

## Kristallstruktur und thermisches Verhalten der Additionsverbindungen von Trithiocyanursäure mit Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan

Ferdinand Belaj\*, Robert Tripolt und Edgar Nachbaur

Institut für Anorganische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

### Crystal Structure and Thermal Behaviour of Addition-Compounds of Trithiocyanuric Acid with Tetrahydrofuran and 1,4-Dioxane

**Summary.** The addition compounds trithiocyanuric acid-tetrahydrofuran (**1**), 2-trithiocyanuric acid-3-(1,4-dioxane) (**2**) and 2-trithiocyanuric acid-(1,4-dioxane) (**3**) were prepared and their thermogravimetric behaviour studied. X-ray crystal structure analyses of **1** and **2** were carried out at 100 K. **1**:  $(\text{HNCS})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $M_r = 249.37$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.105(1)$ ,  $b = 12.715(1)$ ,  $c = 7.825(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 83.32(1)^\circ$ ,  $V = 1097.4(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_x = 1.509 \text{ g/cm}^3$ ,  $R = 3.65\%$ ,  $R_w = 3.53\%$  (1929 observables, 147 parameters). **2**:  $2(\text{HNCS})_3 \cdot 3 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $M_r = 618.83$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 4.339(1)$ ,  $b = 12.471(1)$ ,  $c = 13.265(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.08(1)^\circ$ ,  $\beta = 84.29(1)^\circ$ ,  $\gamma = 80.73(1)^\circ$ ,  $V = 677.1(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $d_x = 1.518 \text{ g/cm}^3$ ,  $R = 4.20\%$ ,  $R_w = 3.75\%$  (2521 observables, 223 parameters). Finally, the solubilities of cyanuric acid (**4**) and of trithiocyanuric acid (**5**) in water, methanol, tetrahydrofuran and 1,4-dioxane at 25°C were determined.

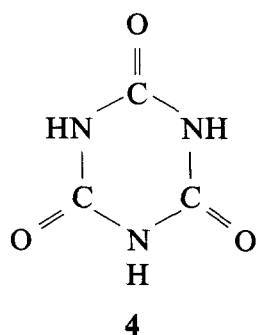
**Keywords.** Cyanuric acid; Trithiocyanuric acid; Trithiocyanuric acid-tetrahydrofuran; 2-Trithiocyanuric acid-3-(1,4-dioxane); 2-Trithiocyanuric acid-1,4-dioxane; Crystal structure; Hydrogen bond; Thermogravimetry; Solubility.

### Einleitung

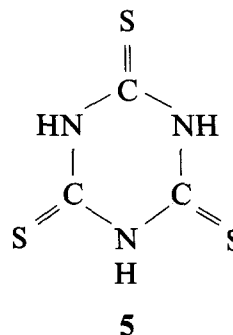
Cyanursäure (**4**), wie auch Trithiocyanursäure (**5**) liegen in der Keto- bzw. Thion-Form vor und stellen dreibasige Säuren dar, von denen **5** die deutlich stärkere ist [1].

Dementsprechend unterschiedlich ist auch das Lösungsverhalten von **4** und **5**, speziell in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln. Während **4** in den Lösungsmitteln  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , *THF* und 1,4-Dioxan geringst bis wenig löslich ist, zeigt **5** eine deutlich steigende Löslichkeit in der Reihenfolge  $\text{H}_2\text{O} \ll \text{CH}_3\text{OH} \approx 1,4\text{-Dioxan} \ll \text{THF}$ . Die größere Löslichkeit in *THF* gegenüber 1,4-Dioxan korreliert mit der deutlich höheren HBA (hydrogen-bond-acceptor)-Basizität von *THF* [2].

Durch Zusatz von Petrolether zu den Lösungen von **5** in *THF* bzw. 1,4-Dioxan kommt es zur Fällung von beinahe farblosen Kristallen, deren Zusammensetzungen den Formeln  $(\text{HNCS})_3 \cdot \text{THF}$  (**1**) bzw.  $2(\text{HNCS})_3 \cdot 3(1,4\text{-Dioxan})$  (**2**) entsprechen. Die von Tosato et al. [3] erwähnte Additionsverbindung der Zusammensetzung



$$pK_1 = 6.51; pK_2 = 10.60$$



$$pK_1 = 4.96; pK_2 = 8.0$$

(HNCS)<sub>3</sub> · (1,4-Dioxan), welche beim Eindampfen einer Lösung von **5** in 1,4-Dioxan entstehen soll, konnte von uns nicht gefunden werden. Hingegen entsteht beim Erhitzen von **2** auf 50 °C eine weitere Additionsverbindung 2 (HNCS)<sub>3</sub> · (1,4-Dioxan) (**3**) als stabile Phase.

Im Gegensatz zur Cyanursäure, von der Kristallstrukturanalysen bei Raum- [4] und Tieftemperatur (100 K) [5] nicht nur mit Röntgen-, sondern auch mit Neutronenstrahlen [6] durchgeführt worden sind und von der auch eine genaue Verfeinerung der Ladungsdichteverteilung vorgenommen wurde [7], ist die Struktur der Trithiocyanursäure unbekannt. Von den 2,4,6-Trithio-1,3,5-triazin-Derivaten wurde bislang lediglich die Struktur von 1,2-Dihydro-1-(2,6-dimethylphenyl)-4-(methylthio)-6-(methylthio)-2-thioxo-1,3,5-triazin [8] aufgeklärt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Darstellung, die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen der Verbindungen **1**, **2** und **3**, die Löslichkeiten von **4** und **5** in H<sub>2</sub>O, Methanol, THF und 1,4-Dioxan angegeben und die Kristallstrukturanalysen von **1** und **2** mitgeteilt, wodurch erstmalig Strukturdaten für das Trithiocyanursäuremolekül erhalten werden konnten.

## Experimenteller Teil

Die thermogravimetrischen Untersuchungen erfolgten auf einem Thermoanalyser TA-HE 20 der Firma Mettler. Die Proben wurden im N<sub>2</sub>-Strom (99.99% N<sub>2</sub>, 5 l/h) unter Normaldruck mit einer Aufheizrate von 2 °C/min in einem Korundtiegel vermessen (Einwaagen zwischen 60 und 110 mg). Die UV-Spektren wurden auf einem Beckman Spektrophotometer Modell 35 im Bereich von 220–360 nm aufgenommen. Als Lösungsmittel kamen Wasser, Methanol, THF und 1,4-Dioxan zur Anwendung. Die Elementaranalysen wurden von Dr. J. Zak, Inst. für Physikalische Chemie der Universität Wien, durchgeführt.

*Verwendete Reagenzien:* Trithiocyanursäure wurde aus einer wäßrigen Lösung des Trinatriumsalzes (Fluka-Buchs/Schweiz) durch Zusatz von Salzsäure gefällt und zur Reinigung aus Methanol umkristallisiert. Cyanursäure, sowie die organischen Lösungsmittel wurden p.a. und wasserfrei eingesetzt. Für die UV-Untersuchungen wurden THF und 1,4-Dioxan einer Feinreinigung [9] unterzogen.

### Löslichkeiten von **4** und **5**

Zur Bestimmung der Löslichkeiten wurden **4** und **5** im Überschuß in jeweils 50 g Lösungsmittel bei 25 °C 24 h gerührt, danach wurde vom Ungelösten abfiltriert und der Gehalt der Lösung durch Abdampfen und Trocknen bei 120 °C bestimmt (siehe Tabelle 1).

**Tabelle 1.** Löslichkeiten von **4** und **5** in g pro 100 g Lösungsmittel bei 25 °C

Lösungsmittel	Cyanursäure	Trithiocyanursäure
Wasser	0.26	0.024
Methanol	0.32	2.2
<i>THF</i>	0.60	26.2
1,4-Dioxan	1.02	2.6

*UV-Absorptionen von 5 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C in nm*

H<sub>2</sub>O:  $\lambda_{\max}$  = 284; 326 (sh). Methanol:  $\lambda_{\max}$  = 297; 244 (sh), 272 (sh), 316 (sh). *THF*:  $\lambda_{\max}$  = 298; 244 (sh), 273 (sh), 318 (sh). 1,4-Dioxan:  $\lambda_{\max}$  = 300; 244 (sh), 273 (sh), 318 (sh).

*Darstellung von (HNCS)<sub>3</sub> · THF (1)*

12 g (67.7 mmol) **5** werden in 50 ml *THF* gelöst. Die filtrierte Lösung wird langsam unter Rühren mit 200 ml Petrolether versetzt, wobei es zur Ausfällung von **1** in Form blaßgelber Kristalle kommt. **1** wird abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Ausbeute 13.25 g (53.1 mmol, 78.5% d. Th.). **1** zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur unter Abgabe von *THF*, sodaß keine Elementaranalyse durchgeführt werden konnte. Die Zusammensetzung von **1** ergibt sich aber eindeutig aus der Kristallstrukturanalyse, welche die oben angeführte Formel bestätigt.

*Darstellung von 2(HNCS)<sub>3</sub> · 3 (1,4-Dioxan) (2)*

Die Darstellung erfolgt entweder analog jener von **1** oder durch langsames Eindampfen einer Lösung von **5** in 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur. Man gewinnt dabei **2** in Form von farblosen Kristallen in quantitativer Ausbeute. Durch Zusatz von Wasser zu Lösungen von **5** in 1,4-Dioxan erhält man Addukte mit wechselnden Mindergehalten an 1,4-Dioxan gegenüber **2**. Elementaranalyse von **2**: ber.: C 34.93, H 4.89, N 13.58, S 31.09; gef.: C 34.63, H 4.69, N 13.83, S 30.98.

*Darstellung von 2(HNCS)<sub>3</sub> · (1,4-Dioxan) (3)*

202.4 mg (0.34 mmol) von **2** werden 8 h lang in N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Normaldruck und 50 °C thermolysiert. Nach dem Abkühlen erhält man 150.0 mg (0.34 mmol, 100% d. Th.) der Verbindung **3**. Elementaranalyse von **3**: ber.: C 27.13, H 3.19, N 18.99, S 43.46; gef.: C 26.97, H 3.08, N 18.69, S 43.48.

*Kristallstrukturanalyse von 1 und 2*

(Daten für **2** in geschwungenen Klammern)

Für die Strukturbestimmungen wurden beinahe farblose Kristalle mit den Abmessungen 0.12 × 0.40 × 0.45 {0.09 × 0.22 × 0.40} mm verwendet, die nach kurzem Tauchen in Öl rasch auf 100 K abgekühlt wurden, um eine Zersetzung zu vermeiden. Sämtliche Messungen wurden für beide Verbindungen bei 100 K durchgeführt: Modifiziertes Stoe 4-Kreis-Diffraktometer mit Nonius Tieftemperatureinrichtung und MoK<sub>α</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ); Bestimmung der Zellkonstanten durch „least-squares“-Anpassung an die Diffraktometerwinkel von 40 {94} sorgfältig zentrierten Reflexen; Datensammlung aller Reflexe eines Quadranten {einer Hemisphäre} mit  $2\theta < 60^\circ$ ,  $\omega$ -Scan, Scanbreite 1.6° {1.2°}; Datenreduktion (LP-Korrektur, keine Absorptionskorrektur) der 3 622 {4 442} gemessenen Reflexe, von denen 2 160 {2 860} signifikant waren [Signifikanzkriterium  $I > 3\sigma(I)$ ], ergab 1 936 {2 526} symmetrieunabhängige Struktur-faktoren; Struktur-

**Tabelle 2.** Relative Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktorkoeffizienten ( $\times 10^4$ ,  $U$ -Werte in  $\text{\AA}$ ) von **1**. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form  $T = \exp[-2\pi^2(h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots)]$ , der isotrope Temperaturfaktor hat die Form  $T = \exp(-8\pi^2 U_{11} \sin^2 \Theta / \lambda^2)$

	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
N1	1493(2)	3689(2)	983(3)	152(9)	97(9)	163(10)	-6(9)	15(8)	10(10)
H1	2310(14)	3652(26)	239(35)	332(88)					
C2	1009(2)	4639(2)	1491(4)	130(12)	153(13)	156(15)	-8(10)	-27(11)	0(10)
S2	1625(1)	5763(1)	789(1)	173(3)	113(3)	187(4)	-17(2)	24(3)	5(3)
N3	-11(2)	4595(2)	2645(3)	145(13)	112(9)	150(13)	14(8)	27(11)	-5(9)
H3	-374(28)	5313(12)	2979(43)	329(99)					
C4	-616(2)	3702(2)	3184(3)	146(10)	128(10)	150(12)	-1(10)	0(10)	14(11)
S4	-1851(1)	3702(1)	4557(1)	171(3)	163(3)	223(3)	-1(3)	72(3)	3(3)
N5	-95(2)	2789(2)	2488(3)	149(13)	117(10)	168(14)	-1(8)	25(11)	6(9)
H5	-479(28)	2102(14)	2950(44)	361(105)					
C6	976(2)	2740(2)	1469(3)	160(13)	117(13)	131(14)	0(9)	-20(11)	-4(10)
S6	1616(1)	1609(1)	823(1)	159(3)	109(3)	212(4)	8(2)	22(3)	-11(3)
O11	6242(2)	6315(2)	870(3)	206(9)	249(10)	273(11)	6(9)	81(8)	19(11)
C12	5804(3)	5427(3)	1925(5)	199(15)	285(16)	311(18)	-39(12)	86(14)	48(14)
H121	5653	4759	1125	544(123)					
H122	6452	5219	2797	466(115)					
C13	4614(3)	5779(3)	2934(5)	242(16)	343(18)	301(18)	-8(13)	70(14)	71(15)
H131	3877	5281	2643	394(104)					
H132	4678	5758	4300	453(110)					
C14	4425(3)	6904(3)	2341(4)	176(14)	337(17)	269(17)	25(12)	31(13)	35(14)
H141	4056	7393	3403	420(110)					
H142	3830	6924	1344	391(98)					
C15	5694(3)	7249(2)	1657(4)	187(13)	247(16)	225(16)	29(11)	11(12)	18(12)
H151	6183	7517	2690	252(84)					
H152	5668	7869	719	233(86)					

**Tabelle 3.** Relative Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktorkoeffizienten ( $\times 10^4$ ,  $U$ -Werte in  $\text{\AA}^2$ ) von **2** (die Temperaturfaktoren sind gleich wie in Tabelle 2 definiert)

	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
N1	2592(5)	5817(2)	-1371(2)	114(12)	114(11)	113(11)	32(9)	-19(10)	-36(9)
H1	4274(50)	5206(17)	-989(21)	197(88)					
C2	2015(6)	5894(2)	-2399(2)	96(13)	103(12)	140(14)	-29(10)	-5(11)	-51(11)
S2	4067(2)	5058(1)	-3046(1)	170(4)	179(3)	171(4)	44(3)	-21(3)	-117(3)
N3	-370(6)	6715(2)	-2822(2)	107(11)	127(11)	98(11)	3(9)	-6(9)	-57(9)
H3	-799(72)	6868(25)	-3597(7)	242(93)					
C4	-2001(6)	7459(2)	-2322(2)	73(12)	93(12)	115(13)	-14(10)	1(10)	-36(10)
S4	-4795(2)	8461(1)	-2905(1)	125(3)	125(3)	144(3)	19(3)	-31(3)	-45(3)
N5	-1193(5)	7330(2)	-1315(2)	96(11)	116(11)	112(11)	0(9)	5(9)	-52(9)
H5	-2140(86)	7930(25)	-947(28)	625(138)					
C6	1085(6)	6518(2)	-805(2)	129(14)	120(13)	110(13)	-39(11)	0(11)	-25(11)
S6	1972(2)	6384(1)	422(1)	173(4)	155(3)	105(3)	32(3)	-34(3)	-58(3)
O11	983(5)	2662(2)	-5016(2)	199(11)	151(10)	104(10)	-23(9)	7(9)	-40(8)
C12	-81(7)	3370(2)	-4332(2)	233(16)	132(14)	143(14)	19(12)	-22(13)	-63(11)
H121	1220(63)	4077(17)	-4628(25)	299(96)					
H122	-2541(17)	3680(23)	-4413(24)	212(88)					
C13	491(7)	2714(3)	-3199(2)	195(16)	187(15)	137(14)	-3(13)	3(12)	-57(12)
H131	-613(70)	3222(24)	-2693(22)	360(104)					
H132	2948(19)	2455(25)	-3065(26)	279(95)					
O14	-1052(5)	1725(2)	-2896(2)	212(12)	189(10)	144(10)	-47(9)	45(9)	-44(9)
C15	60(8)	1031(3)	-3581(3)	218(16)	150(14)	206(16)	-59(13)	55(13)	-50(12)
H151	2536(15)	763(22)	-3491(23)	126(79)					
H152	-1084(65)	282(15)	-3363(25)	300(98)					
C16	-578(7)	1665(3)	-4713(2)	181(15)	198(15)	164(15)	-65(12)	14(12)	-73(12)
H161	-3034(18)	1929(23)	-4847(23)	153(81)					
H162	404(62)	1165(21)	-5240(18)	172(83)					
O21	3677(5)	888(2)	445(2)	191(11)	141(10)	104(10)	11(8)	13(8)	-60(8)
C22	4602(8)	1108(2)	-656(2)	244(17)	138(13)	108(14)	11(12)	22(12)	-40(11)
H221	6940(28)	1330(25)	-830(25)	283(97)					
H222	3082(53)	1844(14)	-1074(20)	135(79)					
C23	4382(7)	97(2)	-1042(2)	214(16)	151(13)	94(13)	32(12)	-27(12)	-44(11)
H231	1944(19)	-11(24)	-981(24)	176(84)					
H232	5065(74)	259(25)	-1872(6)	255(92)					

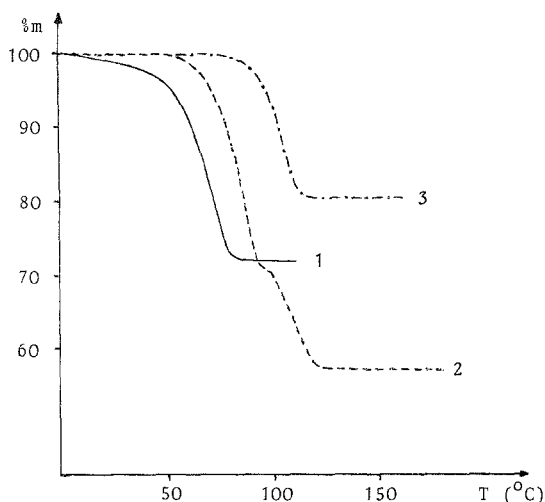
lösung mit Direkten Methoden; Ausschluß von 7 {5} Reflexen wegen vermutetem Extinktionseinfluß von den letzten Verfeinerungszyklen; Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen, der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten, wobei die Wasserstoffatome des

*THF*-Moleküls an berechneten Positionen, sowie sämtliche C–H-Abstände auf 1.08 Å und N–H-Abstände auf 1.02 Å fixiert wurden; Gewichtssystem  $w = 1/\sigma^2(F)$ ; höchster Peak in Differenz-Fourier-Synthese nach letztem Verfeinerungszyklus  $0.46 \text{ eÅ}^{-3}$   $\{0.52 \text{ eÅ}^{-3}\}$ ;  $R = 3.65\%$   $\{4.20\%$ ,  $R_w = 3.53\%$   $\{3.75\%$   $\}$  (1 929  $\{2\,521\}$  Observable, 147  $\{223\}$  Parameter). Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktorkoeffizienten sind für **1** in Tabelle 2, für **2** in Tabelle 3 zusammengefaßt. Für die diversen Berechnungen wurden die Computerprogramme in Lit. [10] verwendet.

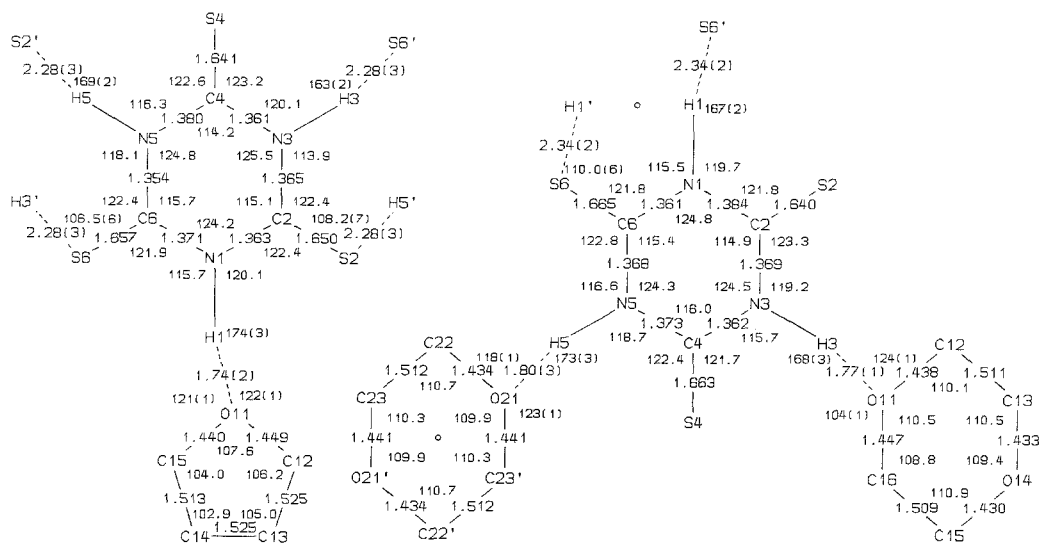
## Ergebnisse und Diskussion

### Thermolyse von $(\text{HNCS})_3 \cdot \text{THF}$ (**1**)

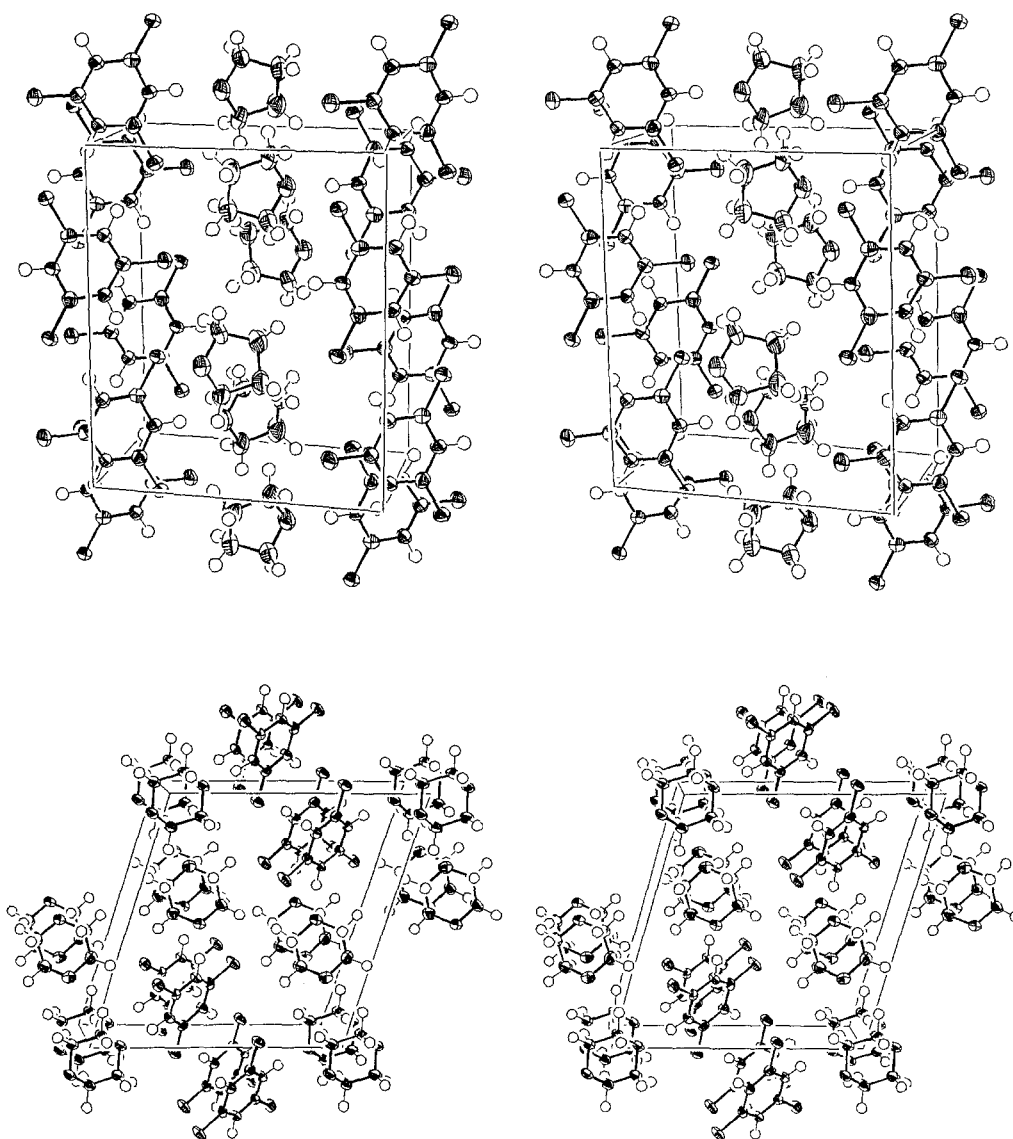
**1** unterliegt schon bei Raumtemperatur einer langsamen Zersetzung. Für die thermogravimetrische Analyse (siehe Abb. 1) wird daher eine frisch hergestellte Probe



**Abb. 1.** Thermogramme von **1**, **2** und **3**: Einwaagen zwischen 60 und 110 mg, Aufheizrate  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (5 l/h)

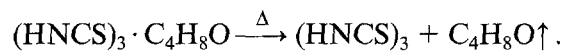


**Abb. 2.** Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel in den Kristallstrukturen von **1** (links) und **2** (rechts). Die Standardabweichungen betragen – falls nicht anders angegeben – im Mittel  $0.0035 \text{ Å}$ , bzw.  $0.2^\circ$



**Abb. 3.** Stereographische Projektion der Packung der Moleküle in den Kristallstrukturen von **1** (oberhalb; a nach rechts, b nach oben) und von **2** (unterhalb; b nach rechts, c nach oben). Die Wasserstoffatome wurden mit willkürlichen Radien, die übrigen Atome mit den beobachteten Temperaturellipsoiden (90% Wahrscheinlichkeit) gezeichnet

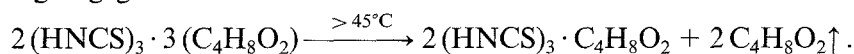
verwendet. Die Thermolyse verläuft einstufig (28.2% Gewichtsverlust) unter Abspaltung von *THF* und Bildung von **5** nach der Gleichung:



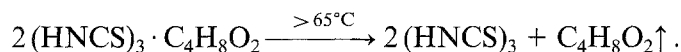
#### Thermolyse von **2** $(\text{HNCS})_3 \cdot 3$ (1,4-Dioxan) (**2**)

Der Zersetzungsprozeß von **2** erfolgt in zwei Stufen (siehe Abb. 1). Ab 45°C ist der erste merkliche Masseverlust feststellbar. In der ersten Stufe (28.5% Gewichts-

verlust) werden 2 mol 1,4-Dioxan pro mol der Verbindung **2** entsprechend folgender Gleichung abgegeben:



Die zweite Zersetzungsstufe beginnt vor Beendigung der ersten, der Gewichtsverlust von 14.25% der ursprünglichen Masse entspricht der Abgabe des dritten mol 1,4-Dioxan:



Wird die Temperatur während der thermogravimetrischen Analyse bei 50 °C konstant gehalten, so erhält man **3** als stabiles Thermolyseprodukt.

#### *Thermolyse von 2(HNCS)<sub>3</sub> · 1,4-Dioxan (3)*

Der Zersetzungsprozeß von Verbindung **3** (siehe Abb. 1) erfolgt in einer Stufe und beginnt bei 65 °C. Die Probe verliert dabei 19.9% ihrer Masse, entsprechend der Abgabe von 1 mol 1,4-Dioxan unter Bildung von **5**.

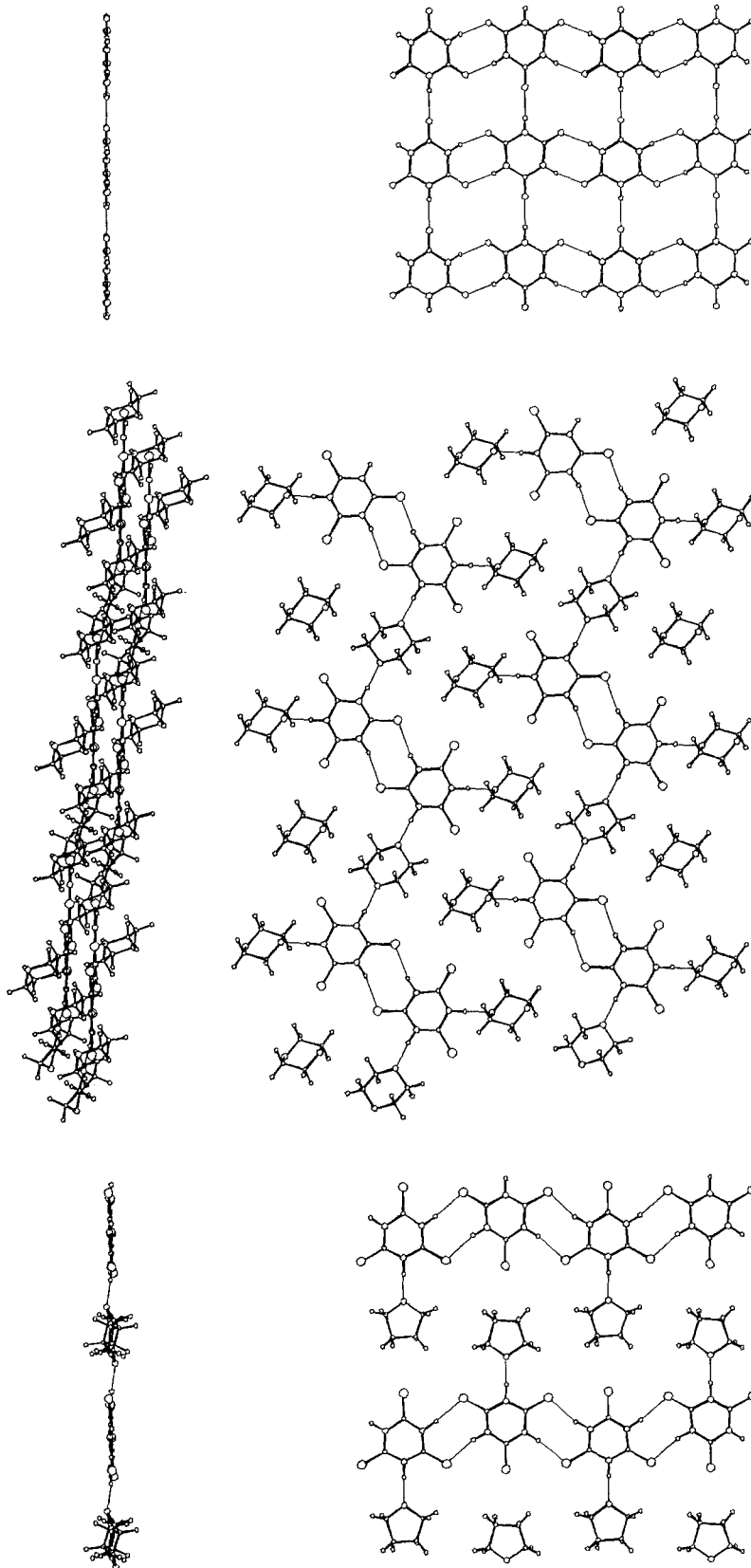
Aufgrund der schon bei niedrigen Temperaturen ablaufenden quantitativen Zersetzungen der Additionsverbindungen **1**, **2** und **3** sowie deren einfachen Darstellungen eignen sich diese bestens zur Reindarstellung der bis 200 °C stabilen Trithiocyanursäure.

#### *Kristallstrukturanalysen von 1 und 2*

Die Bindungsabstände und -winkel sind für die Verbindungen **1** und **2** in Abb. 2 wiedergegeben. Der Triazinring liegt in **1** und **2** auf allgemeinen Lagen und besitzt in erster Näherung eine gleiche Geometrie wie der in **4** (mittlere Abstände und Winkel in **4**: C–N 1.370 Å, N–C–N 115.4°, C–N–C 124.6° [7]). Die Aplanarität ist aber wesentlich größer als in **4** und zwar sowohl die des Triazinringes (max. Abweichung von der besten Ebene durch die 6 Ringatome: **1**: 0.041 (2) Å, **2**: 0.018 (3) Å, **4**: 0.003 (1) Å), als auch die der S- bzw. -O-Atome (max. Abweichung von der besten Ebene durch den Triazinring: **1**: 0.137 (2) Å, **2**: 0.087 (3) Å, **4**: 0.014 (1) Å).

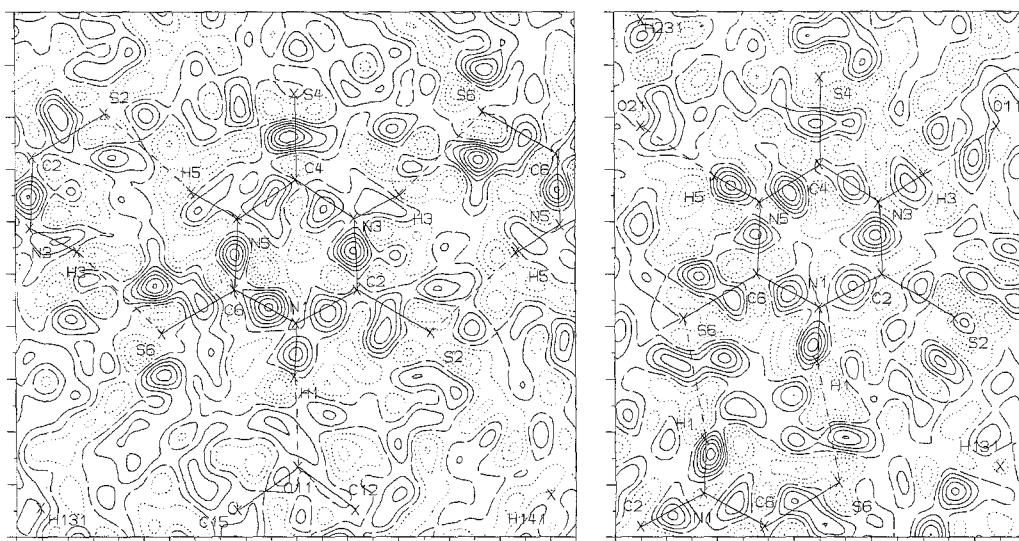
Das *THF*-Molekül liegt in **1** in einer ungewöhnlichen Briefumschlags-Konformation vor: Das Fragment O 11 – C 12 – C 13 – C 14 ist innerhalb der Meßgenauigkeit planar [max. Abweichung 0.005 (3) Å], C 15 ist 0.543 (3) Å von der besten Ebene entfernt. Eine Suche im Cambridge Crystallographic Data File [11] ergab 60 geordnete *THF*-Moleküle in Strukturbestimmungen mit *R*-Faktoren *R* < 5%: 3 *THF*-Moleküle zeigen eine Briefumschlags-, 55 eine Halbsessel-Konformation und 2 sind planar. Die beiden 1,4-Dioxan-Moleküle in **2** (eines liegt allgemein, eines um ein Symmetriezentrum) unterscheiden sich nicht signifikant in den Bindungsparametern und liegen erwartungsgemäß in Sesselkonformationen vor.

Abbildung 3 zeigt die Packungen von **1** und **2**, Abb. 4 die Wasserstoffbrückenbindungen, die in den Verbindungen **1**, **2** und **4** unendlich zweidimensional ausgebildet werden: In allen drei Verbindungen beobachtet man, daß ein Cyanursäure- bzw. Trithiocyanursäurering mit einem weiteren sowohl durch eine Donor-, als auch durch eine Akzeptor-Wasserstoffbrückenbindung verbunden ist. Diese doppelte „Verknüpfung“ zweier Trithiocyanursäureringe besitzt eine größere Sta-



**Abb. 4.** Wasserstoffbrückenbindungen (von links nach rechts) in **1** [(101)-Ebene], **2** [(120)-Ebene] und **4** [(100)-Ebene, Atomkoordinaten aus [7]], jeweils parallel und normal auf die angegebene Ebene





**Abb. 5.** Differenzelektronendichteverteilung in **1** (links) und **2** (rechts) bei 100 K. Konturlinien sind im Abstand einer Standardabweichung (1:  $0.068 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ , 2:  $0.084 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) gezeichnet: positive Konturlinien mit ausgezogener, negative mit punktierter Linie, Nulllinie strichliert

bilität als angenommen: Aufgrund der Stöchiometrie 2 : 3, sowie des Faktums, daß  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken wegen der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Schwefel stärker als  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Brücken sind, wurde die Ausbildung dreier  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken erwartet. (In der ausführlichen Edition über die Wasserstoffbrückenbindung Lit. [12] werden  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Brücken nur an einer Stelle – NMR-Messungen an Thioharnstoff, das als Grenzfall zwischen einem „H-bonded“- und einem Molekülkristall angesehen wird [12, S. 1150] – kurz erwähnt.) In der Kristallstruktur des 1,4-Dioxan-Addukts **2** werden aber stattdessen nur zwei  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ - und eine  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Brücke beobachtet, sodaß das sich auf allgemeiner Lage befindliche 1,4-Dioxan-Molekül nur mit einem der beiden O-Atome eine Wasserstoffbrückenbindung eingeht! Diese unterschiedlich starke Bindung der 1,4-Dioxan-Moleküle an die Trithiocyanursäure erklärt, daß die thermische Zersetzung von **2** in 2 Stufen über das faßbare Zwischenprodukt **3** verläuft. Die Geometrie der  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Brücken, die in den Strukturen von **1** und **2** insgesamt dreimal beobachtet wird, ist beinahe identisch [ $\text{S}\cdots\text{H}$  2.28(3)–2.34(2) Å,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$  163(2)–169(2)°,  $\text{C}=\text{S}\cdots\text{H}$  106(6)–110(6)°] und mit der üblicherweise beobachteten von  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken vergleichbar, sofern man den längeren  $\text{S}\cdots\text{H}$ -Abstand sowie den relativ kleinen  $\text{C}=\text{S}\cdots\text{H}$ -Winkel berücksichtigt; der Mittelwert von 184 mit Neutronenbeugung bestimmten  $\text{Z}-\text{O}\cdots\text{H}$ -Winkeln beträgt 123.0° [12, S. 440].

Die Differenzelektronendichteverteilung ist der in **4** [5, 7] sehr ähnlich und weist für **1** und **2** an den Bindungsmitten, sowie an den „lone pair“-Positionen Maxima bis zu  $0.44 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  auf. Abbildung 5 [10 f] zeigt für **1** und **2** Schnitte, definiert durch die Triazinringatome C2, C4 und C6. An den Atompositionen ist die Differenzelektronendichte ungefähr Null, in der Triazinringmitte leicht negativ und im Raum zwischen den Molekülen ist sie nicht signifikant von Null verschieden, entspricht also – obwohl keine Absorptionskorrektur durchgeführt wurde – der

theoretischen Erwartung. Aus Abb. 5 sieht man, daß die N–H-Bindungen der N–H···S-Brücken nicht zu den Schwefelatomen, sondern zu den Orten größter Differenzelektronendichte – den „lone pair“-Positionen – gerichtet sind, wodurch die N–H···S-Bindungswinkel 163–169° betragen. Zusammenfassend kann die Existenz anziehender N–H···S-Wasserstoffbrückenbindungen in **1** und **2** gefolgert werden.

## Dank

F. B. dankt Herrn Doz. Dr. Ch. Kratky, Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, für die freundliche Zurverfügungstellung des Diffraktometers.

## Literatur

- [1] Hirt R. C., Schmitt R. G., Strauss H. L., Koren J. G. (1961) *J. Chem. Eng. Data* **6**: 610
- [2] Kamlet M. J., Abboud J. M., Abraham M. H., Taft R. W. (1983) *J. Org. Chem.* **48**: 2877
- [3] Tosato M. L., Paoloni L. (1966) *J. Chem. Soc. C* **1966**: 909
- [4] a) Wiebenga E. H., Moerman N. F. (1938) *Z. Kristallogr.* **99**: 217; b) Wiebenga E. H. (1952) *J. Am. Chem. Soc.* **74**: 6156
- [5] Verschoor G. C., Keulen E. (1971) *Acta Crystallogr.* **B 27**: 134
- [6] Coppens P., Vos A. (1971) *Acta Crystallogr.* **B 27**: 146
- [7] Dietrich H., Scheringer C., Meyer H., Schulte K. W., Schweig A. (1979) *Acta Crystallogr.* **B 35**: 1191
- [8] Morel G., Marcand E., Haquin C., Foucaud A. (1986) *J. Org. Chem.* **51**: 4043
- [9] Perrin D. D., Armarego W. L. F. (1988) *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd edn. Oxford: Pergamon Press
- [10] a) Sheldrick G. M. (1986) SHELXS-86, A Computer Program for Crystal Structure Solution. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany; b) Sheldrick G. M. (1976) SHELX-76, A Computer Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge, England; c) Spek A. L. (1982) PLATON. In: Sayre D. (ed.) *Computational Crystallography*. Clarendon Press, Oxford, p. 528; d) Johnson C. K. (1965) ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA; e) Motherwell S. (1976) PLUTO, A Program for Plotting Molecular and Crystal Structures. Cambridge Crystallographic Data Centre, England; f) Belaj F. (1989) DFP, A Program for Calculating and Plotting Difference-Fourier Density Maps. Univ. Graz, Austria
- [11] Allen F. H., Kennard O., Taylor R. (1983) *Acc. Chem. Res.* **16**: 146
- [12] Schuster P., Zundel G., Sandorfy C. (eds.) (1976) *The Hydrogen Bond*. North-Holland, Amsterdam

*Eingegangen 23. August 1989. Angenommen 3. Oktober 1989*