Verbindungsklasse sind bislang zwei prinzipiell verschiedene Synthesewege beschrieben worden. Beide Verfahren sind jedoch nicht universell. Weg 1⁵⁾ kommt kaum für die Synthese von anellierten Ringsystemen wie **1b** in Frage. Er basiert außerdem auf dem präparativ etwas aufwendigen $S_2N^{\ominus}AsF_6^{\ominus}$. Weg 2 setzt die Zugänglichkeit der entsprechenden 1,2-Disulfonylchloride voraus. Außer diesen beiden gezielten Syntheseverfahren sind weitere Reaktionen bekannt, bei denen Verbindungen des Typs **1** als Nebenprodukte auftreten⁷⁾. Ferner wurden auch Wege beschrieben, die unmittelbar zu 1,3,2-Dithiazol-2-yl-Radikalen führen. Diese Reaktionen sind jedoch meist unspezifisch⁷⁾ und/oder für präparative Zwecke wenig geeignet⁸⁾.

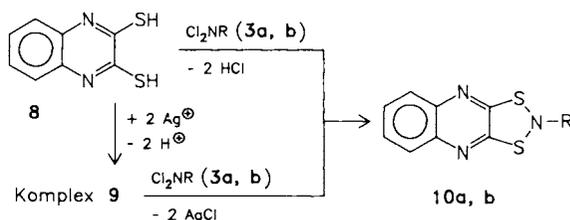
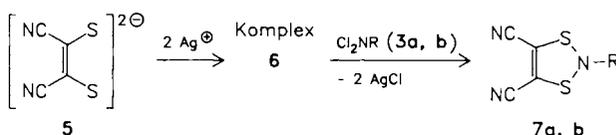
Es ist bekannt, daß sich unter den Bedingungen der Massenspektrometrie aus *N*-alkylsubstituierten 1,3,2-Dithiazolen sehr leicht die entsprechenden *N*-unsubstituierten Dithiazoliumkationen bilden⁹⁾. Es liegt daher nahe, diese Abspaltung des Substituenten auch präparativ durch eine thermische oder chemische Reaktion nutzbar zu machen.

Die literaturbekannte Darstellung von *N*-substituierten Dithiazolen⁹⁾ aus 1,2-Disulfonylchloriden ist für die Gewinnung der *N*-unsubstituierten Spezies naturgemäß unattraktiv, weil hierfür der direkte Weg **1** beschränkt werden kann. Deshalb wurde nach einem Syntheseverfahren gesucht, das nicht an die Verfügbarkeit der 1,2-Disulfonylchloride gebunden ist.

1,2-Dithiolate des Typs **2** setzen sich mit Dichloraminen **3** unter Cl^{\ominus} -Abspaltung zu 1,3,2-Dithiazolen **4** um.



3,4	R
a	SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)
b	SO ₂ -C ₆ H ₅



Für diese Reaktion besonders geeignete Dichloramine sind *N,N*-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid (**3a**)¹⁰⁾ oder *N,N*-Dichlorbenzolsulfonamid (**3b**)¹⁰⁾. Zum einen sind sie einfach zugänglich, zum andern stellen die Substituenten (R = SO₂-Aryl) für die nachfolgende Spaltungsreaktion eine gute Abgangsgruppe dar. Entscheidend für den Verlauf der Reaktion ist sowohl die Wahl des Kations als auch die Reaktionsführung. So können bei der Umsetzung der Dinatrium- oder Dikalium-Salze **5**¹¹⁾ von Dimercaptomaleinsäuredinitril mit **3a** nur Spuren von **7a** nachgewiesen werden. Bei Verwendung des entsprechenden Silberdithiolato-Komplexes **6**¹¹⁾ beträgt die Ausbeute immerhin 76%. Maximale Ausbeuten werden bei dieser Reaktion dann erzielt, wenn das Dichloramin **3** in einem Guß zur Suspension von **6** gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend gut gerührt wird.

Im Falle des Chinoxalindithiols **8** kann der Umweg über **9** vermieden werden. Das Dithiol **8** wird hier vorteilhaft unmittelbar mit dem Dichloramin **3** zu **10** umgesetzt.

Der Syntheseweg wurde anhand von zwei Beispielen, bei denen die entsprechenden Disulfenylchloride nicht zugänglich sind, getestet. Ausgehend vom Dicyanethendithiolat **5** gelingt weder die Darstellung des entsprechenden Dithiols noch die Synthese des Disulfenylchlorids¹². Bei der Chlorierung des Chinoxalindithiols **8** entsteht nicht das gewünschte Disulfenylchlorid¹³.

Geeignete Einkristalle von **7a** für die Röntgenstrukturanalyse wurden in Form gelber, säulenförmiger Kristalle durch langsames Abkühlen einer gesättigten Acetonitrillösung von **7a** erhalten.

In Abb. 1 ist eine Darstellung des Moleküls wiedergegeben. Der Übersichtlichkeit halber wurden die H-Atome weggelassen. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten und die äquivalenten thermischen Parameter, Tab. 2 ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

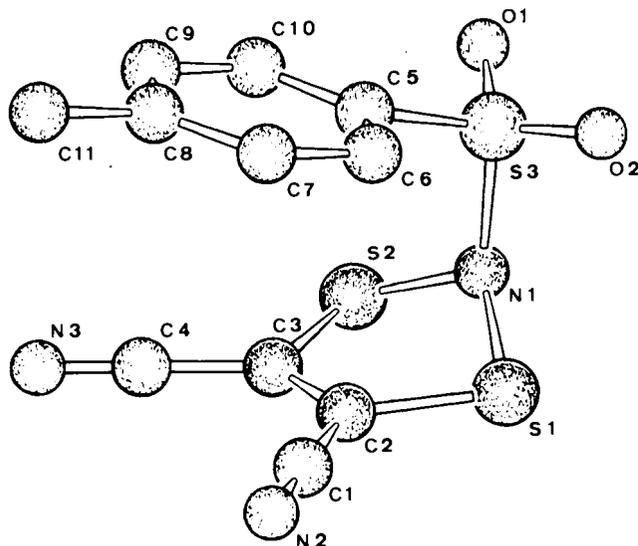


Abb. 1. Molekülstruktur (ohne H-Atome) von **7a** im Kristall

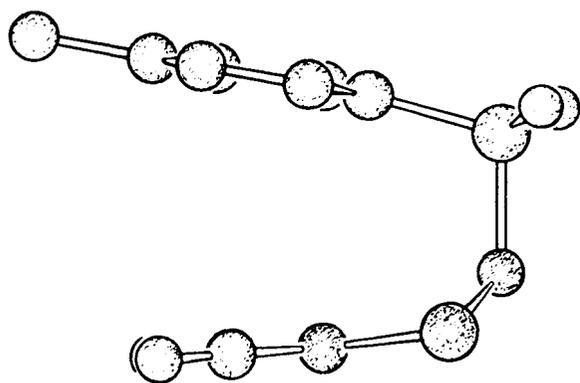


Abb. 2. Projektion der Molekülstruktur von **7a** auf eine Ebene senkrecht zu N(1), S(1), S(2)

Wie erwartet, ist der fünfgliedrige Heterocyclen nicht planar. Während die Atome C(2), C(3), S(1), S(2) annähernd eine Ebene aufspannen, liegt N(1) außerhalb dieser Ebene. Die Abknickung des Rings [Winkel zwischen den Flächennormalen der Ebenen (C2)–C(3)–S(1)–S(2) und S(1)–S(2)–N(1)] beträgt 41.7°. Auffallend ist auch die konformative Anordnung des aromatischen Rings relativ

zur C(2)–C(3)–S(1)–S(2)-Ebene. Der Winkel zwischen den Flächennormalen beträgt lediglich 17.2°. Diese Situation ist in Abb. 2 verdeutlicht, die eine Projektion von **7a** auf eine Ebene senkrecht zu N(1)–S(1)–S(2) zeigt. Wechselwirkungen zwischen dem π -Elektronengerüst beider Ringe können allerdings aufgrund des großen Abstands [Abweichung der Atome C(2) und C(3) von der Sechsring-Ebene: 3.2 Å] und der Parallelverschiebung der Ringe zueinander ausgeschlossen werden.

Von Interesse ist vor allem die „Sollbruchstelle“ des Moleküls, nämlich die Bindung N(1)–S(3). Sie liegt mit 1.733(3) Å an der Obergrenze des S–N-Einfachbindungsbereichs (vgl. z. B. 4-Benzyl-3-oxo-2-*p*-tolylsulfonyl-5-*p*-tolylsulfonylimino-1,3,2,4-dithiazolidin¹⁴; der entsprechende S–N-Abstand beträgt hier 1.69 Å).

Wie bereits erwähnt, werden *N*-alkylsubstituierte 1,3,2-Dithiazole unter massenspektrometrischen Bedingungen sehr leicht an der N–R-Bindung gespalten.

Erwartungsgemäß weisen die Massenspektren von z. B. **7a** und **10b** intensive Peaks für die Dithiazoliumkationen ($m/z = 154$ bzw. $m/z = 206$) auf. Die Thermolyse von **7** und **10** sowie deren Umsetzung mit Basen wird von uns derzeit eingehend untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Perkin-Elmer-Analyser 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 297. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360/390 (Tetramethylsilan als interner Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). Alle Umsetzungen wurden unter Argon (Schlenk-Rohr-Technik) ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert.

Vorsicht: Bei der Herstellung und Verarbeitung von *N*-Chlorverbindungen können bisweilen heftige Explosionen auftreten¹⁵. Größere Ansätze als die angegebenen werden daher nicht empfohlen. Bei Verwendung von Ether als Lösungsmittel haben wir manchmal eine langsame Zersetzung des Dichloramins unter moderater Wärmeentwicklung beobachtet.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von N-arylsulfonylsubstituierten 1,3,2-Dithiazolen: Zu einer Suspension des Silber-Dithiolatokomplexes **6** oder **9** oder des Dithiols **8** wird in einem Guß das *N,N*-Dichlorarylsulfonamid **3a, b** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend gut gerührt.

2-(p-Tolylsulfonyl)-1,3,2-dithiazol-4,5-dicarbonitril (7a): Ansatz: 2 g (5.6 mmol) **6** in 75 ml Acetonitril, 1.37 g (5.7 mmol) **3a**. Reaktionsbedingungen: 20 min bei Raumtemp. Aufarbeitung: nach Abzentrifugieren des Niederschlags und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird einmal aus Dichlormethan (–78 °C) und zweimal aus Acetonitril (–40 °C) umkristallisiert. Ausb. 1.32 g (76%) gelbe, säulenförmige Kristalle vom Schmp. 137–144 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 2238 \text{ cm}^{-1}$, 2223, 1595, 1190, 1170, 845, 820, 805, 775, 675, 595, 578. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 2.55$ (s, 3H, CH₃), 7.45–7.95 (m, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 22.1$ (s, C-11), 118.3 (s, C-1, C-4), 106.9 (s, C-2, C-3), 127.7–140.7 (Aromaten-C). – MS (ca. 23 eV): m/z (%) = 309 (2.6), 171 (52.0), 155 (100), 154 (58.8), 140 (32.9), 139 (54.5).

C₁₁H₇N₃O₂S₃ (309.3) Ber. C 42.70 H 2.28 N 13.58

Gef. C 42.6 H 2.34 N 13.7

2-Phenylsulfonyl-1,3,2-dithiazol-4,5-dicarbonitril (7b): Ansatz: 2 g (5.6 mmol) **6** in Acetonitril, 1.29 g (5.7 mmol) **3b**. Reaktionsbedin-

gungen: 20 min bei Raumtemp. Aufarbeitung: nach Abzentrifugieren des Niederschlags und Abddestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird einmal aus Dichlormethan (-78°C) und zweimal aus Acetonitril (-40°C) umkristallisiert. Ausb. 1.03 g (62%) hellgelbe Kristalle. – Schmp. 156°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 2245\text{ cm}^{-1}$, 2230, 1520, 1445, 1365, 1190, 1185, 790, 775, 710, 690, 600. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 7.75 - 8.2$ (m, Aromaten-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (295.4) Ber. C 40.67 H 1.69 N 14.23
Gef. C 40.6 H 1.78 N 14.3

2-(p-Tolylsulfonyl)-1,3,2-dithiazolo[4,5-b]chinoxalin (10a): Ansatz: 1.37 g (7.05 mmol) **8** in 50 ml Acetonitril, 1.72 g (7.16 mmol) **3a**. Reaktionsbedingungen: 18 h bei Raumtemp. Aufarbeitung: nach Abkühlen der Suspension auf -20°C wird der Niederschlag auf einer Fritte gesammelt. Ausb. 1.52 g (60%) hellgelbes Pulver. – Schmp. 213°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 1355\text{ cm}^{-1}$, 1155, 1090, 770, 670. – $^1\text{H-NMR}$ (CBrCl_3): $\delta = 1.85$ (s, 3H, CH_3), 6.85 – 7.95 (m, 8H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (347.4) Ber. C 49.84 H 3.07 N 11.63
Gef. C 49.1 H 3.18 N 12.0

2-Phenylsulfonyl-1,3,2-dithiazolo[4,5-b]chinoxalin (10b): Ansatz: 2.16 g (11.13 mmol) **8** in 50 ml Diethylether, 2.51 g (11.10 mmol) **3b**. Reaktionsbedingungen: 18 h bei Raumtemp. Aufarbeitung: nach Abddestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird mit 50 ml Acetonitril versetzt, kurz aufgekocht, auf -20°C abgekühlt und der Niederschlag auf einer Fritte gesammelt. Ausb. 3.37 g (87%) hellgelbes Pulver. – Schmp. 195°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 1445\text{ cm}^{-1}$, 1365, 1180, 1165, 1095, 1080, 790, 775, 755, 720, 680, 605. – $^1\text{H-NMR}$ (CBrCl_3): $\delta = 7.15 - 8.2$ (m, Aromaten-H). – MS (ca. 23 eV): m/z (%) = 206 (100), 192 (5), 160 (25.5), 77 (9.5).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (347.4) Ber. C 48.40 H 2.61 N 12.09
Gef. C 48.4 H 2.65 N 12.3

Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (**7a**): Gelber, säulenförmiger Kristall ($0.62 \times 0.30 \times 0.22\text{ mm}$), monoklin $P2_1/n$, $a = 6.937(1)$, $b = 8.110(2)$, $c = 23.236(9)\text{ \AA}$, $\beta = 91.19(4)^{\circ}$, $V = 1307.1(7)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu = 5\text{ cm}^{-1}$, $d_c = 1.572\text{ Mg m}^{-3}$, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, $\Theta/2\Theta$ -Scans, $4^{\circ} \leq 2\Theta \leq 50^{\circ}$, 2046 unabhängige Reflexe, davon 1522 mit $I \geq 2\sigma(I)$. Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-86)¹⁶⁾ und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76)¹⁶⁾. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert (SHELX-76)¹⁶⁾. Die CH_3 -Gruppe wurde als starrer Körper [$d(\text{C}-\text{H}) = 1.08\text{ \AA}$] behandelt. Restelektronendichte $0.4\text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$, shift/esd = 0.02, $R = 0.040$, $R_w = 0.048$ ¹⁷⁾. Die

Tab. 1. Lageparameter der Atome ($\times 10^4$) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2]
 U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	3877(5)	-1368(4)	4547(2)	37(2)
C(2)	3765(5)	-781(4)	3977(2)	36(2)
C(3)	3630(5)	-1739(4)	3512(2)	37(2)
C(4)	3560(5)	-3504(5)	3534(2)	42(2)
C(5)	-824(5)	-469(4)	3552(2)	38(2)
C(6)	-960(5)	-378(5)	4139(2)	42(2)
C(7)	-1417(5)	-1782(5)	4435(2)	47(2)
C(8)	-1733(5)	-3267(5)	4154(2)	45(2)
C(9)	-1617(5)	-3301(5)	3568(2)	46(2)
C(10)	-1178(5)	-1912(5)	3260(2)	43(2)
C(11)	-2254(7)	-4779(5)	4488(2)	71(2)
N(1)	2506(4)	1071(4)	3184(1)	39(2)
N(2)	3979(5)	-1802(4)	5011(2)	55(2)
N(3)	3506(5)	-4883(4)	3565(2)	65(2)
S(1)	3674(1)	1354(1)	3833(1)	40(1)
S(2)	3377(2)	-659(1)	2860(1)	42(1)
S(3)	17(1)	1257(1)	3185(1)	44(1)
O(1)	-497(4)	1159(4)	2599(1)	61(2)
O(2)	-304(4)	2896(3)	3504(1)	58(2)

graphische Darstellung des Moleküls erfolgte mit dem Programm SCHAKAL¹⁸⁾.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] für **7a**

Bindungslängen (\AA)			
C(2)-C(1)	1.406(5)	N(2)-C(1)	1.134(5)
C(3)-C(2)	1.332(5)	S(1)-C(2)	1.765(4)
C(4)-C(3)	1.433(5)	S(2)-C(3)	1.754(4)
N(3)-C(4)	1.122(4)	C(6)-C(5)	1.372(5)
C(10)-C(5)	1.371(5)	S(3)-C(5)	1.750(4)
C(7)-C(6)	1.373(6)	C(8)-C(7)	1.384(5)
C(9)-C(8)	1.368(6)	C(11)-C(8)	1.501(5)
C(10)-C(9)	1.374(5)	S(1)-N(1)	1.704(3)
S(2)-N(1)	1.712(3)	S(3)-N(1)	1.733(3)
O(1)-S(3)	1.398(3)	O(2)-S(3)	1.405(3)
Bindungswinkel ($^{\circ}$)			
N(2)-C(1)-C(2)	178.3(4)	C(3)-C(2)-C(1)	124.6(3)
S(1)-C(2)-C(1)	120.8(3)	S(1)-C(2)-C(3)	114.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	123.7(4)	S(2)-C(3)-C(2)	114.4(3)
S(2)-C(3)-C(4)	121.8(3)	N(3)-C(4)-C(3)	178.4(5)
C(10)-C(5)-C(6)	121.4(4)	S(3)-C(5)-C(6)	118.5(3)
S(3)-C(5)-C(10)	119.9(3)	C(7)-C(6)-C(5)	118.6(4)
C(8)-C(7)-C(6)	121.3(4)	C(9)-C(8)-C(7)	118.4(4)
C(11)-C(8)-C(7)	120.3(4)	C(11)-C(8)-C(9)	121.3(4)
C(10)-C(9)-C(8)	121.5(4)	C(9)-C(10)-C(5)	118.8(4)
S(2)-N(1)-S(1)	109.6(2)	S(3)-N(1)-S(1)	115.6(2)
S(3)-N(1)-S(2)	115.9(2)	N(1)-S(1)-C(2)	92.9(2)
N(1)-S(2)-C(3)	93.2(2)	N(1)-S(3)-C(5)	106.2(2)
O(1)-S(3)-C(5)	110.5(2)	O(1)-S(3)-N(1)	102.5(2)
O(2)-S(3)-C(5)	110.2(2)	O(2)-S(3)-N(1)	104.4(2)
O(2)-S(3)-O(1)	121.5(2)		

CAS-Registry-Nummern

3a: 473-34-7 / **3b**: 473-29-0 / **6**: 16256-94-3 / **7a**: 117828-79-2 / **7b**: 117828-80-5 / **8**: 1199-03-7 / **10a**: 117828-81-6 / **10b**: 117828-82-7

- G. Wolmershäuser, M. Schnauber, T. Wilhelm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 573.
- G. Wolmershäuser, M. Schnauber, T. Wilhelm, L. H. Sutcliffe, *Synth. Met.* **14** (1986) 239.
- K. A. Williams, M. J. Nowak, E. Dormann, F. Wudl, *Synth. Met.* **14** (1986) 233.
- E. Dormann, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2594.
- G. K. MacLean, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, D. Bethell, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 807.
- A. J. Banister, R. G. Hey, G. K. MacLean, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1679.
- J. L. Morris, C. W. Rees, *Chem. Soc. Rev.* **15** (1986) 1.
- S. R. Harrison, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80** (1984) 669.
- C. H. Chen, B. A. Donatelli, *J. Heterocycl. Chem.* **16** (1979) 183.
- R. Stroh in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 808, Thieme, Stuttgart 1962.
- G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **90** (1957) 438.
- H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4746.
- M. Schnauber, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1986.
- G. L'abbé, A. Van Asch, J. P. Declercq, G. Germain, M. Van Meersche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87** (1978) 285.
- R. Stroh in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 764 und 796, Thieme, Stuttgart 1962.
- G. M. Sheldrick, SHELX-76- und SHELXS-86-Programm, Universität Göttingen, 1976 und 1986.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **6a** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53433, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- E. Keller, SCHAKAL-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, 1980.

[246/88]