

Thioderivate der Quadratsäure
Die Strukturen von 3,4-Dipyrrolidino-3-cyclobuten-1,2-
dithion und 2,4-Dipyrrolidino-3-thioxocyclobutenylium-1-
thiolat

Rainer Mattes*, Dirk Altmeyen, Günter Johann, Maria Schulte-Coerne
und Harald Weber

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Münster, D-4400 Münster,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 3. April 1981. Angenommen 11. Juni 1981)

Thioderivatives of Squaric Acid. The Structures of 3,4-Dipyrrolidino-3-cyclobu-
tene-1,2-dithione and 2,4-Dipyrrolidino-3-thioxo-cyclobutenylium-1-thiolate

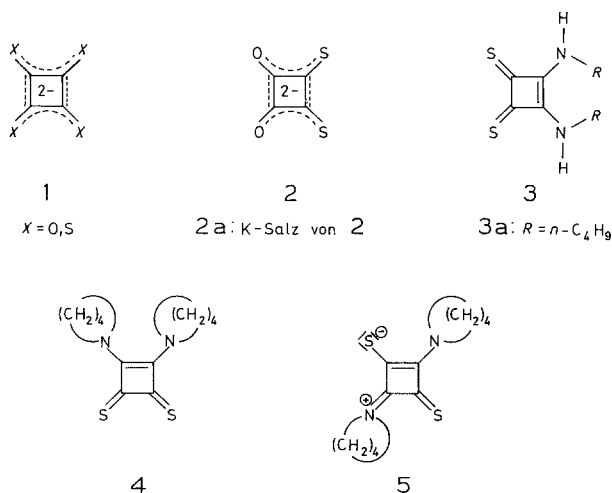
The structures of the title compounds **4** and **5** have been determined by single crystal X-ray methods. Both molecules contain the approximately planar $C_4N_2S_2$ group with 10 π -electrons which are mainly delocalized. The mean C—C bond distances in the four membered ring system are 146.1 (4) for **4** and 143.8 (7) pm for **5**, with small individual variations either. In both molecules the C—S and C—N bond distances are 165 and 132 pm, respectively. **4** has a crystallographic two fold axes, **5** an inversion center. The packing mode of both molecules is very similar.

(Keywords: Crystal structure; Dithiosquaric acid)

Einleitung

Gemischte, schwefelhaltige „Pseudooxokohlenstoffe“ stellen eine, in jüngster Zeit aus mehreren Gründen vielbearbeitete Verbindungsklasse dar^{1,2}. 1,2- und 1,3-Dithioquadratsäurebisamide erwiesen sich hierbei als günstige Ausgangsstoffe³ für die Synthese voll oder partiell schwefelsubstituierter Quadratdianionen $[C_4O_{4-x}S_x]^{2-}$ (**1**). Bei der Darstellung von Kalium-1,2-Dithioquadrat (**2 a**) über 3,4-Bis(*N*-butylamino)-3-cyclobuten-1,2-dithion (**3 a**) beobachteten wir im IR-Spektrum von **3 a** zwei sehr intensive Banden bei 1720 bzw. 1600 cm^{-1} . Sie müssen, da sie bei H/D-Substitution an den N-Atomen nicht ver-

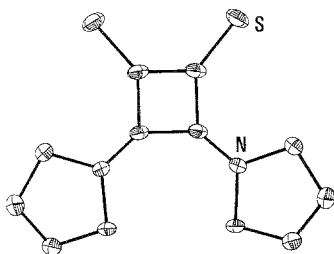
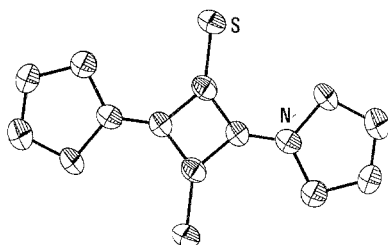
schwinden, Schwingungen des S—C—N-Gerüsts zugeordnet werden. Wegen einer Fehlordnung brachte eine Kristallstrukturanalyse von **3a** keine weiteren Aufschlüsse über die offensichtlich ungewöhnlichen Struktur- und Bindungsverhältnisse. Dagegen konnte von dem analogen tertiären Amid **4** die Struktur aufgeklärt werden, ebenso von der dazu isomeren Verbindung **5**, Derivaten der 1,2- bzw. 1,3-Dithioquadratsäure. Wir berichten hier über das Ergebnis dieser strukturellen Arbeiten, an anderer Stelle über komplexchemische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an 1,2- und 1,3-Quadratsäurebisamiden und ihren Dithio-analogen sowie über Normalkoordinatenanalysen an einigen Dianionen schwefelsubstituierter Quadratsäuren⁴.



Ergebnisse und Diskussion

4 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbcn = D_{2h}^{14}$ mit $a = 1843,6$ (9), $b = 876,2$ (4) und $c = 737,6$ (5) pm. Mit vier Molekülen pro Elementarzelle beträgt das Molvolumen $179,3 \text{ cm}^3$. **5** kristallisiert in derselben Raumgruppe $Pbcn$ mit den sehr ähnlichen Gitterkonstanten: $a = 1897,4$ (9), $b = 880,1$ (5) und $c = 739,8$ (6) pm. Das Molvolumen ist nur wenig größer und beträgt bei $Z = 4$ $185,9 \text{ cm}^3$.

Abb. 1 und 2 enthalten ORTEP-Plots der beiden Moleküle. Alle 8 Gerüstatome von **4** und **5** liegen in sehr guter Näherung in einer Ebene. Die größten Abweichungen betragen $8,2$ (3) pm bei **4** bzw. $0,3$ (4) pm bei **5**. Eine genauere Analyse bei **4** zeigt, daß die Ebene durch S, C1, C1' und S' gegenüber der Ebene durch N, C2, C2' und N' um $4,7^\circ$ verdreht ist. Auch die weiteren Molekülparameter weisen auf die weitgehende

Abb. 1. ORTEP-Plot von 3,4-Dipyrrolidino-3-cyclobuten-1,2-dithion (**4**)Abb. 2. ORTEP-Plot von 2,4-Dipyrrolidino-3-thioxocyclobutenylium-1-thiolat (**5**)

Delokalisierung der π -Elektronendichte des 10π -Systems über diese 8 Zentren hin. Signifikante Unterschiede zwischen **4** und **5** in den Bindungsparametern bestehen offensichtlich nicht. So schwanken die Bindungsabstände im Vierring bei beiden Verbindungen jeweils nur wenig. Bei **4** beträgt der Mittelwert $146,1(4)$ pm, die Einzelwerte liegen innerhalb des Dreifachen der Standardabweichung; dasselbe gilt auch für **5** bei einem mittleren C—C-Bindungsabstand von $143,8(7)$ pm. Damit schließen sich die beiden Dithioquadratsäurebisamide den höher symmetrischen Ionen $C_4S_4^{2-}$ (Lit.⁵) und $C_4O_4^{2-}$ (Lit.⁶) an, bei denen die Mittelwerte der C—C-Abstände $145,7(8)$ pm bzw. $144,8(6)$ pm betragen, bei etwas größeren individuellen Schwankungsbreiten der Einzelwerte im Vergleich zu **4** und **5**.

Die C—S-Bindungslängen sind in **4** [$164,5(3)$ pm] und **5** [$165,1(7)$ pm] praktisch gleich lang und wenig kürzer als im $C_4S_4^{2-}$ [$166,3(8)$ pm], wo die Schwefelatome an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind⁵. Sie entsprechen damit genau dem im Kaliumdithioformiat $KHCS_2$ gefundenen Wert⁷ von $164,3(5)$ pm und somit der erwarteten Bindungsordnung 1,5. Auch die C—N-Bindungslängen $131,3(4)$ pm in **4** und $132,9(9)$ pm in **5** zeigen diesen Bindungsgrad an.

Tabelle 1. Bindungsabstände (in pm) in **4** und **5**

4:	C1—C1'	145,2 (5)	N—C3	149,2 (5)
	C1—C2	146,0 (5)	N—C6	148,4 (4)
	C2—C2'	147,3 (5)	C3—C4	151,1 (5)
	C1—S	164,5 (3)	C4—C5	152,2 (6)
	C2—N	131,3 (4)	C5—C6	152,9 (5)
5:	C1—C2	142,3 (9)	N—C6	147,4 (9)
	C1—C2'	145,3 (10)	C3—C4	152,1 (11)
	C1—N	132,9 (9)	C4—C5	150,5 (13)
	C2—S	165,2 (7)	C5—C6	151,1 (12)
	N—C3	146,0 (9)		

Tabelle 2. Atomparameter von **4** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B^*
S	903 (1)	2213 (1)	1480 (1)	2,38 (4)
N	882 (1)	—1836 (3)	1734 (4)	1,1 (1)
C1	363 (2)	818 (4)	2117 (5)	1,7 (1)
C2	374 (2)	—847 (4)	2150 (5)	1,5 (1)
C3	1624 (2)	—1334 (4)	1195 (6)	2,1 (1)
C4	2000 (2)	—2803 (5)	678 (6)	2,4 (2)
C5	1648 (2)	—3983 (4)	1909 (6)	2,1 (1)
C6	848 (2)	—3522 (4)	1917 (6)	1,7 (1)
	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B
H1	317 (2)	405 (5)	220 (6)	2,9 (9)
H2	157 (2)	69 (5)	522 (7)	4,2 (11)
H3	191 (2)	298 (4)	436 (6)	2,2 (8)
H4	247 (2)	225 (4)	91 (5)	2,4 (8)
H5	317 (2)	105 (4)	321 (5)	2,0 (8)
H6	330 (2)	—5 (5)	142 (6)	3,1 (9)
H7	439 (2)	121 (4)	300 (5)	1,7 (7)
H8	441 (2)	112 (4)	80 (5)	1,3 (7)

$$B^* = (B_{11} \cdot B_{22} \cdot B_{33})^{1/3}.$$

Sehr ähnliche Bindungsabstände fanden wir auch in Dithiocarbazin-säureestern, wo durchaus vergleichbare Bindungsverhältnisse herrschen^{8,9}. Der kürzere C—N-Bindungsabstand in **4** steht eventuell in Beziehung zum relativ langen Bindungsabstand der angrenzenden C—C-Bindung C2—C2'. Die C—N-Bindungsabstände sind viel kürzer als in Enaminen, wo Werte zwischen 138 und 142 pm beobachtet werden¹⁰.

Tabelle 3. Atomparameter von **5** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B^*
S	4124 (1)	— 2357 (2)	542 (3)	4,67 (8)
N	4078 (3)	1695 (5)	486 (9)	3,7 (3)
C1	4599 (4)	712 (7)	208 (10)	3,4 (3)
C2	4658 (4)	— 900 (7)	213 (9)	3,1 (3)
C3	4140 (4)	3344 (8)	348 (14)	4,5 (4)
C4	3375 (4)	3853 (9)	248 (16)	5,5 (5)
C5	2978 (4)	2675 (11)	1312 (17)	6,0 (6)
C6	3345 (4)	1211 (9)	812 (13)	4,4 (4)
	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B
H1	436 (4)	359 (8)	140 (11)	7
H2	452 (4)	391 (7)	— 2 (11)	7
H3	321 (4)	490 (10)	106 (10)	7
H4	347 (4)	475 (10)	108 (10)	7
H5	255 (4)	264 (10)	121 (10)	7
H6	299 (4)	249 (9)	— 20 (11)	7
H7	317 (3)	39 (8)	— 5 (10)	7
H8	334 (3)	23 (9)	179 (10)	7

$$B^* = (B_{11} \cdot B_{22} \cdot B_{33})^{1/3}.$$

In **4** befindet sich das N-Atom noch 4,9 (3) pm oberhalb der Ebene durch die drei Kohlenstoffatome C2, C3 und C6, in **5** ist die Pyramidalität weiter abgeschwächt. Der Abstand zur Ebene beträgt 3,8 (6) pm. Hierzu ist zu bemerken, daß Stickstoff in Pyrrolidinringen allerdings häufig eine abgeschwächte Pyramidalität aufweist¹⁰. Abstände und Winkel innerhalb der Pyrrolidinringe sind normal, die Ringe leicht gewellt, bei **5** wegen der leichten Beweglichkeit senkrecht zur Ringebene teilweise fehlgeordnet (s. u.).

Beide Moleküle liegen auf kristallographischen Symmetrieelementen: **4** auf einer zweizähligen Achse und **5** auf einem Inversionszentrum.

Dies führt zu einer sehr ähnlichen Packung: Die Moleküle liegen in einer „quasi“ C-zentrierten Anordnung mit der Molekülebene nahezu parallel der *ab*-Ebene in *c*-Richtung mit einem Abstand $c/2 \approx 370$ pm so übereinander, daß die unterschiedlichen Substituenten der Vierringe fast ekliptisch übereinander stehen und in *c*-Richtung alternieren.

Experimenteller Teil

3,4-Bis(*N*-butylamino)-3-cyclobuten-1,2-dithion (**3a**), 3,4-Dipyrrolidino-3-cyclobuten-1,2-dithion (**4**) und 2,3-Dipyrrolidino-3-thioxocyclobutenylium-1-

thiolat (**5**) wurden nach Literaturangaben hergestellt^{11,12} und aus Methylchlorid umkristallisiert.

Datensammlung, Lösung der Strukturen

Die Intensitäten von 1308 (**4**) bzw. 1221 (**5**) Reflexen wurden mittels eines Syntex P 2₁-Diffraktometers gemessen (Mo-K α , $\theta/2\theta$ -scan, $2\theta_{\max} = 54^\circ$).

Kristallgrößen **4**: $0,2 \times 0,2 \times 0,9$ mm; **5**: $0,25 \times 0,1 \times 0,07$ mm. Die Lagen der Schwefelatome konnten den Patterson-Synthesen entnommen werden. Die Lokalisierung der C- und N-Atome erfolgte nach den üblichen Methoden. Bei **4** konnten die Positionen aller Wasserstoffatome aus einer Differenz-Fouriersynthese entnommen werden. Nach der Verfeinerung der Lageparameter aller Atome und der anisotropen Temperaturfaktoren der C, N und S-Atome in mehreren Zyklen unter Einbeziehung von 1017 Reflexen mit $F_0 \geq 3,92\sigma(F_0)$ erhielten wir den abschließenden *R*-Wert 0,065 ($R' = 0,075$). Bei **5** erhielten die Kohlenstoffe C (**4**) und C (**5**) des Pyrrolidinrings während den Verfeinerungszyklen hohe anisotrope Temperaturfaktoren in *c*-Richtung. Die Wasserstoffatome waren in Differenz-Fouriersynthese zu erkennen. Sie wurden mit $B = 7,0$ in die Verfeinerung einbezogen. Unter Einschluß von 613 Reflexen mit $F_0 \geq 4 \cdot \sigma(F_0)$ betrug der abschließende *R*-Wert 0,074 ($R' = 0,071$). Tab. 2 und 3 enthalten die Orts- und die isotropen Temperaturparameter der beiden Strukturen.

3a kristallisiert monoklin, ohne systematische Auslöschungen mit $a = 832,4$ (2), $b = 682,0$ (1) und $c = 129,9$ (1) pm, $\beta = 104,2$ (1)°, $Z = 2$. Die Reflexe mit $h + k = 2n + 1$ sind diffus; die meisten Kristalle waren verzwillingt.

Literatur

- ¹ Übersichtsartikel: *Seitz G.*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 804 (1980).
- ² Übersichtsartikel: *Schmidt A. H.*, Synthesis **1980**, 961.
- ³ *Seitz G., Mann K., Schmiedel R., Matusch R.*, Chem. Ber. **112**, 990 (1979).
- ⁴ *Mattes R., Altmeyen D., Johann G., Schulte-Coerne M.*, in Vorbereitung.
- ⁵ *Allmann R., Debaerdemaeker T., Mann K., Matusch R., Schmiedel R., Seitz G.*, Chem. Ber. **109**, 2208 (1976).
- ⁶ *Macintyre W. M., Werkema M. S.*, J. Chem. Phys. **40**, 3563 (1964).
- ⁷ *Engler R., Kiel G., Gattow G.*, Z. anorg. allg. Chem. **404**, 71 (1974).
- ⁸ *Manotti Lanfredini A., Tiripicchio A., Tiripicchio Camellini M., Monaci A., Tarli F.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 417.
- ⁹ *Mattes R., Weber H., Scholten K.*, Chem. Ber. **113**, 1981 (1980).
- ¹⁰ *Brown K. L., Damm L., Dunitz J. D., Eschenmoser A., Hobi R., Kratky Ch.*, Helv. Chim. Acta **61**, 3108 (1978).
- ¹¹ *Seitz G., Morck H., Mann K., Schmiedel R.*, Chem.-Ztg. **98**, 459 (1974).
- ¹² *Seitz G., Mann K., Schmiedel R.*, Chem.-Ztg. **99**, 332 (1975).