

Isomer (18). In ihm ist der Benzolring zur TTF-Gruppe seitlich versetzt und bildet zur Ebene von deren zentraler Doppelbindung einen Winkel von 63.5° . Im Gegensatz zu (2) ist in (18) der mittlere Teil der TTF-Gruppe [S(1A)—C(2A)—S(3A)/S(1B)—C(2B)—S(3B)] coplanar, doch sind auch hier gegen diese Ebene die durch S(1A)—S(3A)—C(4A)—C(5A) und S(1B)—S(3B)—C(4B)—C(5B) definierten Ebenen jeweils um etwa 22° geneigt (Bezifferung analog (2) in Abb. 1).

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 361 a]

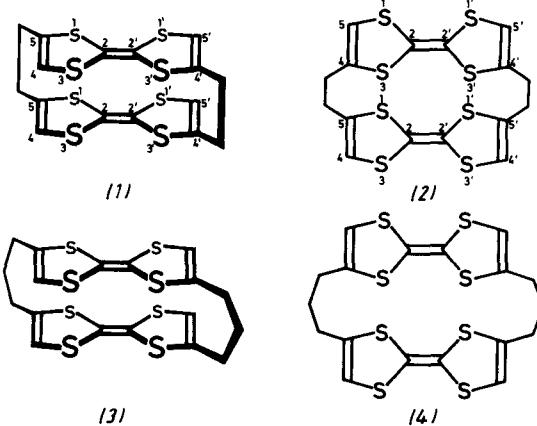
- [1] Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: H. A. Staab, M. Jörns, C. Krieger, Tetrahedron Lett. 1979, 2513.
- [2] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc. 95, 948 (1973); D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. F. Garito, A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 32, 1301 (1974); P. A. Berger, D. J. Dahm, G. R. Johnson, M. G. Miles, J. D. Wilson, Phys. Rev. B 12, 4085 (1975), zit. Lit.; vgl. auch J. H. Perlstein, Angew. Chem. 89, 534 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 519 (1977).
- [3] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, Acta Crystallogr. B 30, 763 (1974).
- [4] H. A. Staab, H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. 1978, 1955; H. A. Staab, G. Knaus, ibid. 1979, 4261; vgl. auch M. Yoshida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1976, 3821.
- [5] Diese Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren.
- [6] D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 76, 6132 (1954).
- [7] In Analogie zu E. Fahr, Justus Liebigs Ann. Chem. 638, 1 (1960); zit. Lit.
- [8] Vgl. A. K. Bhattacharya, A. G. Hortmann, J. Org. Chem. 39, 95 (1974).
- [9] F. Wudl, M. L. Kaplan, E. J. Husnagel, E. W. Southwick, Jr., J. Org. Chem. 39, 3608 (1974).
- [10] a) (2), M^+ ber. 362.0291, gef. 362.0287; $m/e = 364$ (18%, $M + 2$), 362 (100, M^+), 329 (1), 285 (1), 181 (3, M^{2+}), 117 (3), 91 (1); $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 1.9\text{--}2.35$ (m, 4H), 2.4–3.05 (m, 8H), 5.95 (s, 2H), 6.78 (s, 4H); Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1419.3(4)$, $b = 1280.4(3)$, $c = 983.2(2)$ pm, $\beta = 105.5(1)$, $Z = 4$; $R = 0.034$, 2414 beobachtete Reflexe. b) (18), M^+ ber. 390.0604, gef. 390.0594; $m/e = 392$ (18%), 390 (100, M^+), 357 (1), 313 (1), 195 (1, M^{2+}), 181 (1); $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 1.5\text{--}1.9$ (m, 8H), 2.35–2.75 (m, 8H), 5.93 (s, 2H), 6.96 (s, 4H); Raumgruppe $C2/c$, $a = 1812(1)$, $b = 913.7(5)$, $c = 2358(2)$ pm, $\beta = 100.2(1)$, $Z = 8$; $R = 0.06$; C. Krieger, J. Ippen, H. A. Staab, unveröffentlicht.
- [11] D. J. Cram, H. U. Daeniker, J. Am. Chem. Soc. 76, 2743 (1954).

[2.2]- und [3.3]Tetrathiafulvalenophane^[1]

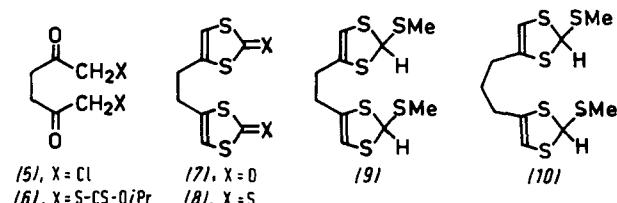
Von Joachim Ippen, Chu Tao-pen, Barbara Starker, Dieter Schweitzer und Heinz A. Staab^[1]

Um bei Charge-Transfer-Systemen, die als elektrische Halbleiter oder Leiter interessant sein könnten, durch Änderung der Molekülarchitektur das Kristallgitter systematisch zu variieren^[1], synthetisierten wir [2.2]- und [3.3]Tetrathiafulvalenophane („TTF-Phane“). Bei diesen Verbindungen dürften folgende Struktur- und Stereoisomere auftreten: 1. „paracyclophan-artige“ Verbindungen mit diagonaler 4',4'- und 5,5-Verknüpfung, von denen jeweils ein achirales Stereoisomer mit angennähert parallelen TTF-„Achsen“ und elliptischer Lage aller entsprechenden C- und S-Atome beider TTF-Gruppen [(1) bzw. (3)] zu erwarten war, sowie ein chirales Stereoisomer mit gekreuzten TTF-Achsen, das sich aus (1) bzw. (3) formal durch Rotation einer der TTF-Gruppen um die Achse durch die Verknüpfungspunkte C-4'/C-5 um 180° ableitet; 2. „metacyclophan-artige“ Verbindungen mit 4,5- und 4',5'-Verknüpfung [(2) bzw. (4)], deren TTF-Gruppen wie bei den Metacyclophananen in stufenartiger *anti*-Konformation und – weniger wahrscheinlich – mit *syn*-Anord-

nung vorliegen könnten; 3. schließlich TTF-Phane, bei denen die eine TTF-Gruppe meta-, die andere paracyclophanartig verknüpft ist (4,5-/4',4'-Verknüpfung). Bei unserer Synthese, bei der die zentralen C=C-Doppelbindungen der TTF-Gruppen im letzten Schritt gebildet wurden^[1], könnten grundsätzlich alle genannten Isomere nebeneinander entstehen. Obwohl bisher nur ein Teil von ihnen rein dargestellt und eindeutig charakterisiert worden ist, möchten wir schon jetzt über vorläufige Ergebnisse berichten, da einige Verbindungen dieses Typs in Kombination mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) interessante Eigenschaften zeigen.



Zur Synthese der [2.2]Tetrathiafulvalenophane (1)/(2) wurde 1,6-Bisdiazo-2,5-hexandion analog^[2] in 1,6-Dichlor-2,5-hexandion (5)^[3] ($F_p = 87\text{--}88^\circ\text{C}$; 23%) umgewandelt, das mit Kalium-O-isopropylthiocarbonat (Aceton, 20°C , 3 h) das Bis(O-isopropylthiocarbonat) (6)^[3] ($F_p = 82\text{--}83^\circ\text{C}$; 84%) ergab. Durch Cyclisierung von (6) mit konz. Schwefelsäure wurde 4,4'-Ethylendi(1,3-dithiol-2-on) (7)^[3] ($F_p = 135\text{--}136^\circ\text{C}$; 87%) erhalten. Beim Kochen mit Phosphor(v)-sulfid (Xylool, 6 h, 140°C) setzte sich (7) zum Bis(thion) (8)^[3]



($F_p = 172\text{--}174^\circ\text{C}$; 80%) um. (8) wurde mit Methyliodid (Nitromethan, 2.5 h, 50°C) methyliert; das ungereinigte Produkt ließ sich mit Natriumtetrahydridoborat (Tetrahydrofuran/Methanol, -78°C , Gesamtausb. 27–40%) zum Bis(methylthio)-Derivat (9) reduzierten^[3]. Analog den Synthesen von Tetrathiafulvalenoparacyclophenan^[1] wurde mit Tetrafluoroborsäure in Acetanhydrid aus (9) das Bis(thioliumion) hergestellt, das unter Argon in Acetonitril durch Eintropfen in eine Triethylamin-Lösung in Acetonitril dimerisiert zum [2.2]Tetrathiafulvalenophan cyclisiert wurde.

Nach Abtrennen oligomerer und polymerer Reaktionsprodukte ergab die fraktionierende Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff (2)^[3] in gelben Würfeln (Zers. $> 210^\circ\text{C}$) in 10–15% Ausbeute. Daneben konnte ein Isomer [voraussichtlich (1)] angereichert, aber bisher nicht völlig rein erhalten werden. Die Massenspektren stimmen mit denen von (2) weitgehend überein^[4].

Die Struktur von (2) ist durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[4]. Das Moleköl liegt in der stufenförmigen *anti*-Konformation vor. Wie bei [3]Tetrathiafulvaleno[3]paracyclophan^[1] weichen die TTF-Gruppen beträchtlich von

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. J. Ippen, Chu Tao-pen, B. Starker
Abteilung Organische Chemie,

Dr. D. Schweizer

Abteilung Molekulare Physik,

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung

Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

einer planaren Anordnung ab: Die Ebenen S(1)—C(5)—C(4)—S(3) in allen fünfgliedrigen Ringen von (2) bilden mit den Ebenen durch die vier Schwefelatome und die zentrale C=C-Doppelbindung Winkel um 20°.

Die Synthese der [3.3]Tetrathiafulvalenophane (3)/(4) gelang analog (1)/(2) über die Homologen von (5)^[2], (6)^[3] ($F_p = 98\text{--}100^\circ\text{C}$; 74%), (7)^[3] ($63\text{--}64^\circ\text{C}$; 93%) und (8)^[3] ($F_p = 101\text{--}102^\circ\text{C}$; 52%). Methylierung des (8)-analogen Bis(dithiol-thions) mit Methyljodid in Nitromethan und anschließende Reduktion des nahezu quantitativ gebildeten Methylierungsproduktes mit Natriumtetrahydridoborat (Tetrahydrofuran/Methanol, -78°C) ergab 4,4'-Trimethylen-di(2-methylthio-1,3-dithiol) (10)^[3] (gelbes Öl; 77%). Wie (9) ließ sich (10) dimerisieren cyclisieren. Zur Abtrennung von Oligomeren und Polymeren wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der Extrakt bestand nach dem Abdampfen im Vakuum (9% Ausbeute) überwiegend aus einem Isomer^[6], das jedoch auf üblichen Wegen bisher nicht frei von Isomeren erhalten werden konnte.

Aus dem [3.3]Tetrathiafulvalenophan-Isomerengemisch ließen sich in Schwefelkohlenstoff/Acetonitril mit Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) (Raumtemperatur, unter Argon, Lichtausschluß) schwarze Nadeln eines Komplexes erhalten, dem nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung [3.3]Tetrathiafulvalenophan/TCNQ = 1:4 zukommt. An einem Einkristall ($0.4 \times 0.1 \times 0.08$ mm) dieses Komplexes wurden folgende kristallographische Daten ermittelt^[5]: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 780$, $b = 1393$, $c = 2873$ pm, $\alpha = 92.9$, $\beta = 88.9$ und $\gamma = 91.9^\circ$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; die Strukturaufklärung gelang bisher nicht. Einkristalle dieses Komplexes

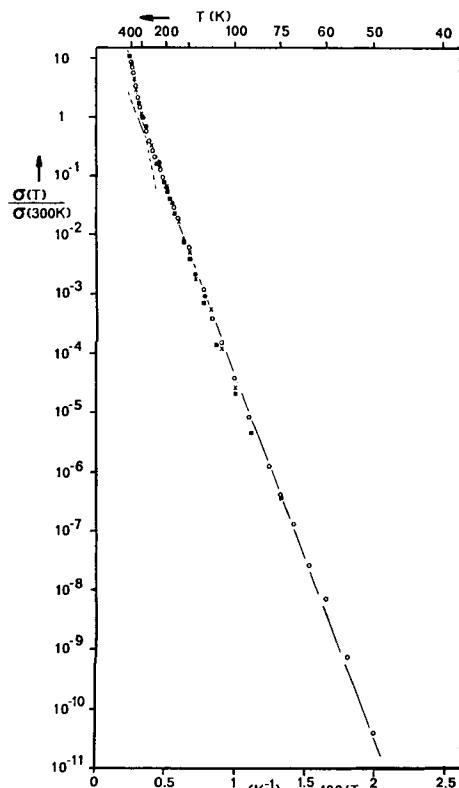


Abb. 1. Leitfähigkeiten $\sigma(T)/\sigma(300 \text{ K})$ von vier Einkristallen des 1:4-Komplexes von [3.3]Tetrathiafulvalenophan und TCNQ in Abhängigkeit von der Temperatur. $\sigma(300 \text{ K})$ der vier Einkristalle: ■ $5 \cdot 10^{-3}$, * $5.3 \cdot 10^{-3}$, × $6 \cdot 10^{-3}$, ○ $7.5 \cdot 10^{-3} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$.

zeigten bei der Leitfähigkeitsmessung (4-Kontakt-Messung) entlang der langen Nadelachse bei 300 K Leitfähigkeiten zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $10^{-2} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$. Die ausgezeichnete

Reproduzierbarkeit der an vier Einkristallen gemessenen Leitfähigkeiten σ und ihrer Temperaturabhängigkeit zeigt Abbildung 1. Zwischen 40 und 400 K variiert σ um mehr als 10 Zehnerpotenzen. Pulver-Preßlinge des Komplexes (Durchmesser 2.5 mm, Dicke 0.5–1.0 mm) zeigen bei Raumtemperatur mit $\sigma = 6 \cdot 10^{-3} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ eine sehr ähnliche Leitfähigkeit wie die Einkristalle.

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 361 b]

- [1] Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: H. A. Staab, J. Ippen, T. Chu, C. Krieger, B. Starker, Angew. Chem. 92, 49 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Heft 1 (1980).
- [2] E. Fahr, Justus Liebigs Ann. Chem. 638, 1 (1960).
- [3] Diese Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren.
- [4] M^+ ber. 459.8705, gef. 459.8708; $m/e = 462$ (35, $(M+2)^+$), 460 (100, M^+), 230 (20, M^2^+); vgl. (2): 462 (36, $(M+2)^+$), 460 (100, M^+), 230 (19, M^2^+).
- [2], Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1001.3(2)$, $b = 973.1(2)$, $c = 1118.5(2)$ pm, $\beta = 121.00(3)$, $Z = 2$, 1383 beobachtete Reflexe, $R = 0.043$ [5].
- [5] C. Krieger, unveröffentlicht.
- [6] $m/e = 490$ (36, $(M+2)^+$), 488 (100, M^+), 244 (16, M^2^+); $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$): $\delta = 5.88$ (s, 4H), 2.25–2.80 (m, 12H).

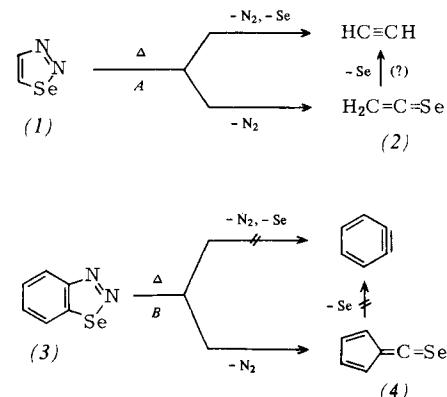
6-Fulvenselon^[**]

Von Reinhard Schulz und Armin Schweig^[*]

Professor Hans Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet

Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole zerfallen thermisch in Cycloalkine^[1]. 1,2,3-Selenadiazol (1)^[2] lässt sich photochemisch^[3] (in Matrix) und thermisch^[4] (in der Gasphase) in das reaktive Selenoketen (2) umwandeln. Durch temperaturabhängige Photoelektronenspektroskopie und Vakuumblitzthermolysen (VTPES^[5a] bzw. FVT^[5b]) konnten wir aus 1,2,3-Benzoselenadiazol (3)^[6] in der Gasphase erstmals das hochreaktive 6-Fulvenselon (4) erzeugen.

Die Zerfallsreaktionen A und B laufen im Reaktor des Spektrometers bei ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar zwischen ca. 450°C (Reaktionsbeginn) und ca. 700°C (vollständige Reaktion) ab.



Acetylen wird bei Reaktion A im untersuchten Temperaturbereich stets neben (2) gebildet und entsteht bei 800°C ausschließlich. Dehydrobenzol wird bei Reaktion B selbst bei 800°C nicht beobachtet. Durch diese Experimente kann nicht entschieden werden, ob Acetylen durch direkte Fragmentierung von (1) oder über (2) oder auf beiden Wegen nebeneinander entsteht. Abbildung 1 zeigt die PE-Spektren der

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[**] 85. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 84. Mitteilung: J. Kreile, A. Schweig, Chem. Phys. Lett., im Druck.