Vergleichende Röntgenstrukturanalysen von Naphthothiadiazinen und isovalenzelektronischen Naphthotriazinen

Röntgenstrukturanalysen von Acenaphthyleno[5,6-cd][1,2,6]-thiadiazin, 2-Methyl-2H-acenaphthyleno[5,6-de]-1,2,3-triazin und Naphtho[1,8-de]thiadiazin

Comparison of Naphthothiadiazines and Isoelectronic Naphthotriazines
by X-Ray Structural Analysis

X-Ray Structural Analyses of Acenaphthyleno[5,6-cd][1,2,6]thiadiazine,
2-Methyl-2H-acenaphthyleno[5,6-de]-1,2,3-triazine and Naphtho[1,8-de]thiadiazine

Alfred Gieren* und Viktor Lamm

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. Strukturforschung I, D-8033 Martinsried

Robert C. Haddon und Martin L. Kaplan

Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey, USA

M. John Perkins und Peter Flowerday

Department of Chemistry, Chelsea College, Manresa Road, London SW 3, U.K.

Z. Naturforsch. **39b**, 975–984 (1984); eingegangen am 27. Dezember 1983

Sulphur Diimides, 1,2,3-Triazines, X-Ray, Bonding Relationships

We have performed an X-ray structural analysis of the sulphur diimide **1** and the isoelectronic triazine **2**. In addition we found two crystal modifications of the sulphur diimide **3**, which is an analogue of the previously characterized **4**, but the modification suitable for X-ray analysis (tetragonal, β) was disordered. From the bond lengths of **1** and **2** results, that in both cases there is only a weak π -interaction between the SN_2 or the N_3R group and the acenaphthylene system. For chalcogen diimides and triazines with a *peri* connection of the XN_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) or N_3R groups, respectively, at the naphthalene system, the bond lengths of the connecting C–N bonds are correlated with the bond lengths within the naphthalene system. The compounds **1** and **2** occupy differing positions at the least squares line resulting from values of five compounds. The higher ordinate and the smaller abscissa for the position of **1** suggests slightly higher bond order for the S–N bonds in **1** in comparison with the N–N bonds in **2**, and bonding relationships, which are not identical in **1** and **2**, as can also be deduced from the bond lengths in question.

Einleitung

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen der Titelverbindungen **1–3** und der bereits publizierten Struktur des 2-Methyl-2H-naphtho[1,8-de]triazins (**4**) [1, 2] wurden einerseits in Fortsetzung unserer systematischen Untersuchungen an Schwefeldiimiden [3–7] ausgeführt, andererseits sollten die Bindungsverhältnisse von Schwefeldiimiden mit isovalenzelektronischen Triazinen verglichen werden.

Experimenteller Teil

Die Verbindung **1** ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$) [8, 9] kristallisiert aus Petrolether in Form von schwarzblauen nadelförmigen Kristallen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit ($Z=4$). Die Kristalldaten sind: $a = 16,327(9)$, $b = 9,099(6)$, $c = 7,541(7)$ Å, $\alpha = 115,23(4)$, $\beta = 104,12(4)$, $\gamma = 102,72(4)^\circ$, $V = 913,3$ Å³, $D_x = 1,529$, $D_m = 1,50$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 2,75$ mm⁻¹. Mit einem lochstreifengesteuerten Einkristalldiffraktometer (Siemens AED 1) wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\theta_{\text{max}} = 70^\circ$, $\theta/2\theta$ -Abtastung) 3456 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 681 als unbeobachtet eingestuft wurden ($I < 2\sigma(I)$). Deren Intensität wurde gleich $2\sigma(I)$ gesetzt ($|F| = 4\sigma(F)$).

Die Verbindung **2** ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3$) [8, 9] kristallisiert aus Benzol in Form von dünnen, rotgefärbten Nadeln ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 8,622(5)$, $b = 8,874(3)$, $c = 7,274(5)$ Å, $\alpha = 113,32(4)$, $\beta = 101,17(4)$, $\gamma = 81,34(4)^\circ$, $V =$

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. habil. A. Gieren.

499,7 Å³, $Z = 2$, $D_x = 1,377$, $D_m = 1,35$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0,64$ mm⁻¹. Vermessen wurden in gleicher Weise wie bei Verbindung **1** 1893 Reflexe, von welchen 449 als unbeobachtet eingestuft wurden.

Die in kristalliner Form schwarze, in Benzol-Lösung tiefblaue Verbindung **3** (C₁₀H₆N₂S) [10, 11] kristallisiert aus Acetonitril in zwei verschiedenen Kristallmodifikationen, nämlich in Form dünner Nadeln (α -Modifikation) und in Form länglicher Plättchen (β -Modifikation).

Wegen der schlechten Kristallqualität wurden bei der α -Modifikation die Gitterkonstanten nur photographisch bestimmt (Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen, Drehachse c , CuK α -Strahlung): $a = 7,96$, $b = 14,76$, $c = 3,82$ Å, $\gamma = 98^\circ$, $V = 444$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1,39$, $D_m = 1,47$ g cm⁻³. Die Laue-Symmetrie ist 2/m. Eindeutig konnte eine zonale Auslöschung der Art $hk0$: $h+k = 2n+1$ festgestellt werden. Eine axiale Auslöschung $00l$: $l = 2n+1$ ist möglich, wurde aber nicht mit Sicherheit bewiesen, da auf der photographischen Aufnahme $l_{\text{max}} = 2$ war. Hieraus können die monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$, $P2/n$ und Pn abgeleitet werden. In den zentrosymmetrischen Raumgruppen kommen auf Grund des Zellinhaltes ($Z=2$) nur spezielle Lagen in Betracht. Eine spezielle Lage auf der zweizähligen Achse in der Raumgruppe $P2/n$ scheidet wegen der kurzen monoklinen Achse aus. Daher kommen in den beiden zentrosymmetrischen Raumgruppen nur Symmetriezentren als spezielle Lagen in Frage. Dies bedeutet eine Fehlordnung analog derjenigen, wie sie in der Raumgruppe $P2_1/c$ bei der Struktur eines Donor-Akzeptor-Komplexes mit Carbazol als Donor gefunden wurde [12]. Ohne Fehlordnung ist eine Packung in der Raumgruppe Pn mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit möglich. Auf Grund der c -Achsenlänge von 3,82 Å können in Analogie zu den Kristallstrukturen von Naphtho[1,8-cd:4,5-c'd']bis-[1,2,6]thiadiazin (**5**) [6], Naphtho[1,8-cd:4,5-c'd']bis-[1,2,6]selenadiazin (**6**) [7] und Verbindung **4** [1] die Moleküle in Stapeln in c -Richtung mit einer leichten Kippung der Molekülebene gegenüber dieser Achse angeordnet sein. Da in einem Massenspektrum neben dem Molpeak auch noch ein Peak bei $m/e = 220$ (M-H+Cl) auftrat und die gemessene Dichte etwas höher war als die berechnete, sind Mischkristalle von **3** mit einer Verunreinigung nicht ausgeschlossen.

Bei der β -Modifikation von **3** erfolgte die Bestimmung der Gitterkonstanten sowie die Vermessung der Reflexintensitäten auf einem Nicolet-R3m-Diffraktometer. Die Gitterkonstanten sind: $a = b = 7,696(7)$, $c = 28,425(24)$ Å; $V = 1683,7$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1,469$, $D_m = 1,49$ g cm⁻³. Mit MoK α -Strahlung ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,31$ mm⁻¹) wurden bis zu einem maximalen θ -Winkel von 25° in der $\theta/2\theta$ -Abtastung 6284

Reflexe einer Halbkugel vermessen, von denen 4233 als unbeobachtet ($I < 2\sigma(I)$) einzustufen waren. Auf Grund der Laue-Gruppe 4/m und der systematischen Auslöschungen $00l$: $l \neq 4n$ kam die tetragonale Raumgruppe $P4_1$ (oder die enantiomorphe $P4_3$) in Frage.

Tab. I. Relative Atomkoordinaten von Verbindung **1** und isotrope Temperaturparameter, für Nichtwasserstoffatome gleich ein Drittel der Spur des anisotropen Bij-Tensors gesetzt.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B(Å ²)
Molekül 1A				
S(1)	0,1207(2)	0,9280(3)	1,0841(4)	5,1(1)
N(1)	0,0177(6)	0,8402(11)	1,0381(12)	5,3(4)
N(2)	0,1657(5)	0,8023(10)	0,9618(12)	4,8(4)
C(1)	0,1130(6)	0,6281(12)	0,8240(13)	4,0(4)
C(2)	0,1501(6)	0,5127(14)	0,7106(15)	4,8(4)
C(3)	0,0985(7)	0,3354(14)	0,5725(15)	5,1(5)
C(4)	0,0081(6)	0,2681(12)	0,5424(13)	4,3(4)
C(5)	-0,1198(6)	0,3001(13)	0,6173(14)	4,4(4)
C(6)	-0,1638(6)	0,4016(16)	0,7232(16)	5,4(5)
C(7)	-0,1177(7)	0,5798(16)	0,8590(16)	5,6(5)
C(8)	-0,0266(6)	0,6642(12)	0,9008(13)	4,4(4)
C(9)	0,0201(5)	0,5621(11)	0,7959(12)	3,7(3)
C(10)	-0,0279(5)	0,3872(11)	0,6588(13)	3,9(4)
C(11)	-0,0652(8)	0,1018(14)	0,4240(16)	4,9(5)
C(12)	-0,1400(8)	0,1203(14)	0,4688(16)	4,9(5)
H(1)	0,213(7)	0,560(13)	0,724(15)	6(2)
H(2)	0,128(7)	0,261(14)	0,498(17)	7(3)
H(3)	-0,229(7)	0,343(13)	0,703(15)	6(2)
H(4)	-0,146(7)	0,650(14)	0,931(17)	7(3)
H(5)	-0,066(7)	-0,006(15)	0,326(17)	7(3)
H(6)	-0,198(8)	0,024(15)	0,408(17)	7(3)
Molekül 1B				
S(21)	0,6155(2)	0,9245(3)	0,4578(5)	5,8(1)
N(21)	0,5119(6)	0,8345(11)	0,3115(13)	6,2(5)
N(22)	0,6630(5)	0,8034(11)	0,5004(12)	4,7(4)
C(21)	0,6115(6)	0,6297(11)	0,4135(13)	3,8(4)
C(22)	0,6505(6)	0,5175(14)	0,4491(14)	4,5(4)
C(23)	0,6003(7)	0,3418(14)	0,3621(15)	5,1(5)
C(24)	0,5086(6)	0,2715(11)	0,2349(13)	4,3(4)
C(25)	0,3772(6)	0,2975(12)	0,0662(13)	4,1(4)
C(26)	0,3311(6)	0,3947(15)	0,0163(15)	4,9(5)
C(27)	0,3762(7)	0,5726(15)	0,0988(15)	5,7(5)
C(28)	0,4683(6)	0,6589(12)	0,2316(13)	4,7(4)
C(29)	0,5175(5)	0,5607(11)	0,2822(12)	3,7(3)
C(30)	0,4703(5)	0,3866(11)	0,1992(12)	3,6(3)
C(31)	0,4350(8)	0,1059(13)	0,1213(16)	5,1(5)
C(32)	0,3577(8)	0,1200(14)	0,0225(16)	4,8(5)
H(21)	0,714(7)	0,570(12)	0,546(15)	5(2)
H(22)	0,627(7)	0,268(14)	0,386(16)	6(3)
H(23)	0,266(7)	0,337(12)	-0,085(15)	5(2)
H(24)	0,345(6)	0,637(12)	0,063(15)	5(2)
H(25)	0,438(7)	-0,001(14)	0,111(16)	6(2)
H(26)	0,301(7)	0,027(14)	-0,052(16)	6(2)

Strukturlösung und Verfeinerung

Die Verbindung **1** wurde mit direkten Methoden gelöst unter Verwendung des Programms PHASDT [13] als Teil einer modifizierten Version [14] des X-RAY-67-Programmsystems [15]. In einer E-Fourier-Synthese konnten alle Nichtwasserstoffatome beider Moleküle der asymmetrischen Einheit aufgefunden werden. Die anschließende Verfeinerung erfolgte nach dem Verfahren der „Kleinsten-Quadrate“ (Programm ORFLS [16]). In einer Differenz-Fourier-Synthese konnten alle H-Atome lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Orts- und Temperaturparameter (H isotrop) konvergierte bei einem R -Wert ($R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$) von 0,059 (volle Matrix, Einheitsgewichte), wobei zuletzt 35 Reflexe mit $\Delta F > 2,5$ ($\Delta F = ||F_o| - |F_c||$) nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen wurden. Die unbeobachteten Reflexe wurden nur dann in die Verfeinerung einbezogen, wenn $|F_c| > |F_o|$ war. Die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturparameter enthält Tab. I.

Für Verbindung **2** ergaben erste Versuche, die Struktur mit direkten Methoden (PHASDT [13]) zu lösen, größere Molekülfragmente, deren Orientierung anhand einer Patterson-Synthese als gesichert erkannt wurde, die jedoch ursprungsverschoben waren. Ausgehend von einem solchen Molekülbruchstück gelang es durch sukzessive Fourier-Synthesen, die korrekte Moleküllage zu finden. Ein Versuch mit MULTAN 78 [17] lieferte bei Durchführung einer E-Wert-Renormalisierung über ein richtig orientiertes Molekülfragment ohne Probleme die korrekte Struktur. Die anschließende Verfeinerung erfolgte analog Verbindung **1** und konvergierte bei $R = 0,052$. In den letzten Zyklen der Verfeinerung wiesen nur noch 16 Reflexe ein $\Delta F > 1$ auf. Alle Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen aufgefunden. Tab. II enthält die Ortskoordinaten und isotropen Temperaturparameter.

Die Struktur der Verbindung **3** (β -Modifikation) wurde mit direkten Methoden mit Hilfe des Programms SHELXTL [18] gelöst, wobei zunächst eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit aufgefunden werden konnte. An der von der Kristallpackung her in Frage kommenden Position des zweiten Moleküls zeigten sich nur wenige, schlecht interpretierbare Elektronendichtemaxima. In abwechselnden Schritten der Strukturverfeinerung sowie der Rechnung von Fourier- bzw. Differenz-

Tab. II. Relative Atomkoordinaten von Verbindung **2** und isotrope Temperaturparameter, für Nichtwasserstoffatome gleich ein Drittel der Spur des Bij-Tensors gesetzt.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B(Å ²)
N(1)	0,5305(2)	0,7684(2)	0,2920(3)	4,6(1)
N(2)	0,3296(2)	0,5958(2)	0,2702(3)	4,8(1)
N(3)	0,3853(2)	0,7340(2)	0,2899(3)	4,6(1)
C(1)	0,4401(3)	0,4653(3)	0,2490(3)	4,2(1)
C(2)	0,4037(3)	0,3092(3)	0,2311(3)	5,2(1)
C(3)	0,5214(3)	0,1805(3)	0,2139(3)	5,3(1)
C(4)	0,6782(3)	0,2001(3)	0,2115(3)	4,8(1)
C(5)	0,8721(3)	0,3666(3)	0,2313(3)	4,9(1)
C(6)	0,9164(3)	0,5191(3)	0,2532(4)	5,4(1)
C(7)	0,8041(3)	0,6521(3)	0,2715(4)	5,1(1)
C(8)	0,6431(2)	0,6398(2)	0,2702(3)	4,1(1)
C(9)	0,5983(2)	0,4859(2)	0,2475(3)	4,0(1)
C(10)	0,7100(3)	0,3579(2)	0,2295(3)	4,3(1)
C(11)	0,8298(3)	0,1069(3)	0,2011(4)	5,8(1)
C(12)	0,9446(3)	0,2061(3)	0,2131(4)	6,0(1)
C(13)	0,2649(3)	0,8745(4)	0,3140(5)	5,8(1)
H(1)	0,294(3)	0,300(3)	0,229(4)	6,5(6)
H(2)	0,495(3)	0,068(3)	0,199(4)	7,1(6)
H(3)	1,029(3)	0,532(3)	0,253(4)	7,4(7)
H(4)	0,837(3)	0,760(3)	0,294(4)	6,7(6)
H(5)	0,855(2)	−0,031(2)	0,182(2)	2,5(3)
H(6)	1,058(3)	0,159(3)	0,206(3)	6,1(6)
H(7)	0,311(4)	0,985(4)	0,423(5)	11,9(11)
H(8)	0,175(3)	0,861(3)	0,384(4)	8,9(8)
H(9)	0,222(4)	0,883(4)	0,193(5)	10,6(10)

Fourier-Synthesen unter Hinzunahme von jeweils neu gefundenen Atomen ließen sich zuletzt zwei mit Ausnahme der H-Atome vollständige Moleküle lokalisieren, deren Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern bei einem R -Wert von 0,11 konvergierte.

Ein Verfeinerungsversuch [19] mit einer bei gleicher Raumgruppenwahl ($P4_1$) in z gespiegelten asymmetrischen Einheit widerlegte eindeutig dieses Modell. Es wurden überdies alle tetragonalen Raumgruppen mit $4/m$ -Lauesymmetrie geprüft, für die eine axiale oder keine systematische Auslöschung charakteristisch ist. Bis auf die Raumgruppe $P\bar{4}$ schieden alle anderen aus, da ihre Symmetrioperationen im Widerspruch zu der in $P4_1$ ($P4_3$) gefundenen und durch die Verfeinerung als gesichert anzusehenden Kristallpackung standen. Ein Verfeinerungsversuch in der Raumgruppe $P\bar{4}$ schied auch diese Raumgruppe aus. Eine Verfeinerung in der bezüglich $P4_1$ ($P4_3$) monoklinen Untergruppe $P2_1$ brachte keine Verbesserung.

Bei der Verfeinerung dieser Struktur wurden alle Atomlagen als C-Atome verfeinert, da sich keine der

drei möglichen Schwefelpositionen im Gerüst der kondensierten Sechsringe eindeutig als Schwefel identifizieren ließ. Die Temperaturparameter für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit sind zunächst ungewöhnlich hoch. Bis auf zwei der möglichen Lagen für den Schwefel in einem Molekül, welche deutlich niedrigere Temperaturparameter von *ca.* 3,4 Å² aufweisen, liegen sie in diesem Molekül bei 11 Å², beim zweiten Molekül bei 18 Å² im Mittel. Nur eine der möglichen Schwefellagen weist hier einen geringeren Temperaturparameter von 8 Å² auf. Hieraus ist auf eine statistische, beim zweiten Molekül besonders ausgeprägte Fehlordnung beider Moleküle zu schließen. Sie läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß das Molekül in seiner Ringstruktur näherungsweise eine dreizählige Drehachse aufweist und die Kristallpackung beim ersten Molekül eine Drehung um 120° bzw. auch um 240° beim zweiten Molekül zuläßt. Hierfür sprechen auch die strukturellchemisch nicht sinnvollen Abstände und Winkel. Überdies könnte die Fehlordnung, besonders beim zweiten, weniger gut verfeinerbaren Molekül der asymmetrischen Einheit, zusätzlich noch durch eine chemische Verunreinigung bedingt sein. In einem Massenspektrum wurde nämlich auch ein Peak bei *m/e*=204 (M+H₂O) gefunden, der einem Hydrolyseprodukt [11] von **3** zugeordnet werden kann. Die aus der Verfeinerung resultierenden Strukturparameter sind in Tab. III angegeben. Eine Diskussion von Bindungsabständen und -winkeln erlauben die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse in diesem Fall nicht*.

Vergleichende Strukturdiskussion des Schwefeldiimids **1** und der Triazine **2** und **4**

Die Moleküle **1** und **2** lassen sich mit geringen Abweichungen und abgesehen von den Wasserstoffatomen der Methylgruppe in **2** als eben bezeichnen. Die Abweichungen der Nichtwasserstoffatome von ihrer besten Ebene sind maximal 0,03 Å.

Entsprechend der chemischen Konstitution besitzen die Moleküle im Kristallverband näherungsweise mm2-Symmetrie, mit einer Spiegelebene in der Ebene der kondensierten Ringsysteme und der zweiten

Tab. III. Relative Atomkoordinaten von Verbindung **3** und isotrope Temperaturparameter, berechnet als ein Drittel der Spur des anisotropen Bij-Tensors.

Atom	x	y	z	B(Å ²)
C(1)	0,5242(22)	0,7608(18)	0,0592(8)	11,5(12)
C(2)	0,4377(11)	0,8241(14)	0,0967(5)	3,7(5)
C(3)	0,5245(20)	0,8338(16)	0,1384(8)	9,3(11)
C(4)	0,6947(31)	0,7682(20)	0,1496(7)	12,7(13)
C(5)	0,8032(24)	0,7694(20)	0,1908(6)	11,3(10)
C(6)	0,9614(11)	0,7009(10)	0,1962(4)	3,1(4)
C(7)	1,0484(20)	0,6286(19)	0,1555(8)	10,7(12)
C(8)	0,9700(25)	0,6238(19)	0,1086(9)	10,2(13)
C(9)	1,0682(23)	0,5609(23)	0,0681(8)	10,6(12)
C(10)	0,9778(28)	0,5621(22)	0,0201(10)	13,3(16)
C(11)	0,8042(32)	0,6212(25)	0,0187(6)	12,6(15)
C(12)	0,7190(25)	0,6988(21)	0,0576(8)	10,8(12)
C(13)	0,7858(21)	0,7046(18)	0,1084(7)	8,7(10)
C(21)	0,704(5)	0,210(4)	0,0675(9)	19(2)
C(22)	0,880(2)	0,109(2)	0,0605(6)	8(1)
C(23)	0,979(5)	0,109(3)	0,0959(12)	18(3)
C(24)	0,983(4)	0,156(3)	0,1404(14)	17(2)
C(25)	1,131(2)	0,121(2)	0,1780(7)	11(1)
C(26)	1,055(2)	0,181(3)	0,2239(9)	14(2)
C(27)	0,872(5)	0,270(3)	0,2457(12)	22(3)
C(28)	0,760(10)	0,304(5)	0,2152(11)	27(6)
C(29)	0,575(6)	0,370(5)	0,2149(31)	20(8)
C(30)	0,470(3)	0,383(3)	0,1732(19)	19(2)
C(31)	0,482(6)	0,335(3)	0,1118(18)	27(4)
C(32)	0,665(5)	0,243(3)	0,1100(17)	20(3)
C(33)	0,790(3)	0,243(2)	0,1613(9)	11(1)

Spiegelebene senkrecht dazu durch die zentrale C–C-Bindung des Naphthalinkerns. Die größten Differenzen bezüglich der molekularen Symmetrie bei den Bindungslängen und -winkeln sind 0,01 Å sowie 1,3° bzw. 0,8°. Die Diskussion dieser Größen bezieht sich deshalb im folgenden auf entsprechend der molekularen Symmetrie gemittelte Werte, bei Verbindung **1** zusätzlich gemittelt über beide Moleküle der asymmetrischen Einheit. In Tab. IV sind die Einzelwerte der durch Nichtwasserstoffatome definierten Bindungsabstände und -winkel angegeben. Die Abb. 1 gibt die Molekülstrukturen von **1** und **2** im Vergleich mit **4** [1b] wieder.

Den drei Verbindungen gemeinsam ist die Überbrückung des Naphthalingerüsts in 1- und 8-Position durch eine Schwefeldiimid(–N=S=N–) bzw. Azimin(–N=N⁺(R)–N[–]–)-Gruppe zu einem Sechsringheterocyclus. Die S–N-Bindungen in **1** sind mit 1,574 Å Länge relativ kurz. Sie sind deutlich kürzer als im Naphtho[1,8-cd:4,5-c'd']bis[1,2,6]thiadiazin (**5**) [6], wo ein Wert von 1,649 Å gefunden wurde, und nur 0,04 Å länger als bei Schwefeldiimiden ohne π -Wechselwirkung der SN₂-Einheit mit

* Weitere Details der Röntgenstrukturanalysen von **1–3** können beim Fachinformationszentrum Energie–Physik–Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-50576, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Substituenten, wie zum Beispiel bei 4,5-Dihydro-3H-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin [20]. Auch die analogen N–N-Bindungen im isovalenzelektronischen **2** besitzen mit einer Länge von 1,328 Å einen deutlichen Doppelbindungscharakter. Hieraus folgt, daß bei **1** und **2** die Grenzstrukturen a bzw. a* (Abb. 2) den stärksten Einfluß haben.

Aus den S–N- und N–N-Bindungslängen kann man ableiten, daß die S–N-Mehrfachbindungen in **1** einen etwas größeren Doppelbindungsanteil als die N–N-Bindungen in **2** aufweisen. Ein Vergleich der Bindungsordnungen zwischen S–N und N–N ist jedoch bei kleinen Differenzen problematisch, da die entsprechenden Regressionsgeraden schlecht ver-

Abb. 2. Korrelation der endocyclischen C-N-Bindungslängen in den Strukturen **1**, **2**, **4**, **5** und **6** mit der mittleren Bindungslängenänderung im Naphthalinkern, bezogen auf die Bindungslängen eines „freien“, nicht mit π -Systemen substituierten Naphthalinsystems. Diese Vergleichsbindungs-längen wurden unter Beachtung der molekularen Symmetrie aus Röntgenstrukturanalysen des Naphthalins [21, 22] sowie der Struktur des Oktamethylnaphthalins [23] gemittelt. L_{Xi} = Bindungslängen im Naphthalinkern der angeführten Chalkogendiimide und Triazine, L_{Ni} = Bindungslängen des „freien“ Naphthalins.

Tab. IV. Bindungsabstände und -winkel der beiden Moleküle (A, B) der asymmetrischen Einheit von Verbindung **1** sowie der Verbindung **2**. Symmetrieäquivalente bzw. analoge Werte sind zusammengefaßt.

a) Bindungsabstände (Å)

	1A	1B	2
S(1)–N(2)	1,581(10)	1,573(11)	
S(1)–N(1)	1,573(10)	1,568(9)	
N(3)–N(2)			1,329(3)
N(3)–N(1)			1,328(3)
N(2)–C(1)	1,375(10)	1,378(12)	1,362(3)
N(1)–C(8)	1,368(11)	1,375(13)	1,362(3)
C(1)–C(2)	1,403(15)	1,399(18)	1,416(4)
C(8)–C(7)	1,401(14)	1,399(12)	1,406(3)
C(2)–C(3)	1,392(13)	1,388(15)	1,392(3)
C(7)–C(6)	1,384(15)	1,395(17)	1,389(3)

C(3)–C(4)	1,387(15)	1,388(12)	1,393(4)
C(6)–C(5)	1,396(16)	1,388(19)	1,402(4)
C(4)–C(10)	1,419(14)	1,417(16)	1,417(3)
C(5)–C(10)	1,419(12)	1,413(10)	1,409(3)
C(1)–C(9)	1,428(12)	1,425(11)	1,406(3)
C(8)–C(9)	1,432(14)	1,431(16)	1,413(3)
C(9)–C(10)	1,367(10)	1,370(12)	1,355(3)
C(4)–C(11)	1,432(12)	1,431(12)	1,436(3)
C(5)–C(12)	1,435(14)	1,444(17)	1,432(4)
C(11)–C(12)	1,370(19)	1,362(18)	1,389(4)
N(3)–C(13)			1,473(3)

b) Bindungswinkel (°)

	1A	1B	2
N(1)–S(1)–N(2)	116,1(4)	116,5(5)	
N(1)–N(3)–N(2)			131,5(2)
S(1)–N(2)–C(1)	118,6(7)	118,8(7)	
S(1)–N(1)–C(8)	119,5(8)	119,2(9)	
N(3)–N(2)–C(1)			115,0(2)
N(3)–N(1)–C(8)			114,7(2)
N(2)–C(1)–C(2)	120,3(8)	120,8(8)	123,0(2)
N(1)–C(8)–C(7)	121,4(10)	121,2(11)	123,3(2)
C(1)–C(2)–C(3)	121,4(9)	121,9(8)	120,9(2)
C(8)–C(7)–C(6)	122,7(11)	121,9(12)	121,7(2)
C(2)–C(3)–C(4)	120,5(10)	121,3(12)	121,3(2)
C(7)–C(6)–C(5)	119,6(10)	120,2(8)	120,7(2)
C(3)–C(4)–C(10)	117,0(7)	117,0(9)	116,2(2)
C(6)–C(5)–C(10)	117,2(8)	117,0(9)	116,3(2)
C(4)–C(10)–C(9)	124,5(8)	124,4(7)	124,0(2)
C(5)–C(10)–C(9)	124,5(9)	124,8(10)	124,1(2)
N(2)–C(1)–C(9)	120,5(9)	120,3(10)	118,9(2)
N(1)–C(8)–C(9)	120,0(8)	120,0(8)	119,1(2)
C(2)–C(1)–C(9)	119,1(7)	118,9(8)	118,0(2)
C(7)–C(8)–C(9)	118,6(8)	118,8(9)	117,6(2)
C(1)–C(9)–C(10)	117,4(9)	117,4(9)	119,6(2)
C(8)–C(9)–C(10)	117,4(8)	117,3(7)	119,6(2)
C(1)–C(9)–C(8)	125,2(7)	125,2(8)	120,8(2)
C(4)–C(10)–C(5)	111,0(7)	110,8(8)	111,8(2)
C(3)–C(4)–C(11)	138,0(10)	137,9(12)	139,2(2)
C(6)–C(5)–C(12)	138,2(9)	138,2(8)	138,9(2)
C(10)–C(4)–C(11)	104,9(9)	105,1(8)	104,6(2)
C(10)–C(5)–C(12)	104,6(9)	104,8(10)	104,8(2)
C(4)–C(11)–C(12)	109,6(10)	109,8(11)	109,2(2)
C(5)–C(12)–C(11)	109,9(9)	109,4(8)	109,6(2)
C(13)–N(3)–N(2)			114,4(2)
C(13)–N(3)–N(1)			114,0(2)

gleichbar sind. Daher ist ein besseres Kriterium für eine vergleichende Betrachtung der Bindungsverhältnisse in der Schwefeldiimid- und der Azimin-Gruppe die jeweilige Wechselwirkung dieser Grup-

pen mit dem Naphthalinsystem. Diese äußert sich zunächst in den Längen der die beiden Systeme verknüpfenden C–N-Bindungen. Aus der merklichen Verkürzung dieser C–N-Bindungslängen gegenüber einer Einfachbindung (**1**: 1,374 Å; **2**: 1,362 Å) geht jeweils eine deutliche Beteiligung der Grenzstruktur b hervor. Als Folge einer gegenüber der SN₂-Gruppe etwas stärkeren π -Wechselwirkung des Aziminsystems mit dem Naphthalinkern und dem, daraus ableitbar, geringeren Doppelbindungsanteil der N–N-Bindungen im Vergleich mit den S–N-Bindungen sind die C–N-Bindungen beim Triazin **2** um 0,012 Å kürzer als im Schwefeldiimid **1**. Dies bedeutet eine stärkere Beteiligung der Grenzstruktur b) im Falle von **2**. In die gleiche Richtung weist auch die Bindungslänge C(11)–C(12), die in **2** länger ist als in **1** (1,389, 1,366 Å). Auch bei den Naphthalingerüsten stellt man Längenunterschiede gleicher Größenordnung wie bei den N–C-Bindungen fest. Daß die Differenzen zwischen **1** und **2** relativ klein sind, beruht zum einen darauf, daß die π -Wechselwirkung der SN₂-Einheit in **1** wie der N₃R-Einheit in **2** mit dem Acenaphthylensystem sich über dieses gesamte System verteilt, und zum andern, daß auch der Unterschied in der angesprochenen π -Wechselwirkung, obwohl signifikant, nicht sehr groß ist, da in beiden Fällen diese Wechselwirkung, verglichen mit derjenigen in den Bischalkogendiimiden **5** und **6** [6, 7], relativ klein ist. Deshalb sind bei **1** und **2** im Gegensatz zu **5** und **6** auch die Bindungslängendifferenzen zum unsubstituierten Naphthalin relativ gering (vgl. Abb. 2).

In Verbindung **4** fehlt gegenüber **1** und **2** die Überbrückung der zweiten *peri*-Stellung im Naphthalingerüst durch eine Methingruppe (–CH=CH–), was zu einer Verkleinerung des π -Wechselwirkungssystems führt. Die N–N-Bindungen der Azimingruppe sind mit einer Länge von 1,295 Å um 0,03 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen in **2**, die endocyclischen formalen C–N-Einfachbindungen länger als in **1** und **2** und mit einer Länge von 1,405 Å nur geringfügig kürzer als eine C–N-Einfachbindung. Hieraus ist zu schließen, daß auf Grund der geringeren Ausdehnung des π -Wechselwirkungssystems von **4** die π -Wechselwirkung der Azimingruppe mit dem substituierenden Naphthalinsystem geringer ist als in **2** und auch geringer ist als diejenige des analogen SN₂-Systems in **1**. Dies kommt auch darin zum Ausdruck, daß sich bei **4** keine Grenzstruktur analog 1b und 2b formulieren läßt. Im Vergleich zu den Grenz-

strukturen a bzw. a* bei **1** und a* bei **2** hat daher hier a* ein noch größeres Gewicht. Dies zeigt sich auch in den im Vergleich zu **1** und **2** geringeren Bindungslängendifferenzen des Naphthalinkerns zum „freien“ Naphthalin, was sehr klar auch aus Abb. 2 hervorgeht, in der die π -Wechselwirkung der Heterosysteme mit dem Naphthalingerüst graphisch dargestellt ist. Dort ist jeweils die Länge der verknüpfenden N–C-Bindung gegenüber einem Maß für die mittlere Änderung der Bindungsabstände im Naphthalingerüst aufgetragen. Hinzugenommen wurden hier noch die Strukturen **5** und **6** mit einem in beiden *peri*-Stellungen –N=S=N– bzw. –N=Se=N–überbrückten Naphthalinkern.

Die Regressionsgerade gibt im Schnittpunkt mit der Abszisse, dem Fall eines ungestörten Naphthalinsystems, in etwa den Wert einer C–N-Einfachbindung vom Typ sp²–sp² wieder. Man erkennt zum einen im Vergleich von **2** mit **4** bzw. **1** mit **5**, daß die Azimin- bzw. Schwefeldiimidgruppen in Abhängigkeit vom substituierenden π -System unterschiedliche π -Wechselwirkungen mit dem Naphthalingerüst zeigen. Andererseits ergibt sich aus einem Vergleich von **1** und **2**, daß die π -Wechselwirkung mit dem Naphthalinsystem zwischen der Azimin- und Schwefeldiimidgruppe bei gleichen Substituenten verschieden ist. Die Korrelationsgerade zeigt auch, daß die Bindungslängen in **1**, **2** und **4** einen deutlichen Trend zur mesomeren Grenzformel a bzw. a* aufweisen, während bei **5** und **6** Grenzformel b einen wesentlich höheren Anteil besitzt.

Auf Grund der Ähnlichkeit der Elektronen- und Photoelektronenspektren der beiden Verbindungen **3** und **4** sowie einem ähnlichen Schwefeldiimid/Triazinpaar (**7**, **8** [8]), das sich von **1** und **2** durch die Hydrierung der C=C-Doppelbindung im Fünfring ableitet, war postuliert worden [24], daß die Bindungsverhältnisse in der Schwefeldiimid- und der Azimingruppierung generell gleich sein sollten. Hieraus wurde geschlossen, daß zur Beschreibung des Bindungszustands der S=N-Mehrfachbindung bei Schwefeldiimiden die gebräuchliche Heterokumulengrenzformel mit formalen S=N-Doppelbindungen unter Oktettaufweitung am Schwefel keine Bedeutung hat, da diese Art von Grenzstruktur bei der N₃R-Gruppe nicht möglich ist, und die Heterokumulengrenzstrukturen des Typs a durch diejenigen des Typs a* mit einer semipolaren Chalkogen-Stickstoff-Bindung zu ersetzen sind. Wenn diese Aussage allgemein gilt, dann sollten zunächst die

Bindungsordnungen im SN_2 - und N_3R -System bei gleichen Substituenten gleich und als Folge davon die π -Wechselwirkungen mit den gleichen Substituenten identisch sein. Deutlich erkennbar in der aufgezeigten Korrelationsgeraden jedoch ist, daß in den Verbindungen **1** und **2** die SN_2 - bzw. N_3R -Gruppe zwar jeweils nur eine relativ geringe π -Wechselwirkung mit dem Naphthalinkern aufweist, diese jedoch deutlich unterschiedlich ist. Sowohl die endocyclischen C–N-Bindungslängen als auch die mittlere Bindungslängenänderung im Naphthalinsystem sind signifikant verschieden, erfüllen aber andererseits jeweils die für diese Art von π -Wechselwirkungen abgeleitete Korrelation. Die Bindungsverhältnisse in Schwefeldiimiden und N-Alkyltriazinen sind also generell nicht gleich. Heterokumulengrenzformeln für Schwefeldiimide können auf diese Weise daher nicht ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang ist auch noch erwähnenswert, daß für Verbindung **3** ein Punkt auf der Korrelationsgeraden abgeleitet werden kann, der, wie aus dem Verbindungspaar **1** und **2** zu ersehen ist, gegenüber **4** noch etwas auf der Abszisse zum Nullpunkt hin verschoben sein sollte. Die Verbindungen **7** und **8** dürften sich nur geringfügig von **3** und **4** unterscheiden und befinden sich auf der Korrelationsgeraden der Abb. 2 auf alle Fälle näher der Ordinate als das Paar **1** und **2**.

Im folgenden werden noch einige signifikante Bindungswinkeldifferenzen bei den Verbindungen **1**, **2** und **4** diskutiert. Der größte Winkelunterschied

zwischen **1** und **2** zeigt sich am Winkel $\text{C}(1)–\text{C}(9)–\text{C}(8)$, der bei **2** mit $120,8^\circ$ nahe dem Vergleichswert von $121,5^\circ$ des Naphthalins [21] liegt. Bei **1** ist dieser Winkel mit $125,2^\circ$ deutlich aufgeweitet und zwar als Resultat der im Vergleich zu den N–N-Bindungen längeren S–N-Bindungen. Der gleiche Effekt führt auch zu einer starken Aufweitung des Winkels $\text{N}(1)–\text{N}(3)–\text{N}(2)$ auf $131,5^\circ$ in **2**, verglichen mit dem $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Winkel von $116,3^\circ$ in **1**. Da bei **4** gegenüber **2** die N–N-Bindungslängen kürzer sind, ist dort die Aufweitung des N–N–N-Winkels noch größer ($132,9^\circ$) und gleichzeitig der gegenüberliegende Winkel $\text{C}(1)–\text{C}(9)–\text{C}(8)$ kleiner ($118,6^\circ$). Dies bewirkt eine Verzerrung des gesamten Naphthalingerüsts, erkennbar besonders an dem großen Außenwinkel $\text{C}(4)–\text{C}(10)–\text{C}(5)$ von $127,0^\circ$. Der Ringschluß in Position 4 und 5 bei den Verbindungen **1** und **2** zu einem Fünfring erzwingt eine Verkleinerung des analogen Winkels auf $110,9^\circ$ in **1** bzw. $111,8^\circ$ in **2**.

Kristallpackung der Verbindungen 1–3

Die räumliche Anordnung der Moleküle **1–3** im Kristall ist in den stereoskopischen Projektionen der Abb. 3–5 wiedergegeben. Wie auch in den Kristallstrukturen von **4**, **5** und **6** [1, 6, 7] ordnen sich die Moleküle stapelförmig mit parallelen Molekülebenen in einem dem Schichtabstand im Graphit [25] vergleichbaren Abstand. Die Verbindungen **1** und **2**

Abb. 3. Stereoskopisches Bildpaar der Molekülpackung in der Kristallstruktur der Verbindung **1**.

Abb. 4. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur der Verbindung **2**. Abb. 5. Packung der Moleküle von **3** in der Kristallstruktur der tetragonalen (β) Modifikation.

bilden verwandte Kristallpackungen aus. In den längs der c -Achse verlaufenden Stapeln erfolgt die Aneinanderreihung der Moleküle in beiden Fällen über kristallographische Symmetriezentren. Bei **1** bildet jedes der beiden Moleküle (**1A**, **1B**) der asymmetrischen Einheit separate Stapel; die Anordnung innerhalb der Stapel ist für beide Moleküle nahezu gleich. Trotz der alternierenden Symmetriezentren sind die Ebenenabstände innerhalb der Stapel bei **1** gleich und bei **2** nur wenig unterschiedlich (**1A**: 3,43 Å, 3,43 Å; **1B**: 3,42 Å, 3,48 Å; **2**: 3,35 Å, 3,50 Å). Die Ebenennormalen sind für **1** und **2** in etwa gleich gegenüber der c -Achse geneigt (**1**: 24,5°, 23,7°; **2**: 19,9°). Durch eine lokale Pseudosymmetrie lassen sich bei **1** die Stapel der Moleküle A und B

ineinander überführen, indem man einen Stapel an einer Ebene senkrecht zur c -Achse spiegelt und in a -Richtung um eine halbe Gitterkonstante translatiert (vgl. Abb. 3). Daraus resultiert eine Verdoppelung der a -Achse gegenüber **2** bei ansonsten vergleichbaren Gitterkonstanten und eine zu **2** analoge [001]-Projektion, erkennbar in einer Pseudoreflexauslöschung der Art: $hk0$: $h=2n+1$ bei Verbindung **1**.

Bei Verbindung **3** beträgt der Abstand, in diesem Fall zwischen zwei kristallographisch unabhängigen, aber fast exakt parallelen Molekülen, 3,47 Å bzw. 3,50 Å. Die Moleküle ordnen sich in zueinander parallelen Stapeln. Einer Schicht derartiger Stapel folgt nach einer 1/4-Translation in c -Richtung eine äquivalente Schicht, jedoch mit um 90° gedrehten Stapeln.

Abb. 6. Wechselseitige Überdeckung von Molekülen der Verbindungen **1** und **2** innerhalb der Stapel, projiziert auf die jeweilige beste Ebene der Moleküle.

In Abb. 6 sind für Verbindung **1** und **2** jeweils aus einem Stapel zwei aufeinanderfolgende Moleküle herausgegriffen und deren wechselseitige Überdeckungen in einer Projektion auf die beste Ebene der Moleküle dargestellt.

Die Autoren A. Gieren und V. Lamm danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung sowie der Firma Nicolet, Offenbach, und insbesondere Herrn Dr. J. Stegemann für die Vermessung der Reflexintensitäten von Verbindung **3** und die Mitarbeit bei der Strukturlösung.

-
- [1] a) A. Hazell und R. Mariezcurrena, *Acta Crystallogr.* **B36**, 3140 (1980);
b) A. Gieren und V. Lamm, *ibid.* 3142 (1980).
[2] M. J. Perkins, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3005.
[3] A. Gieren und V. Lamm, *Acta Crystallogr.* **B38**, 2605 (1982).
[4] H. Münsterer, G. Kresze, V. Lamm und A. Gieren, *J. Org. Chem.* **48**, 2833, (1983).
[5] A. Gieren und B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467**, 68 (1980).
[6] A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon und M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7277 (1979).
[7] A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon und M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5070 (1980).
[8] P. Flowerday, M. J. Perkins und A. R. J. Arthur, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 290.
[9] A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, M. J. Perkins und P. Flowerday, *Fres. Z. Anal. Chem.* **304**, 271 (1980).
[10] R. Dietz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 4.
[11] H. Behringer und K. Leiritz, *Chem. Ber.* **98**, 3196 (1965).
[12] J. J. Stezowski, W. Binder und N. Karl, *Acta Crystallogr.* **B38**, 2912 (1982).
[13] K. Zechmeister und W. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **132**, 458 (1970).
[14] W. Hoppe, J. Gassmann und K. Zechmeister, *Crystallographic Computing*, Munksgaard, Kopenhagen (1970).
[15] J. M. Stewart, „The XRAY-67 System“ Technischer Report TR-67-58, Univ. of Maryland (1967).
[16] W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, *ORFLS*, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Lab., Tennessee (1962).
[17] P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, *MULTAN 78*, Univ. of York, England, und Louvain, Belgium (1978).
[18] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Programm für ein Kleinrechnersystem (1980).
[19] G. M. Sheldrick, *SHELX 76*, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. Cambridge, England (1976).
[20] A. Gieren und F. Pertlik, *Angew. Chem.* **88**, 852 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 782 (1976).
[21] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **10**, 504 (1957).
[22] J. Lipkowski, *Acta Crystallogr.* **B38**, 1745 (1982).
[23] G. A. Sim, *Acta Crystallogr.* **B38**, 623 (1982).
[24] R. Bartetzko und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 481 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 468 (1978).
[25] F. Laves und Y. Baskin, *Z. Kristallogr.* **107**, 337 (1956).