

1,3,2-Dithiazol-2-yl-Radikale aus *N*-substituierten 1,3,2-Dithiazolen

Gotthelf Wolmershäuser* und Gregor Kraft

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

Eingegangen am 9. Oktober 1989

Key Words: 1,3,2-Dithiazol-2-yl radicals / Sulfur-nitrogen compounds / Radicals

1,3,2-Dithiazol-2-yl Radicals from *N*-Substituted 1,3,2-Dithiazoles

Thermolysis of *N*-substituted 1,3,2-dithiazoles **1**, **2** as well as their reactions with bases affords the corresponding 1,3,2-di-

thiazol-2-yl radicals **3**, **4**. Radical **3** has been characterized by X-ray structure analysis.

Kürzlich haben wir über ein neues Syntheseverfahren für *N*-substituierte 1,3,2-Dithiazole **1**, **2** berichtet¹⁾. In der vorliegenden Arbeit wird nun – ausgehend von diesen Verbindungen – die Darstellung der entsprechenden *N*-unsubstituierten radikalischen und kationischen Spezies beschrieben.

Aus den EI-Massenspektren²⁾ *N*-substituierter Dithiazole geht hervor, daß diese unter thermischen Reaktionsbedingungen sehr leicht an der offenbar labilen N–R-Bindung spaltbar sein sollten. Dies zeigt sich zum einen in der geringen oder sogar verschwindenden Intensität der Molekülpeaks und zum anderen in den intensiven Signalen für die entsprechenden 1,3,2-Dithiazolylium-Kationen. Die an **1a** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse¹⁾ bestätigt dieses Ergebnis: Die „Sollbruchstelle“ des Moleküls, also die N–S-Bindung zwischen dem Dithiazolring und dem *p*-Tolylsulfonylrest, weist einen Bindungsabstand von 1.733(3) Å auf. Dieser Wert liegt an der Obergrenze des S–N-Einfachbindungsbereichs; die Bindung sollte daher sowohl auf thermischem als auch auf chemischem Weg einfach und vor allem gezielt zu spalten sein.

Ergebnisse und Diskussion

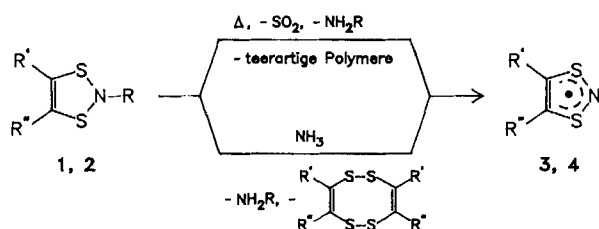
Bei der Thermolyse von **1a** wird die Bindung zwischen dem heterocyclischen N- und dem S-Atom der Sulfonylgruppe homolytisch gespalten. Die Thermolyse wird zweckmäßig in einer Apparatur durchgeführt, wie sie in ähnlicher Form auch für die Darstellung von S₂N₂ eingesetzt wird³⁾. Bei dieser Reaktion werden neben dem Radikal **3** SO₂, etwas *p*-Toluolsulfonamid sowie teerartige Polymere gebildet. Bei Belichtung mit einer 150-W-Hg-Hochdrucklampe in einer Pyrexapparatur wird keine Reaktion beobachtet.

Die Reaktion von **1a** mit Chlor oder Sulfurylchlorid führt nicht unter Abspaltung von *p*-Toluolsulfonylchlorid zu 4,5-Dicyan-1,3,2-dithiazolyliumchlorid (**9a**). In dem entstehenden Produktgemisch läßt sich vielmehr das oxidative Ringöffnungsprodukt 3,4-Dichlor-5-cyanisothiazol⁴⁾ nachweisen.

Obwohl auch **4** aufgrund der massenspektrometrischen Ergebnisse thermolytisch zugänglich sein sollte, gelang seine Darstellung im präparativen Maßstab nicht. Die Ursachen liegen vermutlich in den im Vergleich zu **1a**, **b** höheren Molmassen von **2a**, **b**. Bei den somit erforderlichen höheren Verdampfungstemperaturen tritt daher weitgehende Zersetzung ein. Hier bietet sich deshalb die chemische Abspaltung des Substituenten an.

Eine gängige Methode zur Abspaltung des *p*-Tolylsulfonylrestes ist die Reaktion mit Basen⁵⁾. Mit Natriumphenolat oder -methanolat reagieren jedoch z. B. **1a**, **b** unübersichtlich und unspezifisch zu einem Produktgemisch ungeklärter Zusammensetzung. Auch die Umsetzung mit Stickstoffbasen wie NaN(SiMe₃)₂, C₄H₉NH₂, (C₂H₅)₂NH oder Et₃Pr₂N führt zu ähnlichen Resultaten.

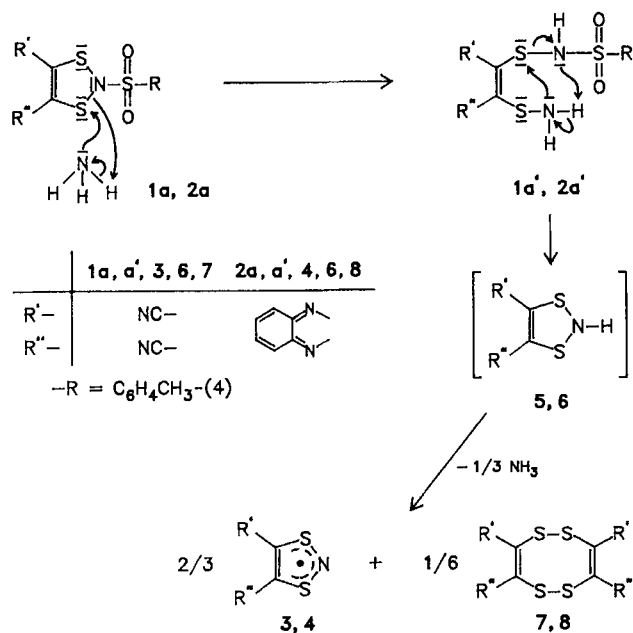
Die Reaktion von **1a**, **b** und **2a**, **b** mit Ammoniak verläuft dagegen übersichtlicher. Leitet man NH₃ in eine Lösung von z. B. **1a** in Toluol ein, so entsteht neben *p*-Toluolsulfonamid, ESR-spektroskopisch nachweisbar, Radikal **3**. Bei Verwendung von ¹⁵N-Ammoniak entsteht als radikalische Spezies ausschließlich das [¹⁵N]-1,3,2-Dithiazol-2-yl-Radikal. Analoges gilt auch für die Umsetzung von **2a** mit ¹⁵NH₃. Der Angriff der Base erfolgt also nicht am S-Atom der *p*-Tolylsulfonylgruppe unter Spaltung der N–SO₂-Bindung, sondern an einem heterocyclischen S-Atom. Dies führt zu einer



	1a, 3	1b, 3	1c, 3
–R	–SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ –(4)	–SO ₂ C ₆ H ₅	–CO ₂ C ₂ H ₅
R'–	NC–	NC–	NC–
R''–	NC–	NC–	NC–

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

Ringöffnung unter Ausbildung der Zwischenstufe **1a'**, **2a'**. Im nächsten Reaktionsschritt wird dann der *p*-Tolylsulfonylrest unter formaler Bildung von **5**, **6** nucleophil verdrängt.



Verbindungen des Typs **5**, **6** sind unseres Wissens bislang noch nicht beobachtet worden⁶⁾. Sie sind vermutlich instabil und führen in einem Redox-Prozeß zu den Radikalen **3**, **4**. Für die Bildung des als Reduktionsprodukt formulierten Tetrathiocins **8** spricht sowohl die Elementaranalyse als auch die gefundene Fragmentierung im Massenspektrum. Auch bei der Umsetzung von 1,2-Bis(sulfonylchloriden) mit Ammoniak entsteht nicht der formal zu erwartende 1,3,2-Dithiazol-Grundkörper, sondern das entsprechende 1,3,2-Dithiazol-2-yl. Damit wird auch verständlich, daß bei der Umsetzung von **1a**, **2a** mit anderen Basen als Ammoniak über eine zu **1a'**, **2a'** analoge Zwischenstufe eine Vielzahl von Reaktionsprodukten entsteht.

Frisch hergestelltes **3** löst sich sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln gut, und zwar in Dichlormethan und Heptan mit dunkelblauer, in Acetonitril hingegen mit gelber Farbe. Diese Lösungen sind nicht sehr stabil; innerhalb einiger Stunden tritt bereits merkliche Zersetzung ein. Ist die Substanz ein wenig gealtert, fällt die Löslichkeit stark ab. Gealtertes **3** ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

Das dunkelblaue, nahezu geruchslose 1,3,2-Dithiazolo-[4,5-*b*]chinoxalin-2-yl-Radikal (**4**) ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Pentan, Toluol, Dichlormethan, Acetonitril usw. gut löslich. **4** weist jedoch im Vergleich zu anderen 1,3,2-Dithiazol-2-yl-Radikalen eine erstaunliche Stabilität auf. Es kann problemlos an der Luft gehandhabt werden und ist in konzentrierten nicht oxidierenden Säuren, z. B. Eisessig, gut löslich und mehrere Tage haltbar. Gegenüber Basen ist **4** jedoch nicht beständig. Mit Natriummethanolat, Kaliumhydroxid in 2-Propanol oder

flüssigem Ammoniak tritt augenblicklich Zersetzung unter Rotfärbung ein. Aus den blaugrünen Lösungen von **4** scheiden sich beim Abkühlen sehr dünne, blättrige Kristalle ab. Auch die Sublimation im Hochvakuum ergibt lediglich hauchdünne Blättchen.

Von **3** lassen sich durch Hochvakuumsublimation geeignete Kristalle zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse erhalten. Diese Kristalle können kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Sie zersetzen sich jedoch auch unter Schutzgas innerhalb einiger Wochen zu einem schwarzen, zähflüssigen Öl. Bei -78°C dagegen ist **3** monatelang unzersetzt haltbar.

ESR-spektroskopische und kristallstrukturanalytische Untersuchungen

Die ESR-Spektren weisen **3** als ein *N*-zentriertes Radikal aus. Kopplungen mit den N-Atomen der Cyan-Gruppen werden nicht beobachtet. Auch **4** ist ein symmetrisches, *N*-zentriertes Radikal, jedoch treten hier auch Kopplungen mit den N- und den H-Atomen des Chinoxalin-Teils auf (Abb. 1). Die ESR-spektroskopischen Parameter von **3**, **4** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sowohl die *g*-Werte als auch die Kopplungskonstanten liegen im gleichen Bereich wie die entsprechenden Werte in anderen 1,3,2-Dithiazol-2-yl-Radikalen⁸⁾.

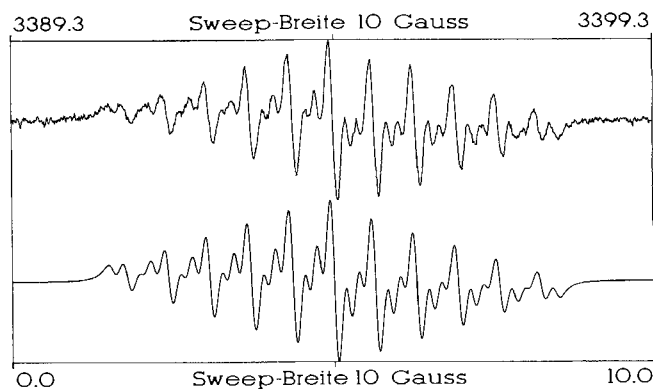


Abb. 1. Tieffeldteil des ESR-Spektrums von **4** (oben: gemessenes, unten: simuliertes⁷⁾ Spektrum)

Tab. 1. ESR-Parameter von **3**, **4**

Verbindung	Muster	a-Parameter [Gauß]	g-Wert
 3	t	^{14}N : 11.297 DMSO, Raumtemp.	2.0064
		^{14}N : 11.36 ^{15}N : 16.04 ^{33}S : 4.38 Toluol, Raumtemp.	2.0062
 4	t von quint von t von t	^{14}N (1) : 10.89 ^{15}N (1) : 15.32 ^{14}N (2) : 1.288 H (1) : 0.645 H (2) : 0.227 Toluol, 203 K	2.0065

Abb. 2. gibt eine Projektion von **3** (Molekül A) auf die Molekülebene, Abb. 3 eine Projektion des Zellinhalts auf (100) wieder. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen thermischen Parameter, Tab. 3 die Bindungsabstände und -winkel.

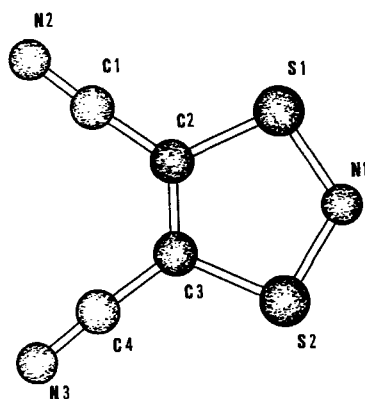


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** (Molekül A) mit Atomnumerierung

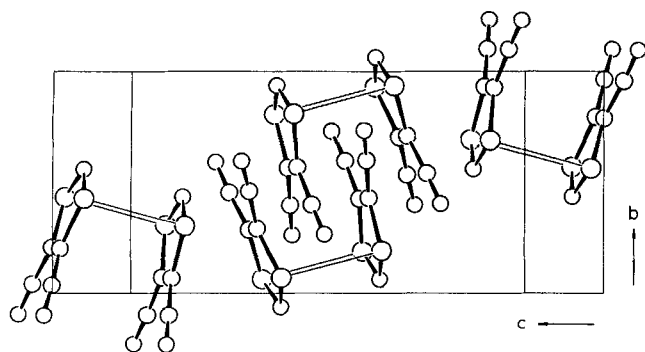


Abb. 3. Projektion des Elementarzelleninhalts von **3** auf die *bc*-Ebene

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

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
S(1)	3265(1)	1932(2)	3571(1)	43(1)
S(2)	1120(1)	1919(2)	3619(1)	45(1)
N(1)	2167(3)	624(7)	3447(3)	47(2)
N(2)	4011(4)	7329(8)	4065(4)	68(3)
N(3)	586(4)	7322(8)	4178(4)	63(3)
C(1)	3434(4)	6025(9)	3929(4)	45(3)
C(2)	2760(4)	4305(9)	3765(4)	37(3)
C(3)	1700(4)	4290(8)	3792(4)	36(3)
C(4)	1103(4)	6009(9)	4008(4)	43(3)
S(01)	3762(1)	702(2)	5785(1)	44(1)
S(02)	1614(1)	645(2)	5831(1)	46(1)
N(01)	2657(3)	-599(7)	5622(4)	51(3)
N(02)	4485(4)	5987(8)	6751(4)	66(3)
N(03)	1218(4)	5940(8)	6749(4)	58(3)
C(01)	3959(4)	4649(9)	6512(4)	42(3)
C(02)	3297(4)	2941(8)	6211(4)	38(3)
C(03)	2238(4)	2902(9)	6226(4)	39(3)
C(04)	1678(4)	4598(10)	6544(4)	44(3)

In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle vor, die sich in ihrer Geometrie nicht signifikant unterscheiden. Wie erwartet, ist der fünfgliedrige Heterocyclus nicht

völlig planar. Während allerdings bei der *N*-substituierten Verbindung **1a** die Abknickung des Rings [Winkel zwischen den Flächennormalen der Ebenen C(2)–C(3)–S(1)–S(2) und S(1)–S(2)–N(1)] 41.7° beträgt, ist sie bei **3** im Mittel lediglich 4.4° . Aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß die nahezu ebenen Moleküle im Festkörper nicht in parallelen Stapeln angeordnet sind, wie dies z. B. bei TTP⁹ (TTP = 1,3,5-Trithia-2,4,6-triazapentalen-2-yl) beobachtet wird. Die beiden unabhängigen Moleküle stehen nahezu parallel und auf Deckung zueinander und bilden lockere Dimere. Die sich aus dieser Geometrie ergebenden intermolekularen S...S-Abstände betragen 3.14 Å (vgl. S–S-Einfachbindung: 1.89 bis 2.16 Å)¹⁰ und sind mit den entsprechenden Abständen in BDTA¹¹ (3.18 Å) vergleichbar (BDTA = 1,3,2-Benzodithiazol-2-yl). Die S...S-Wechselwirkung ist jedoch signifikant größer als in BBDTA⁺¹² (3.46 und 3.52 Å) (BBDTA = Benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bis[1,3,2]dithiazol-2-yl), in TTP⁹ (3.38 Å) oder innerhalb der TTF-Stapel in TTF-TCNQ¹³ (3.81–3.82 Å). Die Bindungswinkel sowie die Abstände innerhalb des Heterocyclus [$\bar{d}(S-N) = 1.640$ Å, $\bar{d}(C-S) = 1.728$ Å und $\bar{d}(C-C) = 1.368$ Å] entsprechen denen in BDTA¹¹ und in TTP⁹.

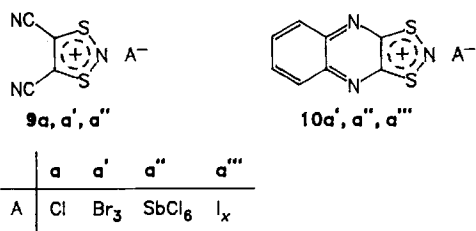
Tab. 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3**

Bindungslängen [Å]			
N(1)–S(1)	1.635(4)	C(2)–S(1)	1.728(5)
S(01)–S(1)	3.142(2)	N(1)–S(2)	1.646(4)
C(3)–S(2)	1.725(5)	S(02)–S(2)	3.147(2)
C(1)–N(2)	1.127(7)	C(4)–N(3)	1.139(7)
C(2)–C(1)	1.417(7)	C(3)–C(2)	1.370(6)
C(4)–C(3)	1.427(8)	N(01)–S(01)	1.638(4)
C(02)–S(01)	1.732(5)	N(01)–S(02)	1.641(4)
C(03)–S(02)	1.727(6)	C(01)–N(02)	1.122(7)
C(04)–N(03)	1.127(7)	C(02)–C(01)	1.424(7)
C(03)–C(02)	1.366(7)	C(04)–C(03)	1.438(8)
Bindungswinkel [°]			
C(2)–S(1)–N(1)	98.5(2)	C(3)–S(2)–N(1)	98.2(2)
S(2)–N(1)–S(1)	115.3(3)	C(2)–C(1)–N(2)	176.6(6)
C(1)–C(2)–S(1)	120.5(4)	C(3)–C(2)–S(1)	113.7(4)
C(3)–C(2)–C(1)	125.7(5)	C(2)–C(3)–S(2)	114.2(4)
C(4)–C(3)–S(2)	120.5(4)	C(4)–C(3)–C(2)	125.2(5)
C(3)–C(4)–N(3)	176.8(6)	C(02)–S(01)–N(01)	98.4(2)
C(03)–S(02)–N(01)	97.8(2)	S(02)–N(01)–S(01)	115.6(3)
C(02)–C(01)–N(02)	179.6(4)	C(01)–C(02)–S(01)	123.0(4)
C(03)–C(02)–S(01)	113.3(4)	C(03)–C(02)–C(01)	123.7(5)
C(02)–C(03)–S(02)	114.7(4)	C(04)–C(03)–S(02)	122.2(4)
C(04)–C(03)–C(02)	123.1(5)	C(03)–C(04)–N(03)	176.8(6)

Das EI-Massenspektrum von **3** ist einfach und gut zu interpretieren. Auffallend ist die leichte Fragmentierung in Dicyanacetylen und in das Dithiazyl-Kation (100%-Peak) – formal die Retroreaktion des von Passmore¹⁴ eingeschlagenen Synthesewegs für 1,3,2-Dithiazolylium-Salze.

Die Oxidation von **3** führt zu den entsprechenden Dithiazolylium-Salzen. Mit Chlor oder Sulfurylchlorid entsteht das hellgelbe Dithiazolyliumchlorid **9a** und mit Brom das orangefarbene Tribromid **9a'**. Mit Antimonpentachlorid bildet sich in anloger Weise das hellbraune Hexachloroantimonat **9a''**. Iod hingegen reagiert mit **3** nicht.

Alle diese Salze sind in polaren Solvenzien wie Acetonitril, Wasser oder DMSO löslich; sie zersetzen sich allerdings in



Lösung über die Stufe des Radikals **3**. Besonders deutlich tritt dies bei **9a** in DMSO auf. In der tiefroten Lösung kann das Radikal **3** in sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Verbindung **9a** – **a''** sind in Substanz recht stabil und bei Raumtemperatur unter Schutzgas längere Zeit unzersetzt lagerfähig. **4** verhält sich gegenüber Brom und Antimonpentachlorid ähnlich wie **3** und bildet die in polaren Lösungsmitteln löslichen kationischen Spezies **10a, a''**. Das braune Tribromid **10a'** ist auch in Toluol löslich, aus dem es umkristallisiert werden kann. **10a'** ist kurzzeitig an der Luft handhabbar und kann aus Acetonitril umkristallisiert werden. Bei der Umsetzung von **4** mit Chlor tritt Zersetzung unter Bildung eines gelben bis rötlichen Öls ein. Bei Zugabe von Iod zu einer Lösung von **4** in Toluol bzw. Tetrachlormethan und auch bei der Umsetzung von **4** mit Ioddampf im Vakuum entstehen lösliche, leitfähige Charge-Transfer-Komplexe **10a'''** in gebrochener Stöchiometrie. Die Lösungen von **10a', a''** weisen einen erheblichen Anteil an freiem Radikal **4** auf. Erwartungsgemäß werden die 1,3,2-Dithiazolylium-Salze **10a', a''** von Reduktionsmitteln wie Natriumdithionit wieder zum Radikal **4** reduziert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Perkin-Elmer-Analyser 240. – IR: Perkin-Elmer 297. – UV-VIS: Perkin-Elmer Lambda 15 bzw. LBK Ultraspec 4050. – Massenspektren: Varian MAT 311, EI bei 70 eV, Quelltemp. ca. 20°C. – ESR: Bruker ESP 300 mit einer Mikrowellenbrücke ERO43 MRD und einer Temperiereinheit B-ST 100/700 sowie B-RN₂ unter Verwendung einer Rechteckcavity TE 102. Die *g*-Werte wurden durch Vergleich mit Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) als externem, polykristallinen Standard ermittelt. Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung der Vorzeichen in Gauß angegeben. – 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.

4,5-Dicyan-1,3,2-dithiazol-2-yl (3): 1.10 g (3.56 mmol) **1a** werden bei 80°C Badtemp. und 200°C (Heizbandage) im Öldiffusionspumpen-Vak. ($\approx 10^{-5}$ mbar) 18 d thermolysiert. Die Apparatur besteht aus einem Rundkolben mit aufgesetztem senkrechtem Glasrohr mit Heizung, welches locker mit Glaswolle gefüllt ist. Es schließen sich zwei Kühlfallen (–30 und –178°C) und eine Vakuumpumpe an. **3** wird in der ersten Kühlfalle aufgefangen und durch Sublimation i. Vak. bei Raumtemp. gereinigt. Ausb. 0.41 g (75%) kleine, dunkelblaue bis schwarze Nadeln mit Zers.-P. 74°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2220 \text{ cm}^{-1}$, 1190, 1180, 1020, 955, 675. – MS (ca. 70 eV): *m/z* (%) = 154 (34.5), 140 (1.1), 102 (0.5), 82 (11.7), 78 (100), 70 (18.8) 46 (13.8). –

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 235 nm (4.204), 265 (3.954, sh), 300 (3.477, sh), > 900 (br).

C₄N₃S₂ (154.2) Ber. C 31.16 H 0 N 27.25
Gef. C 31.4 H 0.25 N 27.3

4,5-Dicyan-1,3,2-dithiazolylium-chlorid (9a): In eine Lösung von 0.20 g (1.30 mmol) **3** in 100 ml Dichlormethan wird 2 min lang Chlor geleitet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 20 ml Tetrachlormethan gewaschen i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 0.24 g (100%) hellgelbes Pulver, Zers.-P. 134–137°C. – IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1410 \text{ cm}^{-1}$, 1235, 1225, 1035, 965, 890, 760, 755. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 231 nm (3.903), 348 (3.778).

C₄ClN₃S₂ (189.6) Ber. C 25.33 H 0 N 22.16
Gef. C 25.0 H 0.24 N 22.4

4,5-Dicyan-1,3,2-dithiazolylium-tribromid (9a'): Zu einer Lösung von 0.20 g (1.30 mmol) **3** in 100 ml Dichlormethan werden 2 ml Brom gegeben. Der sofort gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit 20 ml Tetrachlormethan gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 0.51 g (100%) orangefarbenes Pulver, Zers.-P. 98°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2230 \text{ cm}^{-1}$, 1450, 1440, 1230, 1220, 1040, 975, 950, 890, 755, 735.

C₄Br₃N₃S₂ (393.9) Ber. C 12.20 H 0 N 10.67
Gef. C 12.6 H 0.27 N 11.3

4,5-Dicyan-1,3,2-dithiazolylium-hexachloroantimonat (9a''): Zu einer Lösung von 0.20 g (1.30 mmol) **3** in Dichlormethan wird so lange eine 0.25 M SbCl₅-Lösung gegeben, bis ESR-spektroskopisch kein **3** mehr nachgewiesen werden kann. Der hellbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit je 20 ml Dichlormethan und Tetrachlormethan gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 0.58 g (97%) hellbraunes Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2240 \text{ cm}^{-1}$, 1445, 1225, 890, 760, 750.

C₄Cl₆N₃S₂Sb (488.65) Ber. C 9.83 H 0 N 8.60
Gef. C 10.7 H 0 N 9.1

1,3,2-Dithiazolo[4,5-*b*]chinoxalin-2-yl (4): In eine Suspension von 5.38 g (15.49 mmol) **2b** in 200 ml Dichlormethan wird 5 min lang trockenes Ammoniakgas geleitet. Die tiefblaue Reaktionslösung wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wird der Rückstand fünfmal mit je 30 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Petrolether (35–75°C) aufgenommen. Nach Filtrieren wird bei –78°C kristallisiert. Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether (35–75°C) (1:10) ergibt leicht verunreinigtes **4**, das durch erneute Umkristallisation aus Diethylether analysenrein erhalten wird. Ausb. 1.67 g (52%) tief dunkelblaues, mikrokristallines Pulver mit einem Zers.-P. von 132°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 1540, 1475, 1260, 1165, 1130, 1105, 1010, 950, 885, 780, 755, 695, 595, 585, 530, 490, 475, 410. – MS (ca. 70 eV): *m/z* (%) = 206 (100), 161 (9.2), 160 (70.9), 102 (40.1), 78 (12.7), 76 (11.7), 75 (19.9), 70 (9.5), 64 (6.5), 63 (6), 51 (13), 46 (67.5), 39 (4.3). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 717 nm (3.699), 684 (3.613), 650 (3.954), 359 (3.813), 351 (3.690), 253 (3.996), 235 (4.591).

C₈H₄N₃S₂ (206.3) Ber. C 46.59 H 1.95 N 20.37
Gef. C 46.7 H 2.08 N 20.1

1,3,2-Dithiazolo[4,5-*b*]chinoxalin-2-ium-tribromid (10a'): Zu einer Lösung von 0.3 g (1.46 mmol) **4** werden 0.2 ml Brom gegeben. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Toluol bei –78°C umkristallisiert. Ausb. 0.37 g (57%) hellbraune Kriställchen mit Zers.-P. 197°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3120 \text{ cm}^{-1}$, 1685, 1550, 1530, 1510, 1400, 1245, 1160, 1000, 970, 885, 760, 740, 590.

C₈H₄Br₃N₃S₂ (446.0) Ber. C 21.55 H 0.90 N 9.42
Gef. C 21.6 H 1.34 N 9.4

*1,3,2-Dithiazolo[4,5-*b*]chinoxalin-2-ium-hexachloroantimonat (10a'')*: Eine Lösung von 0.29 g (1.41 mmol) **4** in Tetrachlormethan wird mit überschüssigem Antimonpentachlorid versetzt und gut durchmischt. Der nach kurzer Zeit ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Tetrachlormethan gewaschen. Ausb. 0.76 g (100%) rotes Pulver. Zer.-P. 186–191°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$, 1610, 1530, 1460, 1400, 765, 740. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 685 nm (3.146), 376 (3.973), 244 (4.447).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6\text{N}_3\text{S}_2\text{Sb}$ (540.7) Ber. C 17.77 H 0.75 N 7.77
Gef. C 17.1 H 0.87 N 7.4

*1,3,2-Dithiazolo[4,5-*b*]chinoxalin-2-yl-Iod-Komplex (10a''')* (Beispiel): Die eine Seite einer zweiseitigen Apparatur wird mit 0.10 g (0.48 mmol) **4**, die andere mit 1 g Iod beschickt. Die Apparatur wird kurz evakuiert und 12 h stehengelassen. Nach Entfernen des Kolbens mit Iod wird erneut für kurze Zeit evakuiert. Ausb. 0.24 g (100%) schwarzes Pulver. $\sigma_{\text{RT}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{I}_2\text{N}_3\text{S}_2$ (498.1) Ber. C 19.29 H 0.81 N 8.44
Gef. C 19.2 H 0.87 N 8.0

*Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_4\text{N}_3\text{S}_2$ (**3**):* Dunkelblauer Kristall ($0.4 \times 0.3 \times 0.15 \text{ mm}$), monoklin $P2_1/n$, $a = 12.861(1)$, $b = 6.5661(1)$, $c = 13.938(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.42(1)^\circ$, $V = 1157.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\mu = 72.2 \text{ cm}^{-1}$, $d_c = 1.77 \text{ Mgm}^{-3}$, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Cu- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Θ -1/3 Θ -Scans, $3^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$, 1693 unabhängige Reflexe, davon 1130 mit $I \geq 2\sigma(I)$. Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-86)¹⁵⁾ und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76)¹⁵⁾. Alle Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (SHELX-76)¹⁵⁾. Es wurde eine isotrope Extinktionskorrektur durchgeführt. Restelektronendichte 0.35 e/\AA^3 , max. Shift/esd = 0.03, $R = 0.042$, $R_w = 0.045$ ¹⁶⁾. Die graphische Darstellung des Moleküls erfolgte mit dem Programm SCHAKAL¹⁷⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 117828-80-5 / **2b**: 117828-81-6 / **3**: 124583-89-7 / **4**: 124583-90-0 / **9a**: 124583-91-1 / **9a'**: 124583-93-3 / **9a''**: 124583-94-4 / **10a'**: 124583-96-6 / **10a''**: 124583-97-7 / **10a'''**: 124583-98-8

- 1) G. Wolmershäuser, G. Kraft, *Chem. Ber.* **122** (1989) 385.
- 2) C. H. Chen, B. A. Donatelli, *J. Heterocycl. Chem.* **16** (1979) 183.
- 3) z. B. C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6358; M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.* **79** (1979) 1.
- 4) Pennsalt Chemicals Corp. (E. A. Mailey, Inv.), US Pat. 3, 341, 547 (12. September 1967) [*Chem. Abstr.* **68** (1968) 114596h].
- 5) S. Pawlenko in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. *E11*, S. 1093ff, Thieme Stuttgart 1985.
- 6) Gut bekannt sind hingegen cyclische Imide von 1,2-Disulfonsäuren, z. B. A. W. Wagner, R. Banholzer, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1177, und darin zitierte Literatur.
- 7) G. Kraft, *Basic-Programm zur Simulation isotroper ESR-Spektren* (ATARI ST), Univ. Kaiserslautern, 1989.
- 8) K. F. Preston, J. P. B. Sandall, L. H. Sutcliffe, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 755.
- 9) G. Wolmershäuser, R. Johann, *Angew. Chem.* **121** (1989) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 920.
- 10) *International Tables for X-ray Crystallography* (C. H. MacGillavry, G. D. Rieck, Hrsg.), 2. Aufl., Bd. III, S. 272, Kynoch Press, Birmingham 1968.
- 11) E. G. Awere, N. Burford, C. Mailer, J. Passmore, J. Schriver, P. S. White, A. J. Banister, H. Oberhammer, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 66.
- 12) G. Wolmershäuser, G. Wortmann, M. Schnauber, *J. Chem. Research (S)*, **1988**, 358.
- 13) T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 763.
- 14) G. K. MacLean, J. Passmore, M. N. S. Rao, M. J. Schriver, P. S. White, D. Bethell, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1405.
- 15) G. M. Sheldrick, SHELX-76 und SHELXS-86-Programm, Universität Göttingen, 1976 und 1986.
- 16) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **3** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54276, der Autorennamen und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- 17) E. Keller, *SCHAKAL – Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Universität Freiburg, 1980.

[325/89]