

Synthesen, Konstitutionsaufklärung, Röntgenstrukturanalyse und elektrische Eigenschaften von Di- und Polychalkogendiimiden, 1. Mitteilung

Richard Neidlein ^{*a 1–13)}, Dao Tran-Viet ^{a 14)}, Alfred Gieren ^{b 6,7)}, Michail Kokkinidis ^b, Rudolf Wilckens ^c, Hans-Peter Geserich ^c und Wolfgang Ruppel ^c

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg ^a,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg,

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I ^b,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, und

Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe (TH) ^c,
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 29. Dezember 1981

Es wird über Darstellung, chemische und spektroskopische Eigenschaften von **2b**, **3a, b**, **4a, b**, **5a, b**, **7a, b**, **8a**, **9a**, **10a** berichtet; die Ergebnisse der röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen von **2a** und **2b** sowie die Ergebnisse der Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit von **2a**, **2b**, **7a** und **7b** werden ebenfalls mitgeteilt.

Syntheses, Structures, X-Ray Structure Analyses, and Electric Properties of Di- and Polychalkogen Diumides, Part 1

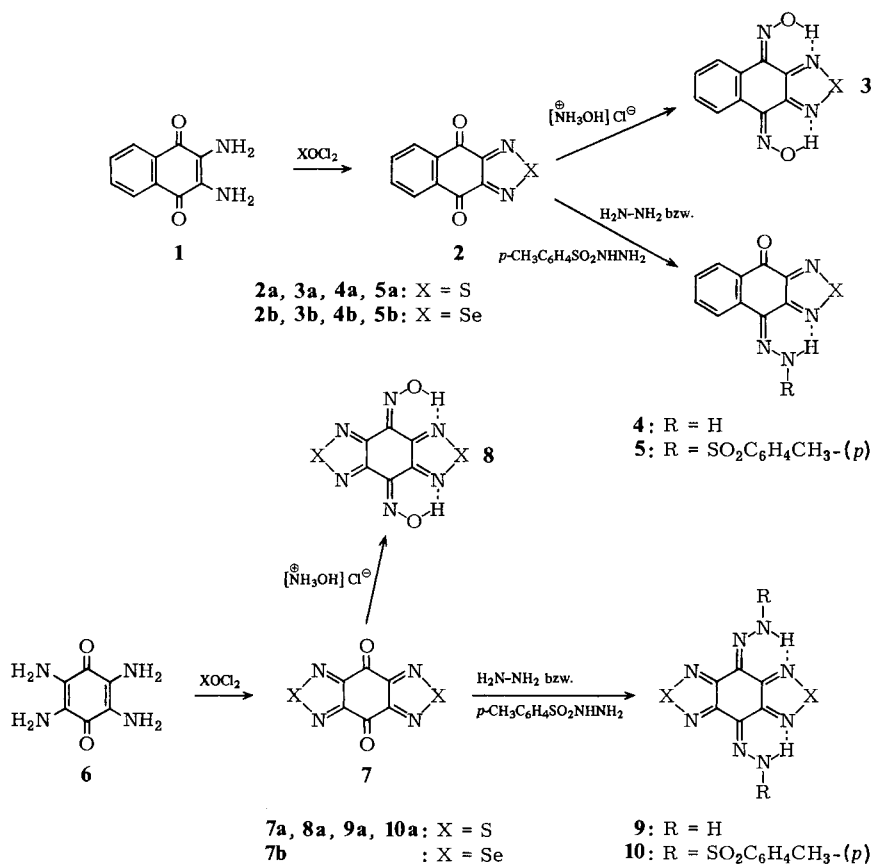
Syntheses, chemical and spectroscopic properties of **2b**, **3a, b**, **4a, b**, **5a, b**, **7a, b**, **8a**, **9a**, **10a** are described; results of X-ray structure analyses of **2a**, **2b** and investigations of the electric conductivity of **2a**, **2b**, **7a**, and **7b** are also reported.

Seit mehreren Jahren beschäftigen wir uns ^{1–13)} mit Synthesen und mit den chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften neuer S^{II}- und S^{IV}-N-Bindungssysteme ^{6,7)}.

Im Rahmen solcher Untersuchungen über Di- und Polychalkogendiimide, die im Hinblick auf eine mögliche neue Klasse von organischen elektrischen Leitern mit gerichteter Leitfähigkeit interessant sein dürften ¹⁵⁾, bemühen wir uns, neue Molekülsysteme zu synthetisieren, ihre Bindungsverhältnisse sowie ihre elektrische Leitfähigkeit zu studieren. Im folgenden wird über Synthesen neuer Mono- und Dichalkogendiimide mit Chinongerüst sowie einiger charakteristischer Derivate und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften berichtet.

Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion (**2a**) ¹⁶⁾ war in der Literatur beschrieben; wurde 2,3-Diamino-1,4-naphthochinon (**1**) mit Seleninylchlorid in Gegenwart von Triethylamin in Dichlormethan zur Reaktion gebracht, so wurde Naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazol-4,9-dion (**2b**) in einer Ausbeute von 46% erhalten. **2a** bzw. **2b** reagierten jeweils mit Hydroxylammoniumchlorid zu den Dioximen **3a** (X = S) bzw. **3b** (X = Se), während mit Hydrazinhydrat in Methanol als Lösungsmittel wider Erwarten nur die Monohydrzone **4a** (X = S) bzw. **4b** (X = Se) zugänglich waren, was in

analoger Weise auch auf die Darstellung der Monotosylhydrazone **5a** (X = S) und **5b** (X = Se) aus **2a** bzw. **2b** und *p*-Toluolsulfonylhydrazid zutraf.



In Fortführung dieser Untersuchungen interessierten auch die chemischen sowie spektroskopischen Eigenschaften der von 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzochinon (**6**) abgeleiteten bifunktionellen S^{II}/S^{IV}-N- bzw. Se^{II}/Se^{IV}-N-Molekülsysteme der allgemeinen Struktur **7a** (X = S) und **7b** (X = Se). Wurde daher **6** in überschüssigem Thionylchlorid 24 h auf 80 °C erhitzt, das überschüssige Thionylchlorid anschließend im Vakuum entfernt, dann konnte in 55% Ausbeute **7a** (X = S) in Form von hellbraunen, glänzenden Blättchen erhalten werden; wurde **6** in einem Gemisch von Dichlormethan und Triethylamin als Lösungsmittel mit überschüssigem Seleninylchlorid zur Reaktion gebracht, so wurde nach Aufarbeitung in allerdings nur 12% Ausbeute das in hellgelben Prismen kristallisierende **7b** (X = Se) isoliert. **7a** (X = S) konnte in das Dioxim **8a** (X = S), das Dihydrazon **9a** (X = S) und das Di-*p*-tosylhydrazon **10a** (X = S) in nahezu quantitativer Ausbeute übergeführt werden.

Ausbeuten, Löslichkeiten und Beständigkeiten der Chinonderivate nehmen von den Schwefel-diimiden zu ihren Selenanalogen ab; **7b** (X = Se) war beispielsweise sehr luftempfindlich und

mußte zur Vermeidung oberflächlicher Selenabscheidungen unter Inertgas aufbewahrt werden. Hinsichtlich der Derivatisierung war festzustellen, daß **7a** ($X = S$) zur Disubstitution neigte, während auf die Derivatisierung von **7b** ($X = Se$) infolge der extremen Schwerlöslichkeit, der Reaktionsträgheit in Verbindung mit starker Zersetzlichkeit sowohl in Substanz als auch in Lösung verzichtet werden mußte, bzw. diese nicht realisiert werden konnte.

Die bis-*ortho*-chinoiden Verbindungen der Thiadiazole bzw. Selenadiazole¹⁷⁾ waren in den IR-Spektren von **7a** ($X = S$) und **7b** ($X = Se$) deutlich zu erkennen (1450 bzw. 1480 cm^{-1}). Die unseres Erachtens starken elektronenziehenden Eigenschaften dieser Heterocyklen¹⁸⁾ konnten auch durch die Carbonylschwingungsfrequenzen bestätigt werden – 1705 cm^{-1} im Fall von **7a**, 1710 cm^{-1} im Fall von **7b** –, wobei als Vergleich die Carbonylschwingungsfrequenz in 2,3,5,6-Tetrachlor-*p*-benzochinon bei 1697 cm^{-1} ¹⁹⁾ liegt.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse veranlaßten uns darüber hinaus zu Normalpotentialmessungen (s. Tab. 1).

Tab. 1. Polarographische Redoxpotentiale

System	2a	2b	7a	7b	Tetrachlor- <i>p</i> -benzochinon	<i>p</i> -Benzochinon
$E_{1/2}$ (Volt) ^{a, b)}	-0.66	-0.76	-0.54	-0.63	+0.12	-0.39

a) Mittelwert aus cyclischer Voltammetrie, Gleichstrom- und Wechselstromvoltammetrie. –
b) In DMF, Arbeitselektrode Glasscarbon.

Die Tatsache, daß **7a** und **7b** schwerer reduzierbar sind als *p*-Benzochinon, sollte möglicherweise durch LUMO-Berechnungen erklärt werden können.

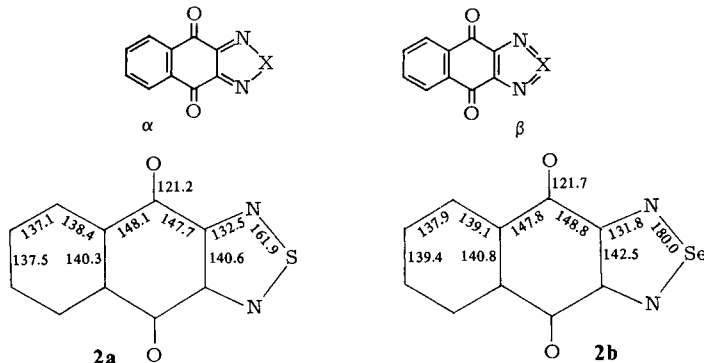


Abb. 1. Mesomere Grenzformeln α und β und röntgenographisch ermittelte Bindungslängen in pm von **2a** und **2b**, gemittelt über die molekulare Symmetrie und zusätzlich bei **2a** über zwei kristallographisch unabhängige Moleküle

Die Konstitutionen von **2a** und der homologen Se-Verbindung **2b** werden durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt. Die beiden Moleküle sind in sehr guter Näherung eben und besitzen *mm*2(C_{2v})-Symmetrie. Die Bindungsverhältnisse können aufgrund der röntgenographisch bestimmten Bindungslängen (Abb. 1) durch die Grenzformeln α und β beschrieben werden. Sowohl die Chalkogen-N- als auch die N-C-Bindungslängen zeigen eine wesentliche Beteiligung der Grenzformel α an, einer starken π -Wechselwirkung der Chalkogendiimid-Einheit mit dem Naphthochinonsystem entsprechend.

Bei der Selenverbindung **2b** ist die Grenzform α etwas stärker beteiligt als bei der homologen Schwefelverbindung **2a**, wie die kleinen Änderungen der Bindungslängen andeuten. Die Verlängerung der C–C-Bindung an der Kondensationsstelle zwischen-Fünfring und Chinonsystem in **2a** und **2b** auf 140.6 bzw. 142.5 pm, verglichen mit 1,4-Naphthochinonstrukturen^{20–22}, sowie die N–C-Bindungslängen von ca. 132 pm und die intermediären Bindungsordnungen der Chalkogen–Stickstoff-Bindungen deuten auf einen ausgeprägten aromatischen Charakter des 6 π -Elektronen enthaltenden Thia- bzw. Selenadiazolsystems in **2a** und **2b** hin. Details der Röntgenstrukturanalysen von **2a** und **2b** werden an anderer Stelle publiziert²³.

Die elektrische Leitfähigkeit der hergestellten Substanzen **2a**, **b**, **7a**, **b** wurde mit Hilfe von Zweipunktmessungen an Einkristallen bestimmt. Da sich Leitsilberpasten als ungeeignet zur Kontaktierung erwiesen, wurden die Messungen mit Graphit-Kontakten durchgeführt. Die Leitfähigkeitswerte bei Raumtemperatur lagen bei allen Kristallen unterhalb von $10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ und damit in einem Bereich, der typisch ist für organische Isolatoren, bei denen die elektrische Leitfähigkeit durch Verunreinigungen unterhalb des ppb-Bereichs bestimmt wird.

Daß es sich bei den untersuchten Kristallen um Isolatoren handelt, wurde außerdem auch durch optische Untersuchungen nachgewiesen. Von der Verbindung mit der symmetrischen Schwefelanordnung, **7a**, ließen sich durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels Kristalle ziehen, die von der Größe und Oberflächenqualität her für Absorptions- und Reflexionsmessungen geeignet waren. Diese Messungen lieferten für den Bandabstand einen Isolatoren-typischen Wert von 2.9 eV.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* –, der *Volkswagenstiftung*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir sehr für die besondere Förderung unserer Untersuchungen, den Herren Professor Dr. S. Hünig und Dipl.-Chem. B. Ort, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, für die Redoxpotentialmessungen, Herrn Apotheker R. Lörwald, Herrn F. Beran und Fräulein B. Wallenwein für die Anfertigung der Massenspektren, Herrn Dr. W. Kramer und Herrn G. Beutel für die Anfertigung und Diskussion der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren, Frau B. Gotta, Frau B. Weingärtner und Herrn D. Holzmann für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90E und WM 250 mit Fourier-Einheit, Bruker-Physik AG, Karlsruhe-Forchheim. – Massenspektren: Varian MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen, und ZBA der Fa. Vacuum Generator. – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau, Schwefelwerte wurden nach der Schöniger-Methode erhalten, teilweise unter Verwendung des Titroprocessors 636 in Verbindung mit ionenselektiven Elektroden der Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz. – Redoxpotentiale: PAR 170, Referenzelektrode Ag/AgCl in CH₃CN, Eichung mit Bisdiphenylchromiodid, Potential –0.75 V. Dipolarisatorkonzentration ca. 5×10^{-4} mol/l, Leitsalz Tetrabutylammonium-tetrafluorborat 5×10^{-2} mol/l.

Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion (2a): MS (100 eV): m/z (%) = 218 (M^+ , 5), 217 (8), 216 (100), 158 (3), 136 (23), 130 (4), 104 (54), 102 (10), 76 (29), 75 (11), 74 (6), 51 (4), 50 (18).

Naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazol-4,9-dion (2b): In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohr werden 1.88 g (10.0 mmol) 2,3-Diamino-1,4-naphthochinon (**1**), 300 ml wasserfreies Dichlormethan und 7 ml destilliertes Triethylamin vorgelegt. Unter Rühren wird 1.35 ml (20.0 mmol) Seleninylchlorid langsam bei Raumtemp. zuge tropft, danach noch 3 h weitergerührt. Das abgesaugte Produkt wird mit Dichlormethan gewaschen und aus 250 ml 1,2-Dichlorethan umkristallisiert: gelbe, glänzende Blättchen. Ausb. 1.21 g (46%); Subl. >99°C; Schmp. 293°C. – IR (KBr): 3080, 3060 (Aromat), 1685 (C=O), 1470 cm⁻¹ (C=N). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 217 (4.21), 261 (4.29), 312 nm (4.28). – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.32–7.91 (m, AA'BB'-System; Aromaten-H). – ¹³C-NMR (62.89 MHz, [D₆]DMSO): δ = 178.2 (s; C-4, -9), 159.7 (s; C-3a, -9a), 134.8 (d; C-6, -7), 134.0 (s; C-4a, -8a), 127.6 (d; C-5, -8). – MS (100 eV): m/z (%) = 266 (M⁺, 15), 265 (8), 264 (77), 263 (3), 262 (36), 261 (12), 260 (13), 212 (3), 184 (8), 159 (3), 158 (27), 132 (6), 130 (4), 104 (100), 103 (3), 102 (37), 80 (5), 76 (54), 75 (23), 74 (11), 51 (10), 50 (38).

C₁₀H₄N₂O₂Se (263.1) Ber. C 45.65 H 1.53 N 10.64 Gef. C 45.63 H 1.60 N 10.50

Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion-dioxim (3a): 216 mg (1.0 mmol) **2a** und 840 mg (12.0 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 5 ml Pyridin werden 8 h im Wasserbad erhitzt, das entstandene Dioxim mit verd. Schwefelsäure ausgefällt und gut mit Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Dioxan; gelbe Nadeln. Ausb. 177 mg (72%); Subl. >160°C; Schmp. 270°C. – IR (KBr): 3270–3240 (OH), 1485 cm⁻¹ (C=N). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 218 (4.40), 223 (sh, 4.41), 231 (sh, 4.41), 276 (4.55), 300 nm (sh, 4.53). – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 12.96 (s, 2H; 2 OH), 8.26–7.49 (m, AA'BB'-System, 4H; Aromaten-H). – MS (100 eV): m/z (%) = 246 (M⁺, 100), 199 (39), 186 (50), 166 (54), 140 (37), 102 (27), 76 (24).

C₁₀H₆N₄O₂S (246.2) Ber. C 48.79 H 2.46 N 22.76 S 13.00
Gef. C 48.79 H 2.51 N 22.49 S 12.78

Naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazol-4,9-dion-dioxim (3b): Aus 263 mg (1.0 mmol) **2b** und 840 mg (12.0 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 5 ml Pyridin analog **3a**. Umkristallisation aus Dioxan; gelbes Pulver. Ausb. 136 mg (68%); Schmp. 254–255°C. – IR (KBr): 3260 (OH), 1485 cm⁻¹ (C=N). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 216 (sh, 4.57), 241 (4.55), 292 (4.68), 360 nm (sh, 4.20). – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 13.08 (s, 2H; 2 OH), 8.19–7.48 (m, AA'BB'-System, 4H; Aromaten-H). – MS (100 eV): m/z (%) = 294 (M⁺, 100), 167 (76), 140 (54), 114 (39), 102 (34), 76 (32).

C₁₀H₆N₄O₂Se (293.2) Ber. C 40.97 H 2.06 N 19.11 Gef. C 40.85 H 2.06 N 18.33

Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion-monohydraton (4a): Zu einer Suspension von 200 mg (0.9 mmol) **2a** in 15 ml Methanol tropft man unter Rühren bei 40°C eine Lösung von 0.5 ml 100proz. Hydrazinhydrat in 2 ml Methanol, rührt noch 24 h bei 40°C weiter, läßt erkalten und wäscht den Niederschlag mit Methanol nach. Umkristallisation aus 95proz. Ethanol; braune Nadeln. Ausb. 154.6 mg (73%); Subl. >170°C; Schmp. 210°C (Zers.). – IR (KBr): 3380, 3250, 3180 (NH₂), 1660 (C=O), 1560 (δNH₂), 1520 cm⁻¹ (C=N). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 205 (4.56), 222 (4.52), 253 (4.56), 305 (4.53), 348 (4.51), 440 nm (4.29). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 10.56, 10.12 (2H; NH₂), 8.33–7.40 (m, ABMM'-System, 4H; Aromaten-H). – MS (100 eV): m/z (%) = 230 (100), 229 (44), 146 (20), 114 (36), 102 (30), 88 (29), 76 (32), 50 (28).

C₁₀H₆N₄OS (230.2) Ber. C 52.16 H 2.63 N 24.33 S 13.92
Gef. C 52.38 H 2.59 N 23.56 S 13.77

Naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazol-4,9-dion-monohydraton (4b): Aus 200 mg (0.76 mmol) **2b** in 15 ml Methanol und 0.4 ml 100proz. Hydrazinhydrat in 2 ml Methanol analog **4a**. Umkristallisation aus 95proz. Ethanol; rote Nadeln. Ausb. 137 mg (65%); Subl. >171°C, Schmp. 213°C (Zers.). – IR (KBr): 3460, 3420, 3360 (NH₂), 1655 (C=O), 1590 (C=C), 1510 cm⁻¹ (C=N). –

UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 210 (4.59), 254 (4.59), 324 (4.63), 352 (sh, 4.59), 454 nm (4.26). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ = 9.8, 11.3 (d, 2H; NH_2), 8.43–7.35 (m, ABMM'-System, 4H; Aromaten-H). – MS (100 eV): m/z (%) = 264 (M^+ , 32), 158 (21), 104 (94), 102 (45), 76 (100), 75 (50), 74 (30), 51 (28), 50 (85).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{OSe}$ (277.2) Ber. C 43.34 H 2.18 N 20.22 Gef. C 43.07 H 2.38 N 19.91

Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion-mono-p-tosylhydrizon (5a): 2.16 g (10.0 mmol) **2a** werden zu einer Lösung von 1.86 g (10.0 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 100 ml Methanol und 60 ml Tetrahydrofuran gegeben. Unter Zusatz von 1 ml konz. Salzsäure wird die Reaktionslösung 12 h unter Rückfluß erhitzt; nach Abkühlen wird das analysenreine Produkt abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen: gelbliche Nadeln. Ausb. 3.7 g (96%); Schmp. 229°C unter Blasenbildung. – IR (KBr): 3130 (Aromat), 1675 (C=O), 1595 (C=C), 1365, 1170 cm^{-1} (SO_2 -N). – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 276 (4.80), 294 (4.79), 327 nm (4.75). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.47–7.30 (m, 8H; Aromaten-H), 2.41 (s, 3H; CH_3). – MS (100 eV): m/z (%) = 228 ($\text{M} - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{S}^+$, 27), 200 (99), 168 (27), 146 (35), 140 (51), 128 (41), 120 (100), 104 (71).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$ (384.5) Ber. C 53.11 H 3.15 N 14.57 S 16.68
Gef. C 52.58 H 3.40 N 14.31 S 16.58

Naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazol-4,9-dion-mono-p-tosylhydrizon (5b): Aus 526 mg (2.0 mmol) **2b**, 570 mg (2.5 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 10 ml Methanol, 20 ml Tetrahydrofuran und 0.6 ml konz. Salzsäure analog **5a**. Gelbe, feine Nadeln. Ausb. 828 mg (96%); Schmp. 230°C. – IR (KBr): 3070 (Aromat), 1670 (C=O), 1600 (C=C), 1360, 1170 cm^{-1} (SO_2 -N). – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 310 (4.69), 330 (sh, 4.67), 478 nm (sh, 3.92). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.34–7.29 (m, 8H; Aromaten-H), 2.41 (s, 3H; CH_3). – MS (100 eV): m/z (%) = 276 ($\text{M} - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{S}^+$, 58).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{SSe}$ (431.3) Ber. C 47.34 H 2.80 N 12.99 Gef. C 46.53 H 3.14 N 12.85

4H,8H-Benzol[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion (7a): 0.56 g (3.30 mmol) 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzochinon (**6**) werden mit 6 ml destilliertem Thionylchlorid 24 h auf 80°C erhitzt, das überschüssige Thionylchlorid i. Vak. abgezogen, anschließend mehrfach aus Dimethylformamid und Aktivkohle umkristallisiert. Hellbraune, glänzende Blättchen. Ausb. 0.41 g (55%); Subl. > 137°C; Schmp. > 300°C. – IR (KBr): 1705 (C=O), 1450 cm^{-1} (C=N). – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 223 (4.38), 263 (sh, 4.36), 294 nm (4.44). – $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, DMSO): δ = 168.7 (s; C-4, -8), 157.9 (s; C-3a, -4a, -7a, -8a). – MS (100 eV): m/z (%) = 226 (M^+ , 9), 225 (9), 224 (100), 198 (5), 197 (4), 196 (53), 166 (9), 138 (5), 113 (3), 112 (24), 86 (24), 84 (24), 58 (20), 54 (20), 52 (3), 46 (16), 38 (9), 32 (51).

$\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (224.2) Ber. C 32.14 N 24.99 S 28.60 Gef. C 32.27 N 25.17 S 28.47

4H,8H-Benzol[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]selenadiazol-4,8-dion (7b): Aus 2.0 g (12.0 mmol) **6**, 300 ml wasserfreiem Dichlormethan, 20 ml Triethylamin und 2.4 ml (36.0 mmol) Seleninylchlorid analog **2b**. Die Reaktionsmischung wird nach dem Zutropfen von Seleninylchlorid noch 4 h unter Rückfluß erhitzt und 12 h bei Raumtemp. weitergerührt. Das dunkelbraune selenhaltige Produkt wird abgesaugt, mit Dichlormethan gewaschen, mehrfach aus wasserfreiem Dimethylformamid und Aktivkohle umkristallisiert. Transparente, hellgelbe Prismen, die Lösungsmittel einschließen; im lösungsmittelfreien Zustand zerfallen die Kristalle zu Pulver. Ausb. 430 mg (12%); Subl. > 250°C; Schmp. > 300°C. – IR (KBr): 1710 (C=O), 1480 cm^{-1} (C=N). – UV (0.1N NaOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 216 (4.42), 236 (sh, 4.37), 300 (4.34), 364 nm (4.14). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 160.8 (s, C-3a, -4a, -7a, -8a), wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung ist das Signal für C-4, C-8 nicht faßbar.

$\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{Se}_2$ (318.0) Ber. C 22.66 N 17.62 Gef. C 22.59 N 17.64

4*H*,8*H*-Benzof[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion-dioxim (8a): Aus 224 mg (1.0 mmol) **7a** und 840 mg (12.0 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 5 ml Pyridin analog **3a** (12 h); nach Abkühlen wird die Reaktionslösung auf Eis gegossen. Umkristallisation aus Dioxan; gelbliches Pulver. Ausb. 230 mg (91%); Schmp. 280 °C (Zers.). – IR (KBr): 3220–2900 (OH), 1470 cm⁻¹ (C=N). – UV (CH₃CN) (nicht vollständig gelöst): λ_{max} (lg ε) = 290, 350 nm (sh). – MS (100 eV): *m/z* (%) = 254 (M⁺, 100), 224 (39), 207 (59), 176 (63), 84 (31), 73 (76), 70 (64), 58 (34), 46 (82), 44 (99).

C₆H₂N₆O₂S₂ (254.3) Ber. C 28.34 H 0.79 N 33.05 Gef. C 28.28 H 0.72 N 31.64*)

*) Der N-Wert ist nicht zu verbessern.

4*H*,8*H*-Benzof[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion-dihydraton (9a): Zu einer Suspension von 224 mg (1.0 mmol) **7a** in 15 ml Methanol tropft man unter Rühren 0.3 ml 100proz. Hydrazinhydrat in 2 ml Methanol. Es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend werden 0.2 ml Hydrazinhydrat in 1 ml Methanol dazugegeben. Wird noch 1 h weiter erhitzt, so erhält man analysenreines Dihydraton **9a**. Ausb. 250 mg (99%); Subl. > 199 °C; Schmp. 290 °C (Zers.). – IR (KBr): 3380, 3240 (NH₂), 1585 (δNH₂), 1545, 1470 cm⁻¹ (C=N). – UV (CH₃CN) (nicht vollständig aufgelöst): λ_{max} (lg ε) = 276, 320, 348, 400 nm (sh).

C₆H₄N₈S₂ (252.3) Ber. C 28.57 H 1.60 N 44.41 S 25.42

Gef. C 28.05 H 1.71 N 44.46 S 26.01

4*H*,8*H*-Benzof[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion-di-*p*-tosylhydraton (10a): Aus 448 mg (2.0 mmol) **7a**, 744 mg (4.0 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid, 30 ml Methanol, 15 ml Tetrahydrofuran und 0.6 ml Salzsäure analog **5a**. Gelbliche Nadeln. Ausb. 1.1 g (98%). Schmp. 266 °C (Zers.). – IR (KBr): 3180, 2930 (Aromat), 1600 (Aromat), 1365, 1165 cm⁻¹ (SO₂-N). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 220 (4.93), 284 (4.78), 346 nm (sh, 4.50). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.96–7.32 (m, 8H; Aromaten-H), 2.37 (s, 6H; 2 CH₃). – MS (100 eV): *m/z* (%) = 248 (M – 2 C₇H₇O₂S⁺, 13), 220 (20), 156 (64), 139 (29), 102 (38), 92 (88), 91 (100), 70 (30), 65 (86), 64 (27).

C₂₀H₁₆N₈O₄S₄ (560.7) Ber. C 42.85 H 2.88 N 19.98 S 22.88

Gef. C 42.47 H 2.85 N 19.73 S 23.08

1) R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **99**, 433 (1975).

2) R. Neidlein und P. Leinberger, Angew. Chem. **87**, 811 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 762 (1975).

3) R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **99**, 465 (1975).

4) R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **101**, 35 (1977).

5) R. Neidlein und P. Leinberger, Synthesis **1977**, 63.

6) R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, Chem. Ber. **110**, 3149 (1977).

7) R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, Chem. Ber. **111**, 698 (1978).

8) R. Neidlein, P. Leinberger und A. Hotzel, Org. Mass Spectrom. **12**, 628 (1977).

9) R. Neidlein und W. Lehr, Chem.-Ztg. **104**, 111 (1980).

10) R. Neidlein und W. Lehr, Chem.-Ztg. **104**, 200 (1980).

11) R. Neidlein und W. Lehr, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **314**, 478 (1981).

12) R. Neidlein und W. Lehr, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **314**, 650 (1981).

13) R. Neidlein und W. Lehr, Heterocycles **16**, 1187 (1981).

14) D. Tran-Viet, geplante Dissertation, Univ. Heidelberg 1982.

15) A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon und M. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5070 (1980).

16) R. Neff und O. Bayer, Chem. Ber. **90**, 1137 (1957).

17) R. Luzzati, Acta Crystallogr. **4**, 193 (1951).

18) E. Sawicki und A. Carr, J. Org. Chem. **22**, 507 (1957).

19) B. S. Kikot, A. A. Matveeva, U. S. Martynov, A. N. Makarova und A. Y. Berlin, Zh. Obshch. Chim. **38**, 919 (1968) [Chem. Abstr. **69**, 72387 (1968)].

20) M. R. Arshadi, Org. Mass Spectrom. **13**, 379 (1978).

21) J. Gaultier und Ch. Hauw, Acta Crystallogr. **18**, 179 (1965).

22) A. Thozet und J. Gaultier, Acta Crystallogr., Sect. B **33**, 1052 (1977).

23) A. Gieren und V. Lamm, Acta Crystallogr., Sect. B, im Druck (1982).

[456/81]