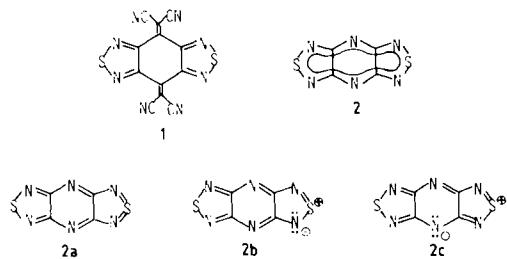


- [8] **5a**: MS (70 eV): M^{+} , m/z 525 (100%), $[M - C_4H_4]^{+}$, 469 (11%); 1H -NMR (250 MHz, CDCl₃): H-1: $\delta = -0.76$ (d, $J = 2.0$ Hz), *tBu*(CH): 1.03 (s), *tBu*(C): 0.71 (s), aromat. H: 7.15–7.60 (m, 11 H), 7.94–7.98 (m, 2 H), 8.34, 8.47 (m, 2 H); UV (Acetonitril): $\lambda_{max} = 360$ nm ($\epsilon = 4700$). – **5b**: MS (70 eV): M^{+} , m/z 539 (100%), $[M - C_4H_4]^{+}$, 483 (4%), $[M - C_4H_6]^{+}$, 482 (4%), M^{2+} , 269.5 (2%); 1H -NMR (250 MHz, CDCl₃): H-1: $\delta = -0.76$ (d, $J = 2.0$ Hz), *tBu*(CH): 1.02 (s), *tBu*(C): 0.71 (s), CH₃: 2.32 (s), aromat. H: 7.11, 7.24 (m, 4 H), 7.42–7.61 (m, 6 H), 7.85–7.89 (m, 2 H), 8.42, 8.46 (m, 2 H); UV (Acetonitril): $\lambda_{max} = 371$ nm ($\epsilon = 6600$).
- [9] L. D. Quin, K. C. Caster, J. C. Kisalus, K. A. Mesch, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7021; L. D. Quin, F. C. Bernhardt, *Magn. Reson. Chem.* 23 (1985) 929; G. Märkl, H. J. Beckh, K. K. Mayer, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem. 99* (1987) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 236; G. Märkl, E. Eckl, U. Jakobs, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2119.

Bis([1,2,5]thiadiazolo)[3,4-*b*;3',4'-*e*]pyrazin, ein neuer Heterocyclus mit 14 π -Elektronen und hoher Elektronenaffinität

Von Yoshiro Yamashita,* Kenichi Saito, Takanori Suzuki, Chizuko Kabuto, Toshio Mukai und Tsutomu Miyashi

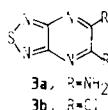
In jüngster Zeit wird cyclischen Thiazylverbindungen wegen der ungewöhnlichen Redoxeigenschaften der Schwefel-Stickstoff-Bindung großes Interesse entgegengebracht^[1]. Wir zeigten bereits früher, daß die Thiadiazolringe in 2,2'-(Benzol[1,2-*c*;4,5-*c*']bis[1,2,5]thiadiazol-4,4,8,8-tetrayl)dimalononitril **1**, einem neuartigen Elektronenacceptor^[2], eine wichtige Rolle spielen: Sie vermindern die



Coulomb-Abstoßung durch die Delokalisation negativer Ladung^[3], und sie führen zur Bildung eines zweidimensionalen Netzes durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Heteroatomen^[4]. Wir konnten nun den Schwefel-Stickstoff-Heterocyclus Bis([1,2,5]thiadiazolo)[3,4-*b*;3',4'-*e*]pyrazin **2** herstellen, für dessen Beschreibung Resonanzstrukturen wie **2a–c** in Betracht zu ziehen sind. **2** ist ein starker Elektronenacceptor, obwohl es sich um einen Heterocyclus mit 14 π -Elektronen handelt.

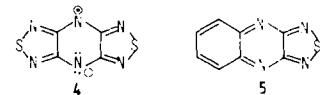
5,6-Diamino[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*b*]pyrazin **3a** wurde durch Reaktion der Dichlorverbindung **3b**^[5] mit Kaliumphthalimid und anschließende Hydrolyse mit Hydrazin-Hydrat in 63% Ausbeute erhalten. Die Reaktion von **3a** mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Dichlormethan lieferte nach Sublimation **2** in Form stabiler, roter Kristalle in 66% Ausbeute^[6].

Die Halbstufen-Reduktionspotentiale ($E_1 = +0.10$, $E_2 = -0.82$ V vs. SCE) wurden durch Cyclovoltammetrie be-



[*] Dr. Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, Dr. C. Kabuto, Prof. Dr. T. Mukai, Prof. Dr. T. Miyashi
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University Aramaki, Sendai 980 (Japan)

stimmt^[7]. Das erste Reduktionspotential ist positiver als das von **1** (-0.02 V)^[2], d. h. **2** ist ein stärkerer Elektronen-acceptor als **1**, obwohl es keine elektronenziehenden Substituenten enthält. Außerdem ist $\log K_{sem}$ (15.86) größer als bei **1** (8.10)^[8], was darauf hinweist, daß das Radikal-anion von **2** thermodynamisch stabiler ist als das von **1**. Möglicherweise kann die hohe Elektronenaffinität von **2** auf die Bildung eines neuen aromatischen Sextetts in einem Thiadiazolring durch Einelektronenreduktion zum Radikal-anion **4** zurückgeführt werden. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß das Reduktionspotential von **5**^[9] ($E_1 = -0.46$ V vs. SCE) weniger negativ als das der Dichlorverbindung **3b** ($E_1 = -0.56$ V vs. SCE) ist.



Der Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse^[10] wurde durch Sublimation erhalten^[11]. In Abbildung 1 ist die Kri-

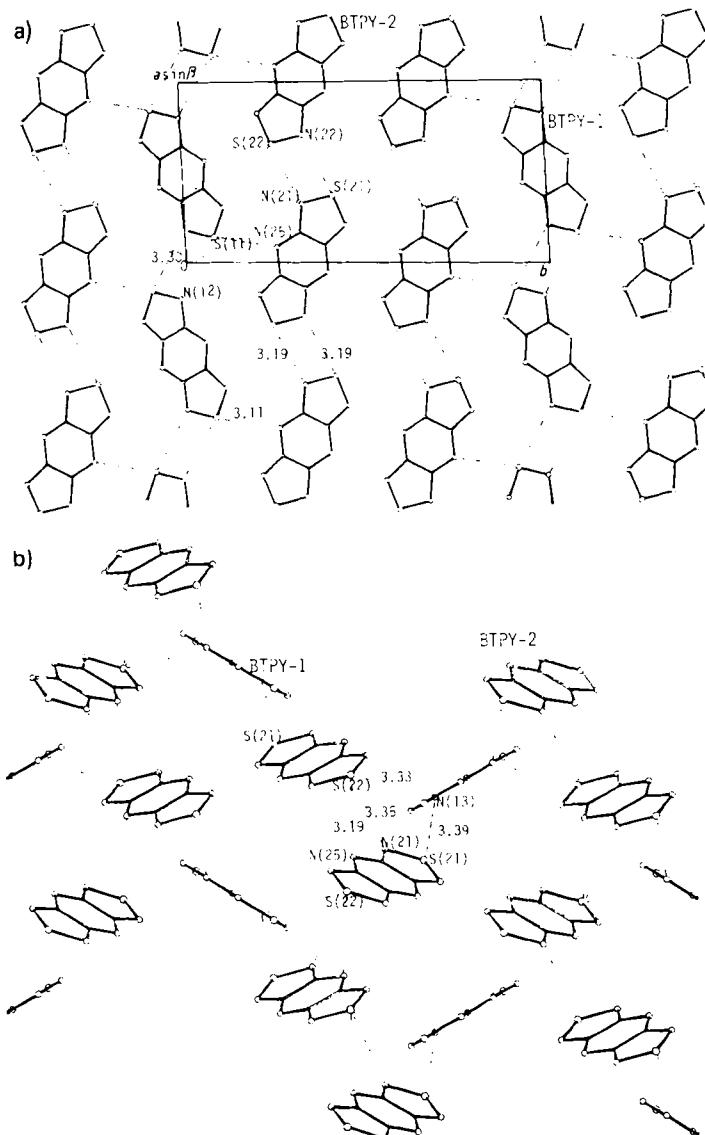


Abb. 1. Zwei Ansichten der Netzstruktur von **2** im Kristall. Unterbrochene Linien = S-N-Wechselwirkungen. a) Blick auf die vernetzten Bänder (*c*-Projektion). S(11)-N(12) 3.30 Å, S(11)-N(25) 3.11 Å, S(21)-N(22) 3.19 Å, S(22)-N(21) 3.19 Å. b) Seitenansicht des Netzes. S(21)-N(13) 3.39 Å, S(22)-N(13) 3.33 Å, S(22)-N(25) 3.19 Å, S(22)-N(21) 3.35 Å.

stallstruktur aus zwei Blickwinkeln dargestellt. Man erkennt zwei Typen von **2** (abgekürzt als BTPY-1 und BTPY-2), deren Molekülstrukturen jedoch nahezu identisch sind^[12]. Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von

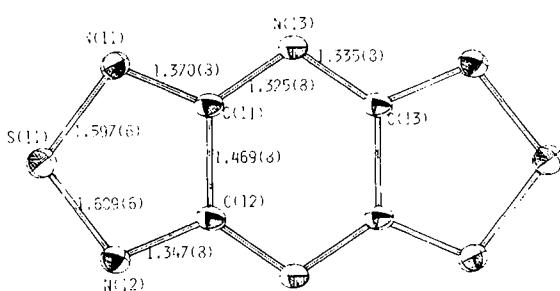


Abb. 2. Struktur von BTPY-1 im Kristall mit Bindungslängen [Å] (ORTEP).

BTPY-1, dessen Symmetriezentrum mit der Einheitszelle (Abb. 1a) in Beziehung steht. Das Molekül ist planar. Die S-N-Bindungslängen liegen zwischen der Länge einer Einfachbindung (1.73 Å)^[13] und der der Doppelbindung in Schwefeldiimid (1.53 Å)^[14]. Auch die C-N- und die C-C-Bindungen haben eine Bindungsordnung zwischen Einfach- und Doppelbindung^[15, 16]. Die C-N-Bindungslängen der Thiadiazolringe unterscheiden sich signifikant, und im NCCN-Teil liegen etwas alternierende Bindungslängen vor. Die π -Bindungsordnungen zeigen, daß die π -Elektronen delokalisiert sind.

Aus Abbildung 1 wird deutlich, daß die Moleküle über S-N-Kontakte ein dreidimensionales Netz bilden. Die BTPY-2-Moleküle werden durch starke S-N-Kontakte zwischen den Thiadiazolringen (3.19 Å) zu Bändern verknüpft. Untereinander sind die Bänder durch BTPY-1-Moleküle verbrückt, wobei die S-Atome von BTPY-1 und die N-Atome des Pyrazinrings von BTPY-2 den Kontakt (3.11 Å) herstellen. Zusätzlich bilden die BTPY-1-Moleküle ihre eigenen Bänder, wenn auch hier die S-N-Abstände etwas größer (3.30 Å) sind (Abb. 1a). Die BTPY-2-Bänder wechselwirken miteinander über S-N-Kontakte zwischen Ober- und Unterseite in der [101]-Richtung (Abb. 1b), jedoch nicht in der *ab*-Ebene, in der die Bänder liegen. Diese Wechselwirkungen führen zu einer dichten Packung im Kristall und damit zu der berechneten hohen Dichte. Zwischen der Bildung von Bändern und den alternierenden Bindungslängen (Abb. 2) scheint ein Zusammenhang zu bestehen, denn die S-N-Kontakte gehen von den längeren S-N-Bindungen aus (Abb. 1a). Der Befund, daß sich die N-Atome des Pyrazinrings an der Bildung der Bänder beteiligen, läßt darauf schließen, daß die mesomere Grenzstruktur **2c** für die Beschreibung der Struktur von **2** wesentlich ist.

Aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse sollte sich **2** zur Herstellung von Verbindungen mit hoher, mehrdimensionaler Leitfähigkeit eignen. Untersuchungen von Charge-Transfer-Komplexen mit Elektronendonoren und von Radikalionsalzen sind im Gange.

Eingegangen am 13. November 1987 [Z 2499]

- [1] P. J. Hayers, R. T. Oakley, A. W. Cordes, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1346; R. T. Boeré, C. L. French, R. T. Oakley, A. W. Cordes, J. A. Privett, S. L. Craig, J. B. Graham, *ibid.* **107** (1985) 7710; L. Dommann, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *ibid.* **109** (1987) 2594.
- [2] Y. Yamashita, T. Suzuki, T. Mukai, G. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1044.
- [3] Y. Yamashita, T. Suzuki, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1184.

[4] C. Kabuto, T. Suzuki, Y. Yamashita, T. Mukai, *Chem. Lett.* **1986**, 1433; T. Suzuki, C. Kabuto, Y. Yamashita, T. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 2111.

[5] Y. C. Tong, *J. Heterocycl. Chem.* **12** (1975) 451.

[6] $F_p = 323-329^\circ\text{C}$ (Zers.); UV (CH_2Cl_2): $\lambda(\log \epsilon) = 365$ (sh, 4.46), 372 (4.52), 421 nm (sh, 3.40).

[7] Pt-Elektrode, MeCN , 0.1 M Et_4NClO_4 ; 100 mV s⁻¹.

[8] Berechnet als $\log K_{\text{app}} = (E_1 - E_2)/0.058$.

[9] A. P. Komin, M. Carmack, *J. Heterocycl. Chem.* **13** (1976) 13.

[10] Struktur von **2** im Kristall: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.461(1)$, $b = 17.316(2)$, $c = 6.847(1)$ Å, $\beta = 102.76(2)^\circ$, $V = 978.06(2)$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber}} = 2.00$ g cm⁻³, Rigaku-AFC-5R, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator; 3009 Reflexe für $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$; Strukturbestimmung mit Direkten Methoden; blockdiagonale Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, 2483 Reflexe für die Verfeinerung benutzt ($|F_0| > 3\sigma|F_0|$), $R = 0.063$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1FW (England) unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11] Die Sublimation wurde mit einem Temperaturgradienten ($T_{\text{max}} \approx 250^\circ\text{C}$) und bei einem Druck von 1 Torr durchgeführt.

[12] Die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln von BTPY-1 und BTPY-2 liegen innerhalb der Standardabweichungen.

[13] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, O. Petersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440** (1978) 119.

[14] V. Luzzati, *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 193.

[15] Die π -Bindungsordnungen, berechnet aus den Bindungslängen nach bekannten Gleichungen [16], betragen 0.44, 0.57, 0.65 und 0.71 für die C-N-Bindungen sowie 0.24 für die C-C-Bindung.

[16] G. Häfleger, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2902.

Cyclodextrine erhöhen die Oberflächenspannung und die kritische Micellbildungskonzentration von Detergentslösungen**

Von **Wolfram Saenger*** und **Anke Müller-Fahrnow**

Amphiphile Detergentsmoleküle aggregieren in wässrigen Lösungen so, daß ihre hydrophoben Teile keinen Kontakt zum Lösungsmittel haben. Unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration (C_{mc}) stellt sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen Monomeren und Oligomeren ein, und an der Phasengrenze zwischen Luft und Wasser werden gut geordnete Monoschichten gebildet, die zu einer Erniedrigung der Oberflächenspannung führen. Oberhalb der C_{mc} entstehen zusätzlich Micellen. Da die Aggregation der Detergentsmoleküle von ihrer Löslichkeit in Wasser bestimmt wird, sollte es möglich sein, durch Erhöhung der Detergentslöslichkeit die Oberflächenspannung und die C_{mc} zu steigern.

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir Cyclodextrine zu Detergentslösungen gegeben. Diese cyclischen Oligosaccharide mit sechs, sieben oder acht α -D-Glucoseneinheiten pro Ring (α -, β - bzw. γ -Cyclodextrin) haben einen hydrophoben Hohlraum mit einem Durchmesser von 5, 6-7 bzw. 7-8 Å^[1, 2], in den kleinere Moleküle eingeschlossen werden können^[1, 2]. Dadurch wird beispielsweise die Löslichkeit organischer Moleküle (insbesondere Pharmaka) beträchtlich erhöht^[1-4]. Die aliphatischen Teile der von uns ausgewählten Detergentien mit einem Durchmesser von etwa 5 Å (*n*-Dodecylmaltosid (*n*-DM), *N,N*-Dimethyl-*N*-lauryl-*N*-oxid (LDAO), Decanoyl-*N*-methylglucamid (MEGA-10), β -Octylglucosid (β -OG), Triton X-100) sollten gut in den hydrophoben Hohlraum passen, und Wasserstoffbrück-

[*] Prof. Dr. W. Saenger, A. Müller-Fahrnow

Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 312, Teilprojekt D1) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Barbara Saenger für die Messungen und dem Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin für die Bereitstellung des Oberflächen-Tensiometers.