

Mehrstufige reversible Redoxsysteme, LVIII^[1]

2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene – ein neuer Acceptorotyp: Synthese und allgemeine Eigenschaften

Erhard Günther^[2] und Siegfried Hünig*

Institut für Organisch Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 30. November 1991

Key Words: Redox systems / Electron transfer / Hetero quinones / Electron acceptors / Thieno[3,2-*b*]thiophene derivatives

Multistep Reversible Redox Systems, LVIII^[1]. – 2,5-Bis(cyanoimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophenes – a New Acceptor Type: Synthesis and Common Properties

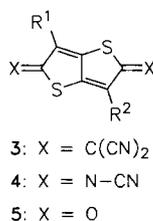
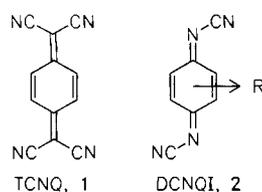
The synthesis of a variety of substituted 2,5-bis(cyanoimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophenes (**4**) and the corresponding diones (**5**) is described. Different substituents on the acceptors

4 and **5** allow the redox potentials of these reversible two-step redox systems to be varied over a wide range.

Zur Synthese von elektrisch leitfähigen Charge-Transfer (CT)-Komplexen oder Radikalanionsalzen haben sich organische Elektronenacceptoren wie Tetracyanquinodimethane (TCNQ, **1**)^[3] und *N,N'*-Dicyanquinodimine (DCNQI, **2**)^[4] als besonders erfolgreich erwiesen. Bei beiden Verbindungsklassen handelt es sich um zwei-stufig reversible Redoxsysteme vom Wurster-Typ^[5], deren Acceptor-Endfunktionen =C(CN)₂ bzw. =NCN über ein sechsgliedriges carbocyclisches π -Ringsystem miteinander verbunden sind. Diese Struktur verleiht ihren Radikalanionen hohe thermodynamische Stabilität und gewährleistet in den Radikalsalzen und CT-Komplexen eine Stapelanordnung, die eine wirksame elektronische Wechselwirkung im Festkörper zur Folge hat.

Mit den in den letzten Jahren intensiv bearbeiteten *N,N'*-Dicyanquinodiminen, die mit breit variablen Substituenten aus den entsprechenden Chinonen, Bis(trimethylsilyl)carbodimid und Titan-tetrachlorid in Dichlormethan zugänglich sind^[6], gelang der Durchbruch zu hochleitfähigen Radikalanionsalzen^[7]. Dabei hat sich gezeigt^[8], daß die Substituenten am benzochinoiden DCNQI-Acceptor eine entscheidende Rolle beim Aufbau eines stabilen Kristallgitters und damit an den elektronischen Eigenschaften der Radikalanionsalze spielen.

Wir waren nun daran interessiert zu erfahren, wie sich Dicyandiimine mit heterochinoidem π -Ringsystem als Elektronenacceptoren in leitfähigen Radikalanionsalzen und Charge-Transfer-Komplexen verhalten. Als geeigneter Grundkörper erschien uns das von Thieno[3,2-*b*]thiophen abgeleitete Chinon. Inzwischen wurde über den von diesem System abgeleiteten Acceptor mit =C(CN)₂-Endgruppen **3** und einige gut leitfähige CT-Komplexe berichtet^[9].

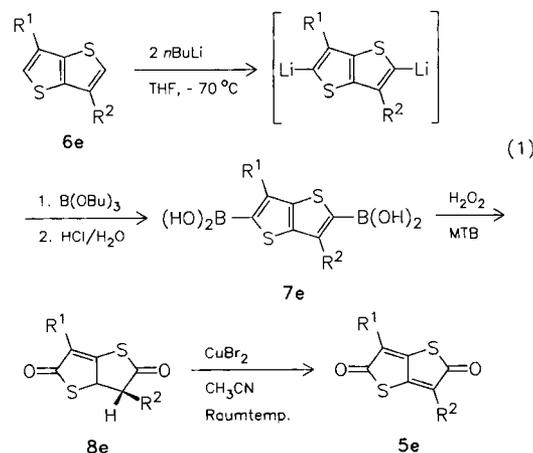


In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese und Eigenschaften von 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophenen (**4**), über deren leitfähige CT-Komplexe wir kürzlich erstmals berichtet haben^[10], und deren Vorstufen, die Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione (**5**), zusammen mit ihren elektrochemischen Eigenschaften.

Synthese der Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione (**5**)

Zur Darstellung der Thiolactone **5** sind zwei alternative Synthesewege^[11,12] beschrieben, die sich beide über mehrere Reaktionsstufen erstrecken und nur geringe Ausbeuten liefern (<17%).

Der in Gleichung (1) dargestellte Syntheseweg stellt eine Modifizierung des nach Lit.^[11] beschriebenen Weges dar und führte nach Abwandlung des ersten und letzten Reaktions-schrittes zu akzeptablen Ausbeuten (35–46%).



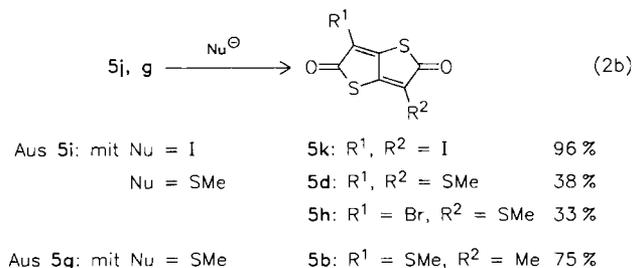
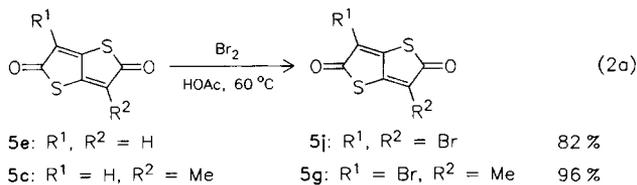
$R^1, R^2 = H$ 45% Ausbeute über alle Stufen

Der Syntheseweg soll am Beispiel des Grundkörpers Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (**5e**) verdeutlicht werden:

Durch doppelte Deprotonierung von Thieno[3,2-*b*]thiophen (**6e**)^[13] mittels *n*-Butyllithium entsteht das Dilithiumsalz von **6e**. Damit entfällt der Umweg über den Metall/Halogen austausch an 2,5-Dibromthieno[3,2-*b*]thiophen, das erst aus **6e** dargestellt werden muß. Die anschließende Umsetzung mit Tri-*n*-butylborat und nachfolgende Hydrolyse liefert die Bisboronsäure **7e**, die mit H₂O₂ zu 3,3a-Dihydrothieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (**8e**) oxidiert wird. Die beschriebene Dehydrierung von **8e** zu **5e** ließ sich auch nach mehreren Versuchen nicht reproduzieren^[11]. Als erfolgreiches Oxidationsreagens erwies sich Kupfer(II)-bromid in Acetonitril, das **8e** quantitativ in das Dion **5e** überführt (45% Ausbeute über alle Schritte).

Da die in Gleichung (1) beschriebene Synthese neben dem Grundkörper **5e** auf die alkylsubstituierten Vertreter **5a** und **5c** beschränkt blieb, und wir an einer möglichst umfassenden Variation der Substituenten R¹ und R² interessiert waren, galt es, neue, möglichst universell einsetzbare Synthesewege zu entwickeln.

Die Synthese der halogenhaltigen Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione (**5f, g, i, j**) erfolgt durch direkte Halogenierung der mono- bzw. unsubstituierten Verbindungen (**5c, e**) mit Brom oder Sulfurylchlorid (vgl. Gleichung 2a). Durch nucleophile Substitution der Bromatome in Verbindung **5j** mit Nucleophilen wie Iodid oder Methanthiolat gelingt die Synthese der sonst nur schwer zugänglichen Derivate **5d** und **5k** (vgl. Gleichung 2b). Diese im Falle von **5k** quantitativ verlaufende Umsetzung vom Finkelstein-Typ erlaubt eine weitreichende Modifizierung des Substituentenmusters R¹ und R² am Thieno[3,2-*b*]thiophen-Gerüst.



Eigenschaften der Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione (**5**)

Die Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione **5a–k** (Tab. 1) sind gelbe bis rote, kristalline Verbindungen, die unzersetzt schmelzen, leicht sublimieren und in polaren Solvenzien gut löslich sind. Spektroskopische Merkmale dieser Verbindungsklasse sind – je nach Substitutionsmuster – eine oder zwei C=C-Valenzschwingungen (1525–1600 cm⁻¹) sowie eine oder zwei charakteristische C=O-Valenzschwingungen (1670–1700 cm⁻¹), die meist stark verbreitert sind.

Da es sich bei den Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dionen (**5**) formal um α,β -ungesättigte Thiolactone handelt, ist die Absorption der Carbonylgruppe gegenüber 1,4-Benzochinonen um ca. 30 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Tab. 1. Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione **5a–k**, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Redoxpotentiale (E_2 , E_1) und lg K_{SEM} -Werte

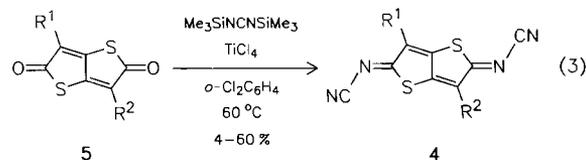
Verb. Nr.	R ¹	R ²	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	E_2 ^[a] [V]	E_1 ^[a,b] [V]	lg K_{SEM}
5a	Me	Me	38 ^[c]	152	-0.70	-1.23	9.07
5b	SMe	Me	75 ^[d]	126	-0.56	-1.08	8.69
5c	Me	H	46 ^[c]	98	-0.49	-1.07	9.92
5d	SMe	SMe	38 ^[e]	152	-0.44	-0.92	8.02
5e	H	H	45 ^[c]	166	-0.49	-1.07	9.92
5f	Cl	Me	32 ^[f]	167	-0.46	-1.02	9.58
5g	Br	Me	96 ^[f]	197	-0.46	-1.01	9.32
5h	Br	SMe	33 ^[e]	157	-0.35	-0.85	8.44
5i	Br	H	75 ^[g]	152	-0.36	-0.92	9.44
5j	Br	Br	82 ^[h]	225	-0.24	-0.81	9.69
5k	I	I	96 ^[h]	248	-0.26	–	–

[a] Dichlormethan, Pt versus Ag/AgCl. – [b] Quasireversibel. – [c] Bezogen auf die Thieno[3,2-*b*]thiophene. – [d] Bezogen auf **5g**. – [e] **5d** und **5h** bezogen auf **5j**. – [f] Bezogen auf **5c**. – [g] Bezogen auf **5e**. – [h] Bezogen auf **5j**.

Die UV/Vis-Spektren (Acetonitril) zeigen im allgemeinen drei bis vier Absorptionsbanden: einen $\pi-\pi^*$ -Übergang bei 220–230 nm (lg $\epsilon = 3.9-4.5$), einen $\pi-\pi^*$ -Übergang bei 278–285 nm (lg $\epsilon = 3.5-4.3$), ein oder zwei starke $\pi-\pi^*$ -Übergänge bei 300–447 nm (lg $\epsilon = 3.3-4.7$) sowie bei den alkyl- bzw. unsubstituierten Verbindungen **5a, c, e** eine Absorption bei 370–390 nm (lg $\epsilon = 2.5-2.7$), die auf einen $n-\pi^*$ -Übergang hinweist. Die stärkste $\pi-\pi^*$ -Absorptionsbande wird durch Substituenten signifikant bathochrom verschoben [$\Delta\lambda$ (nm) = +4 (Me), +12 (Br, Cl), +32 (I) und +62 (SMe)], so daß die schwache $n-\pi^*$ -Absorption bei den Halogen- und Methylthio-substituierten Verbindungen vollständig überlagert wird.

Synthese der 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene (**4**)

Die Synthese der Thieno[3,2-*b*]thiophene **4** (Tab. 2) basiert auf dem für die Synthese der DCNQIs (**2**) beschriebenen Weg^[6]. Allerdings versagen die für die DCNQIs bewährten Standardbedingungen. Erst in 1,2-Dichlorbenzol bei 60°C konnten die wesentlich reaktionsträgeren Thiolactone **5** zu **4** umgewandelt werden (Gleichung 3)^[14].



Eigenschaften der 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene (**4**)

Alle Thieno[3,2-*b*]thiophene **4** liegen – abhängig von ihrem Substitutionsmuster – als gelbe bis rote Festkörper vor, die bei 0°C unbegrenzt haltbar sind. Die disubstitu-

Tab. 2. 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene, Ausbeuten, Zersetzungspunkte (Zers.-P.), Redoxpotentiale (E_2 , E_1) und $\lg K_{SEM}$ -Werte

Verb. Nr.	R ¹	R ²	Ausb. [%]	Zers.-P. [°C]	$E_2^{[a]}$ [V]	$E_1^{[a]}$ [V]	$\lg K_{SEM}$
4a	Me	Me	42	230	-0.05	-0.46	7.03
4b	Me	SMe	30	242	+0.01	-0.38	6.58
4c	Me	H	16	165	+0.01	-0.42	7.20
4d	SMe	SMe	14	262	+0.09	-0.28	6.15
4e	H	H	5	195	+0.10	-0.33	7.34
4f	Cl	Me	39	192	+0.12	-0.31	7.22
4g	Br	Me	59	237	+0.12	-0.32	7.34
4h	Br	SMe	12	240	+0.18	-0.22	6.75
4i	Br	H	4	226	+0.21	-0.23	7.51
4j	Br	Br	49	272	+0.30	-0.14	7.29
4k	I	I	47	246	+0.29	-0.14	7.14

[a] Dichlormethan, Pt versus Ag/AgCl.

ierten Vertreter sind weitaus stabiler als mono- bzw. unsubstituierte Derivate, die sich schon unter den Reaktionsbedingungen teilweise zersetzen (vgl. Ausbeuten der Verbindungen 4e und 4i in Tab. 2).

Die für die *N,N'*-Dicyaninchinondiimine (2) beschriebene Empfindlichkeit gegen Nucleophile^[6] ist auch den *N,N'*-Dicyan-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-diiminen 4 zu eigen. Sie läßt sich positiv bei der Reaktionskontrolle (Entwicklung von Dünnschichtchromatogrammen) nutzen, da alle Thieno[3,2-*b*]thiophen-chinoiden Systeme beim Bedampfen mit Basen wie Methylamin intensiv gelbe bis rotviolette Farbflecke ergeben. Dieser Nachweis ist sensibler als die Detektion mit UV-Licht und beruht auf einer Redoxreaktion unter Bildung der entsprechenden semichinoiden Radikalanionen.

Die 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene zeigen charakteristische $C\equiv N$ - ($2175-2190\text{ cm}^{-1}$), $C=C$ - ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$) und $C=N$ - ($1525-1550\text{ cm}^{-1}$) Valenzschwingungen, die im Vergleich zu den Valenzschwingungen analog substituierter *N,N'*-Dicyaninchinondiimine (2)^[6] nur unwesentlich verschoben sind.

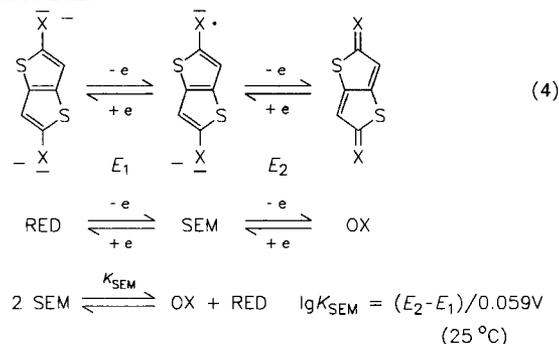
Die UV/Vis-Spektren (Acetonitril) zeigen eine, zuweilen mit Schultern versehene, $\pi-\pi^*$ -Absorption bei $220-250\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.4-3.9$) sowie einen oder mehrere $\pi-\pi^*$ -Übergänge bei $370-420\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4-4.5$), die durch Substituenten nur geringfügig beeinflußt werden.

Cyclische Voltammetrie Thieno[3,2-*b*]thiophen-chinoider Acceptoren

Gemäß dem etablierten allgemeinen Strukturprinzip^[5,15] für zweistufige, reversible Redoxsysteme läßt sich für 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene (4) und Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione (5) als Systeme vom Wurster-Typ das in Gleichung (4) wiedergegebene, den Verbindungsklassen 1 und 2 analoge Redoxverhalten verzeichnen.

In Tab. 1 und 2 sind die durch cyclische Voltammetrie bestimmten Redoxpotentiale E_2 und E_1 für die Thieno[3,2-*b*]thiophen-chinoiden Acceptoren 4 und 5^[16] sowie die $\lg K_{SEM}$ -Werte zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Potentiallagen E_2 und E_1 durch unterschiedliche Substitution beliebig variiert werden können. Stark elektronenziehende

Substituenten (Cl, Br, I) verschieben die Potentiale zu höherwertigen Werten und erleichtern damit die Aufnahme eines Elektrons, während elektronenschiebende Substituenten (Alkyl) diese erschweren. Interessant ist, daß Alkylthio-Substituenten die ansonsten hohe Stabilität der Radikalanionen, die sich in großen $\lg K_{SEM}$ -Werten widerspiegelt, deutlich herabsetzen.



X = N-CN, X = O

Eine Korrelation der Redoxpotentiale E_2 von elf 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophenen (4) mit den Potentialen E_2 der analog substituierten Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione (5) ist in Abb. 1 dargestellt (Korrelationskoeffizient = 0.985). Der Austausch der beiden Carbonylfunktionen durch zwei Cyanimino-Funktionen bewirkt eine vom Substituentenmuster relativ unabhängige Potentialsteigerung um $+0.49\text{ V}$.

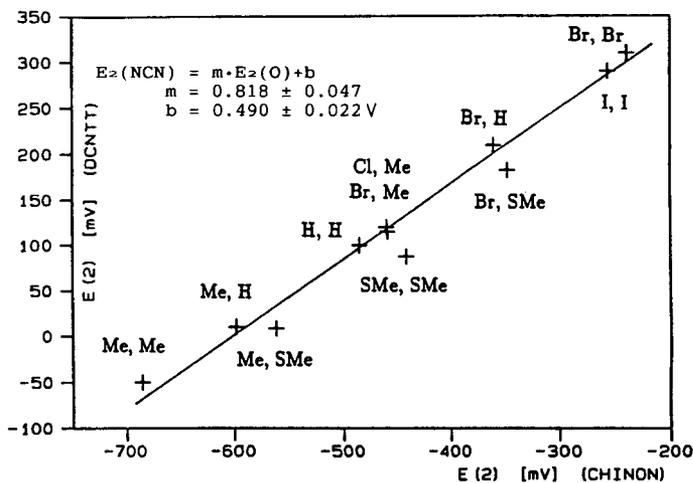


Abb. 1. Korrelation der Redoxpotentiale E_2 der 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene 4 und Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione 5

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Stiftung Volkswagenwerk*, der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der zusätzlich E.G. ein Promotionsstipendium gewährte.

Experimenteller Teil

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (korr.): Kofler-Heiztisch (Fa. Reichert). — IR: Perkin-Elmer 1420 und Nicolet 5 DXC FT-IR-Spektrometer. — UV: Perkin Elmer 330 (λ in nm, ϵ in $\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). — Blitzchromatographie: Silicagel (Fa. Woelm) (0.032 bis $0.064\ \mu\text{m}$). — ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 und WM 400 SY. — MS: Varian MAT CH 7 und Finnigan MAT 8200 (Datensystem

SS 220). Massenfnebestimmungen: Gerät 8200 Finnigan MAT (70 eV) (Peak-Matching-Methode mit Perfluorokerosin). — Polarographie: Amel 553 (Potentiostat) und EG & G Parc 175 (Programmer); Arbeitselektrode: Platin (Durchmesser 1.0 mm), Gegenelektrode: Wolfram, Referenzelektrode: Ag/AgCl-Elektrode (Acetonitril), gegen Ferrocen geeicht. — Alle Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, in ausgeheizten Glasgeräten unter getrocknetem Schutzgas durchgeführt.

Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dione

3,6-Dimethylthieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5a): Zu einer Lösung von 3.00 g (17.8 mmol) 3,6-Dimethylthieno[3,2-*b*]thiophen^[17] in 150 ml absol. THF werden bei -70°C 28.1 ml 1.90 N (53.4 mmol) *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Man läßt innerhalb 1 h auf Raumtemp. kommen und rührt weitere 30 min bei dieser Temp. Nach erneutem Abkühlen auf -70°C werden innerhalb von 30 min 17.8 g (7.74 mmol) Tri-*n*-butylborat (in 30 ml absol. THF) zugegeben. Man läßt über Nacht auf Raumtemp. kommen. Nach Zugabe von 30 ml 2.00 N HCl wird die organische Phase dreimal mit je 100 ml kalter 2.00 N NaOH extrahiert. Die wäßrigen Phasen werden mit kalter 2.00 N H_2SO_4 angesäuert, die sich abscheidende Diboronsäure **7a** wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird sie in 250 ml *tert*-Butylmethylether suspendiert und bei 0°C mit 39 ml 35proz. H_2O_2 -Lösung versetzt. Nach 12 h wird die wäßrige Phase abgetrennt, die organische Phase mehrmals mit gesättigter Eisen(II)-sulfat-Lösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillation des Solvens i. Vak. verbleibt ein gelber Rückstand. Dieser wird in 200 ml absol. Acetonitril gelöst und die Lösung mit 6.32 g (28.3 mmol) Kupfer(II)-bromid in 50 ml absol. Acetonitril versetzt. Die grünschwarze Mischung wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Solvens abdestilliert, der Rückstand über Kieselgel (Dichlormethan) filtriert und sublimiert ($60^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr). Die erhaltene gelbrote Festsubstanz wird durch Blitzchromatographie weiter gereinigt (Silicagel, Petrolether/Dichlormethan = 7.5:3). Man erhält 1.34 g (38%) **5a** als gelbe Prismen, Schmp. 152°C (Lit.^[11] 152°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2892\text{ cm}^{-1}$ (C—H), 2800 (C—H), 1675 (C=O), 1587, 1220, 1013, 901, 668, 648. — UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 227\text{ nm}$ (4.040), 311 (4.272), 321 (sh, 4.249), 377 (2.569).

3-Methyl-6-(methylthio)thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5b): Zu einer Suspension von 0.05 g (0.19 mmol) 3-Brom-6-methylthieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (**5g**) in 5 ml absol. Toluol werden bei Raumtemp. 0.03 g (0.38 mmol) Natriummethanthiolat (NaSMe) gegeben. Anschließend wird 5 d bei 60°C gerührt. Von der rotbraunen Suspension wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der braune Rückstand wird in Dichlormethan suspendiert und über eine kurze Säule (Silicagel 0.064–0.2 Mesh, Dichlormethan) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Produkt durch Blitzchromatographie (Silicagel, Dichlormethan/Pentan 1:1.4) gereinigt. Die Umkristallisation aus Ethanol ergibt 30 mg (75%) **5b** in Form gelboranger Nadeln, Schmp. $125\text{--}127^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1670 (C=O), 1590 (C=C), 1530 (C=C), 1420, 1360, 1305, 1250, 1190, 1110, 970, 880, 820, 760, 700, 680, 660. — UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 228\text{ nm}$ (3.974), 285 (3.863), 362 (3.974), 435 (3.375). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 2.67$ (s, SCH_3), 2.07 (s, CH_3). — MS (70 eV): m/z (%) = 230 (100) [M^+], 202 (22) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 197 (19) [$\text{M}^+ - \text{SH}$], 169 (34) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{SH}$].

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_3$ (230.3) Ber. C 41.72 H 2.63 S 41.76
Gef. C 41.71 H 2.73 S 38.13

3-Methylthieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5c): Analog zur Darstellung von **5a** werden 5.50 g (35.7 mmol) 3-Methylthieno[3,2-*b*]thiophen^[13,18] in 120 ml absol. THF mit 43.7 ml 2.45 N (107 mmol)

n-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Die anschließende Umsetzung mit 35.8 g (156 mmol) Tri-*n*-butylborat in 40 ml absol. THF liefert die farblose Diboronsäure **7c**. Diese wird in 380 ml *tert*-Butylmethylether mit 50 ml 35proz. H_2O_2 -Lösung bei 0°C oxidiert. Nach Aufarbeiten analog **5a** verbleibt ein hellbrauner Feststoff. Ohne das Gemisch weiter zu reinigen, wird es in 200 ml absol. Acetonitril aufgenommen und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 5.00 g (22.42 mmol) Kupfer(II)-bromid in 40 ml absol. Acetonitril versetzt. Es wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Solvens unter reduziertem Druck abdestilliert. Der grauschwarze Rückstand wird über Kieselgel filtriert (Dichlormethan), anschließend sublimiert ($50^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr). Die erhaltene gelbbraune Verbindung wird einer Blitzchromatographie unterzogen (Silicagel, Petrolether/Dichlormethan 8:2). Man erhält 3.00 g (46%) gelbes Chinon **5c**, Schmp. 98°C (Lit.^[11] 92°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070\text{ cm}^{-1}$ (C—H), 2900 (C—H), 1695 (C=O), 1670, 1605, 1560, 1363, 1232, 1082, 920, 868, 834, 757. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 225 nm (4.095), 305 (4.319), 316 (sh, 4.244), 388 (2.662).

3,6-Bis(methylthio)thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5d) und 3-Brom-6-(methylthio)thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5h): Zu einer Suspension von 0.10 g (0.30 mmol) 3,6-Dibromthieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (**5j**) in 8 ml absol. Toluol werden bei Raumtemp. 0.06 g (0.91 mmol) Natriummethanthiolat (NaSMe) gegeben. Anschließend wird 24 h bei 90°C gerührt. Nach Zugabe von weiteren 0.03 g (0.43 mmol) NaSMe wird 24 h bei 90°C und danach 2 d bei 120°C gerührt. Von der rotbraunen Suspension wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der braune Rückstand wird in Dichlormethan suspendiert und über eine kurze Säule (Silicagel 0.064–0.2 Mesh, Dichlormethan) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Produktgemisch durch Blitzchromatographie (Silicagel, Dichlormethan/Petrolether 1:3) getrennt. Die beiden Produktfraktionen werden nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält aus der ersten Fraktion 30 mg (33%) **5d** als gelbe Kristalle. Die zweite Fraktion liefert 31 mg (38%) **5h** in Form roter Kristalle.

5d: Schmp. $151\text{--}152^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1525 (C=C), 1415, 1310, 1145, 875, 790, 665. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 280 nm (3.750), 427 (4.026). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 2.64$ (s, SCH_3). — MS (70 eV): m/z (%) = 262 (100) [M^+], 219 (77) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CH}_3$].

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_4$ (262.4) Ber. C 36.62 H 2.30 S 48.88
Gef. C 36.90 H 2.29 S 48.90

5h: Schmp. $156\text{--}157^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1670\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1550 (C=C), 1520 (C=C), 1135, 870, 665. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 244 nm (3.997), 287 (3.857), 375 (4.086), 447 (3.546). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 2.68$ (s, SCH_3). — MS (70 eV): m/z (%) = 296 (100) [M^+ (^{81}Br)], 294 (88) [M^+ (^{79}Br)], 268 (62) [M^+ (^{81}Br) - CO], 266 (56) [M^+ (^{79}Br) - CO], 189 (12) [M^+ (^{81}Br) - Br - CO], 187 (30) [M^+ (^{79}Br) - Br - CO].

$\text{C}_7\text{H}_3\text{BrO}_2\text{S}_3$ (295.2) Ber. C 28.48 H 1.02 S 32.58
Gef. C 28.24 H 0.96 S 31.00

Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5e): Analog zur Darstellung von **5a** werden 3.00 g (21.4 mmol) Thieno[3,2-*b*]thiophen^[13] (**6e**) in 120 ml absol. THF mit 26.5 ml 2.45 N (64.2 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan umgesetzt. Die anschließende Umsetzung mit 21.4 g (93.3 mmol) Tri-*n*-butylborat in 20 ml absol. THF liefert die farblose Diboronsäure **7e**. Diese wird in 250 ml *tert*-Butylmethylether suspendiert und unter Eiskühlung mit 40 ml 35proz. H_2O_2 -Lösung versetzt. Die Mischung wird 4 h bei Raumtemp. gut gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels verbleibt ein gelbgrauer Rückstand. Dieser wird

einer Blitzchromatographie (Silicagel, Dichlormethan/Petrolether 8:2) unterzogen. Man erhält neben Spuren von **5e** 1.67 g der farblosen Verbindung 3,3a-Dihydrothieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (**8e**). Diese wird unter Schutzgas in 100 ml absol. Acetonitril gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 6.51 g (29.1 mmol) Kupfer(II)-bromid (CuBr₂) in 50 ml absol. Acetonitril versetzt. Nach 6 h wird das Solvens unter reduziertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Nach Sublimation (60°C/0.02 Torr) erhält man 1.65 g (45%) **5e**, Schmp. 166°C (Lit.^[11] 155°C, Lit.^[12] 168–169°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹ (C–H), 1685 (C=O), 1550, 1206, 1111, 878, 835. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 224 nm (4.015), 299 (4.209), 312 (sh, 4.117), 373 (2.515).

3-Chlor-6-methylthieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5f): Eine Lösung von 0.30 g (1.63 mmol) **5c** in 3 ml Chlorbenzol (absol.) wird mit 4.40 g (32.6 mmol) Sulfurylchlorid versetzt und 14 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillation des Solvens i. Vak. bleibt ein brauner Feststoff zurück. Dieser wird durch Blitzchromatographie gereinigt (Silicagel, Dichlormethan/Pentan 1:1). Die erste Fraktion enthält 116 mg eines gelben Feststoffes, die zweite Fraktion 20.0 mg **5c**. Die erste Fraktion wird aus Ethanol umkristallisiert: 105 mg (32%) gelbe Nadeln von **5f**, Schmp. 166–168°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1698 cm⁻¹ (C=O), 1597 (C=C), 1560 (C=C), 1235, 1198, 1120, 1032, 920, 875, 818. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 227 nm (4.027), 318 (4.319), 330 (sh, 4.246). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2.14 (s, 3H, CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 220 (42) [M⁺ (³⁷Cl)], 218 (100) [M⁺ (³⁵Cl)], 192 (8) [M⁺ (³⁷Cl) – CO], 190 (21) [M⁺ (³⁵Cl) – CO], 183 (4) [M⁺ – (³⁵Cl)], 164 (12) [M⁺ (³⁷Cl) – 2 CO], 162 (8) [M⁺ (³⁵Cl) – 2 CO].

C₇H₃ClO₂S₂ (218.7) Ber. C 38.45 H 1.38 S 29.32
Gef. C 38.08 H 1.30 S 28.63

3-Brom-6-methylthieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5g): 1.00 g (5.44 mmol) **5c** werden in 50 ml Eisessig gelöst und mit 5.00 g (31.3 mmol) Brom versetzt. Die Mischung wird 5 d bei 40°C gerührt. Nach Abdestillation des Solvens verbleibt ein gelber Rückstand. Nach Umkristallisation aus Ethanol/Toluol (10:1) erhält man 1.20 g (96%) gelbe Nadeln, Schmp. 197°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1700 cm⁻¹ (C=O), 1600, 1560, 1360, 1232, 1198, 1100, 1033, 920, 868, 790, 736, 656. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 335 nm (sh, 4.229), 322 (4.306), 227 (3.980). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 2.07 (s, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 186.43 (s, C-2), 181.33 (s, C-5), 158.58 (s, C-8), 152.50 (s, C-7), 133.79 (s, C-3), 114.44 (s, C-6), 12.12 (q, C-9). – MS (70 eV): m/z (%) = 264 (100) [M⁺ (⁸¹Br)], 262 (91) [M⁺ (⁷⁹Br)], 236 (16) [M⁺ (⁸¹Br) – CO], 234 (15) [M⁺ (⁷⁹Br) – CO], 208 (8) [M⁺ (⁸¹Br) – 2 CO], 206 (8) [M⁺ (⁷⁹Br) – 2 CO], 183 (43) [M⁺ – Br], 155 (25) [M⁺ – Br – CO], 127 (52) [M⁺ – Br – 2 CO].

C₇H₃BrO₂S₂ (263.1)
Ber. C 31.95 H 1.15 Br 30.37 S 24.37
Gef. C 31.87 H 1.20 Br 31.40 S 24.25

3-Bromthieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5i): Zu einer Lösung von 0.27 g (1.59 mmol) **5e** in 50 ml Eisessig werden 3.20 g (20.0 mmol) Brom gegeben. Die Mischung wird 14 d bei Licht stehengelassen. Anschließend wird das Solvens abdestilliert und der gelbe Rückstand chromatographiert (Silicagel, Dichlormethan/Petrolether 1:1). Die erste Fraktion enthält 20 mg **5j** (s.u.). Die zweite Fraktion enthält als Hauptprodukt 0.30 g (75%) **5i**, Schmp. 152°C. Die dritte Fraktion enthält 10 mg **5e**. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (C–H), 1690 (C=O), 1660, 1550 (C=N), 1150, 1095, 1050, 880, 832, 740. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 327 (sh, 4.187), 315 (4.289), 225 nm (3.961). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 6.46 (s, 1H). – MS (70 eV): m/z (%) = 250 (73) [M⁺ (⁸¹Br)], 248 (68) [M⁺ (⁷⁹Br)], 222

(17) [M⁺ (⁸¹Br) – CO], 220 (16) [M⁺ (⁷⁹Br) – CO], 169 (30) [M⁺ – Br].

C₆HBrO₂S₂ (249.1) Ber. C 28.93 H 0.40 S 25.74
Gef. C 29.02 H 0.40 S 25.20

3,6-Dibromthieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5j): Eine Lösung von 0.50 g (2.94 mmol) **5e** in 100 ml Eisessig wird mit 10.0 g (62.5 mmol) Brom versetzt und 9 d bei 60°C gerührt. Nach Abdestillation des Solvens wird der Rückstand über Kieselgel filtriert und anschließend aus Ethanol/Toluol (10:1) umkristallisiert. Man erhält 0.80 g (82%) **5j** als goldgelbe Nadeln, Schmp. 225°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1700 cm⁻¹ (C=O), 1555 (C=C), 1129, 870, 755, 655. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 346 nm (sh, 4.208), 335 (4.270), 278 (3.525), 228 (3.903). – MS (70 eV): m/z (%) = 330 (55) [M⁺ (⁸¹Br)], 328 (100) [M⁺ (^{79,81}Br)], 326 (49) [M⁺ (⁷⁹Br)], 302 (5) [M⁺ (⁸¹Br) – CO], 300 (8) [M⁺ (^{79,81}Br) – CO], 298 (4) [M⁺ (⁷⁹Br) – CO], 249 (56) [M⁺ (⁸¹Br) – ⁸¹Br], 247 (52) [M⁺ (⁷⁹Br) – ⁷⁹Br], 221 (9) [M⁺ (⁸¹Br) – ⁸¹Br – CO], 219 (9) [M⁺ (⁷⁹Br) – ⁷⁹Br – CO], 193 (10) [M⁺ (⁸¹Br) – ⁸¹Br – 2 CO], 191 (9) [M⁺ – ⁷⁹Br – 2 CO].

C₆Br₂O₂S₂ (328.0) Ber. C 21.97 Br 48.72 S 19.32
Gef. C 22.21 Br 49.13 S 19.32

3,6-Diiodthieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (5k): Zu einer Suspension von 0.10 g (0.30 mmol) **5j** in 5 ml absol. 2-Butanon werden bei Raumtemp. 0.18 g (1.22 mmol) NaI gegeben. Anschließend wird 12 h bei 100°C gerührt. Von der dunkelroten Suspension wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der graubraune Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Säule (Silicagel 0.064–0.2 Mesh, Dichlormethan) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Produkt zur Reinigung in 100 ml Ethanol kurz aufgekocht und nach dem Erkalten abfiltriert. Man erhält 0.13 g (98%) **5k** als orangefarbenen Feststoff, Schmp. 246–248°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1680 cm⁻¹ (C=O), 1540 (C=C), 1250, 1145, 870, 800, 720, 650, 630. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 227 nm (4.519), 285 (4.281), 367 (4.659). – MS (70 eV): m/z (%) = 422 (100) [M⁺], 295 (28) [M⁺ – I], 267 (84) [M⁺ – I – CO].

C₆I₂O₂S₂ (422.0) Ber. C 17.08 I 60.14 S 15.19
Gef. C 17.33 I 62.29 S 15.90

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophenen: Zu einer Lösung von *x* mmol Titanatetrachlorid in 5 ml absol. Dichlorbenzol tropft man bei 0°C unter Rühren langsam *y* mmol Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (BTM)^[19]. Nach 15 min. Rühren bei 0°C wird die Lösung von *z* mmol Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion (**5**) in 15 ml absol. Dichlorbenzol zugetropft. Die Mischung wird *t* d bei 60°C gerührt. Das Reaktionsprodukt wird in eiskaltes Dichlormethan eingetragen und durch Zugabe von Eis langsam hydrolysiert. Die organische Phase

Tab. 3. Synthetisierte 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene (**4a–k**), Ansatzgrößen (*x, y, z*), und Reaktionsdauer (*t*)

Verb. Nr.	R ¹	R ²	<i>x</i> TiCl ₄ [mmol]	<i>y</i> BTM [mmol]	<i>z</i> 5 [mmol]	<i>t</i> [d]
4a	Me	Me	13.7	18.3	1.52	4
4b	Me	SMe	13.0	13.0	2.13	0.4
4c	Me	H	16.3	17.2	1.63	2
4d	SMe	SMe	3.80	3.80	0.38	1
4e	H	H	17.6	17.6	1.76	4
4f	Cl	Me	3.77	3.77	0.25	1.5
4g	Br	Me	17.1	17.1	1.14	1
4h	Br	SMe	8.20	8.20	0.82	1
4i	Br	H	17.5	17.5	1.16	2
4j	Br	Br	13.7	13.7	0.91	2
4k	I	I	21.3	21.3	2.13	1.5

wird abgetrennt, die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet (Tab. 3).

2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydro-3,6-dimethylthieno[3,2-*b*]thiophen (4a): Aufarbeitung: Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert. Der gelbbraune Rückstand wird chromatographiert (Silicagel, Dichlormethan). Die zweite Fraktion enthält **4a**, nach Umkristallisation aus absol. Acetonitril Ausb. 156 mg (42%), Schmp. 230°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2180 cm⁻¹ (C≡N), 1600 (C=C), 1530 (C=N), 1375 (C–H), 1280, 1060, 960. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lgε) = 399 nm (4.530), 381 (4.561), 366 (sh, 4.420), 245 (3.751), 210 (sh, 3.970). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 2.23 (s, CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 246 (100) [M⁺], 219 (66) [M⁺ – HCN], 192 (29) [M⁺ – 2 HCN].

C₁₀H₆N₄S₂ (246.3) Ber. C 48.76 H 2.46 N 22.75
Gef. C 49.07 H 2.69 N 22.73

2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydro-3-methyl-6-(methylthio)thieno[3,2-*b*]thiophen (4b): Aufarbeitung: Aus der zurückbleibenden roten Lösung wird durch Zugabe von ca. 300 ml Pentan das Produkt ausgefällt. Man saugt ab, löst in Dichlormethan und filtriert über eine kurze Säule (Silicagel 0.064–0.20 Mesh, Dichlormethan). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der rotbraune Rückstand aus Toluol/Methylcyclohexan umkristallisiert. Man erhält 0.11 g (30%) **4b** als rotbraune Nadelchen, Schmp. 242–244°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2188 cm⁻¹ (C≡N), 2176, 1568, 1536, 1507, 1384, 1245, 1234, 1189, 1093, 1046, 802, 912. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lgε) = 234 nm (3.935), 412 (4.330), 485 (3.823). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 2.74 (s, SCH₃), 2.22 (s, CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 278 (100) [M⁺], 251 (75) [M⁺ – HCN].

C₁₀H₆N₄S₃ (278.4)
Ber. C 43.15 H 2.17 N 20.13 S 34.55
Gef. C 42.84 H 2.07 N 20.12 S 33.72

2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydro-3-methylthieno[3,2-*b*]thiophen (4c): Aufarbeitung: Nach Abdestillation des Solvens wird das anfallende gelbbraune Rohprodukt einer Blitzchromatographie unterzogen (Silicagel, Dichlormethan). Die zweite Fraktion ergibt nach Umkristallisation aus absol. Acetonitril 59.0 mg (16%) **4c**, Schmp. 165°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2180 cm⁻¹ (C≡N), 1560 (C=C), 1525 (C=N), 1372 (C–H), 1270, 1120, 845. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lgε) = 390 nm (sh, 4.590), 375 (4.610), 243 (3.861), 210 (3.974). – MS (70 eV): m/z (%) = 232 (98) [M⁺], 205 (100) [M⁺ – HCN], 180 (14) [M⁺ – 2 CN], 178 (26) [M⁺ – 2 HCN].

C₉H₄N₄S₂ (232.3) Ber. C 46.54 H 1.74 N 24.12
Gef. C 46.55 H 1.59 N 24.01

2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydro-3,6-bis(methylthio)thieno[3,2-*b*]thiophen (4d): Aufarbeitung: Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert und der rotbraune Rückstand einer Blitzchromatographie (Silicagel, Dichlormethan) unterzogen. Man erhält 21.0 mg (14%) **4d** als rotbraunen Feststoff, Schmp. 262–264°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2170 cm⁻¹ (C≡N), 1530, 1510, 1500, 1215, 980, 775. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lgε) = 255 nm (3.489), 352 (3.600), 492 (3.700). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 2.72 (s, SCH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 310 (100) [M⁺].

C₁₀H₆N₄S₄ (310.4)
Ber. C 38.69 H 1.94 N 18.05 S 41.31
Gef. C 39.08 H 1.72 N 18.52 S 40.83

2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophen (4e): Aufarbeitung: Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert. Das rotbraune Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und über eine 3-cm-Kieselgelsäule filtriert, anschließend zweimal aus absol. Acetonitril umkristallisiert. Man isoliert 37.0 mg (5%) gelbgrüne Blättchen von

4e, Schmp. 195°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3095 cm⁻¹ (C–H), 2183 (C≡N), 1560 (C=C), 1525 (C=N), 1263, 1150, 1235, 1020, 855, 840. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lgε) = 391 nm (sh, 4.483), 374 (4.579), 358 (sh, 4.452), 258 (sh, 3.424), 242 (3.836), 210 nm (3.836). – MS (70 eV): m/z (%) = 218 (100) [M⁺], 191 (13) [M⁺ – HCN], 166 (17) [M⁺ – 2 CN].

C₈H₂N₄S₂ (218.3) Ber. C 44.03 H 0.92 N 25.67
Gef. C 44.06 H 0.93 N 25.38

3-Chlor-2,5-bis(cyanimino)-2,5-dihydro-6-methylthieno[3,2-*b*]thiophen (4f): Aufarbeitung: Nach Abdestillation des Solvens i. Vak. wird der Rückstand durch Blitzchromatographie (Silicagel, Dichlormethan) gereinigt: Ausb. 20.0 mg (30%) **4f**, Schmp. 192°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2185 cm⁻¹, 1560 (C=C), 1520 (C=N), 1380 (C–H), 903 (C–Cl). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lgε) = 245 nm (3.418), 364 (sh, 4.010), 382 (4.168), 402 (4.143). – MS (70 eV): m/z (%) = 268 (37) [M⁺ (³⁷Cl)], 266 (90) [M⁺ (³⁵Cl)], 241 (42) [M⁺ (³⁷Cl) – HCN], 239 (100) [M⁺ (³⁵Cl) – HCN].

C₉H₃ClN₄S₂ (266.7) Ber. C 40.53 H 1.13 N 21.00
Gef. C 40.25 H 1.08 N 20.73

3-Brom-2,5-bis(cyanimino)-2,5-dihydro-6-methylthieno[3,2-*b*]thiophen (4g): Aufarbeitung: Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert. Das rote Rohprodukt wird einer Blitzchromatographie unterzogen (Silicagel, Dichlormethan). Aus der zweiten Fraktion gewinnt man, nach Umkristallisation aus Toluol/Methylcyclohexan, 165 mg (47%) **4g**, Schmp. 237°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2183 cm⁻¹ (C≡N), 1582 (C=C), 1553 (C=N), 1515, 1275, 1243, 875, 785. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lgε) = 405 nm (4.569), 384 (4.586), 365 (sh, 4.376), 302 (sh, 3.514), 241 (sh, 3.756), 223 (sh, 3.870), 209 nm (sh, 3.963). – MS (70 eV): m/z (%) = 312 (96) [M⁺ (⁸¹Br)], 310 (91) [M⁺ (⁷⁹Br)], 285 (100) [M⁺ (⁸¹Br) – HCN], 283 (93) [M⁺ (⁷⁹Br) – HCN], 258 (24) [M⁺ (⁷⁹Br) – 2 CN], 204 (31) [M⁺ (^{79,81}Br) – HCN – ^{79,81}Br].

C₉H₃BrN₄S₂ (311.2)
Ber. C 34.74 H 0.97 Br 25.68 N 18.01 S 20.60
Gef. C 35.38 H 1.04 Br 27.00 N 17.82 S 21.00

3-Bromo-2,5-bis(cyanimino)-2,5-dihydro-6-(methylthio)thieno[3,2-*b*]thiophen (4h): Aufarbeitung: Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert und der rotbraune Rückstand einer Blitzchromatographie (Silicagel, Dichlormethan) unterzogen. Man erhält 32.0 mg (12%) **4h** als rotbraunen Feststoff, Schmp. 240–243°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2170 cm⁻¹ (C≡N), 1560, 1525, 1510, 1490, 1210, 875, 770. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lgε) = 238 nm (3.797), 422 (4.124), 500 (3.630). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 2.77 (s, CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 344 (68) [M⁺ (⁸¹Br)], 342 (63) [M⁺ (⁷⁹Br)], 317 (100) [M⁺ (⁸¹Br) – HCN], 315 (92) [M⁺ (⁷⁹Br) – HCN], 263 (19) [M⁺ (^{79,81}Br) – ^{79,81}Br], 236 (91) [M⁺ (^{79,81}Br) – HCN – ^{79,81}Br].

C₉H₃BrN₄S₃ (343.2)
Ber. C 31.49 H 0.88 N 16.32 S 28.02
Gef. C 31.51 H 0.78 N 16.21 S 30.00

3-Brom-2,5-bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophen (4i): Aufarbeitung: Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert. Das orangefarbene Reaktionsprodukt wird portionsweise schnell über eine 15-cm-Kieselgelsäule chromatographiert (Dichlormethan). Als zweite Fraktion isoliert man 13.8 mg (4%) **4i**, Schmp. 226°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2183 cm⁻¹ (C≡N), 1565 (C=C), 1520 (C=N), 1210, 875, 750. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lgε) = 397 nm (4.351), 379 (4.402), 362 (sh, 4.236), 262 (sh, 3.337), 242 (sh, 3.665), 223 (3.813). – MS (70 eV): m/z (%) = 298 (100) [M⁺ (⁸¹Br)], 298 (92) [M⁺ (⁷⁹Br)], 217 (43) [M⁺ (^{79,81}Br) – ^{79,81}Br].

C₈H₁BrN₄S₂ (297.2)
MS-Hochauflösung: Ber. 295.88250 Gef. 295.88269

3,6-Dibrom-2,5-bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-b]thiophen (4j): Aufarbeitung: Das Dichlormethan wird i. Vak. abdestilliert. Die zurückbleibende rote Lösung wird mit 300 ml Pentan versetzt, das ausfallende Rohprodukt abgesaugt. Das rote Rohprodukt wird über eine kurze Kieselsäule filtriert und anschließend zweimal aus absol. Toluol umkristallisiert. Man gewinnt 0.17 g (49%) **4j** als rote Blättchen, Schmp. 272 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2187 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N), 1568 (C=C), 1530 (C=N), 1507, 1212, 1035, 875, 763, 736. — UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 412 nm (4.506), 391 (4.491), 370 (sh, 4.231), 325 (sh, 3.647), 243 (sh, 3.689), 223 (4.024), 208 (sh, 4.100). — MS (70 eV): m/z (%) = 378 (56) [M⁺ (⁸¹Br)], 376 (100) [M⁺ (^{79,81}Br)], 374 (49) [M⁺ (⁷⁹Br)], 297 (27) [M⁺ (⁸¹Br) — ⁸¹Br], 295 (25) [M⁺ (⁷⁹Br) — ⁷⁹Br].

C₈Br₂N₄S₂ (376.0)

Ber. C 25.55 Br 42.50 N 14.90 S 17.05

Gef. C 25.56 Br 48.97 N 14.53 S 17.86

2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydro-3,6-diiodthieno[3,2-b]thiophen (4k): Aufarbeitung: Das Dichlormethan wird i. Vak. abdestilliert. Aus der zurückbleibenden orangefarbenen Lösung wird durch Zugabe von ca. 600 ml Pentan das Produkt ausgefällt. Man saugt den entstandenen Niederschlag ab, löst in Dichlormethan und filtriert über eine kurze Säule (Silicagel 0.064–0.20 Mesh, Dichlormethan). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der dunkelrote Rückstand zweimal aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 0.47 g (47%) **4k** als große, dunkelrote Kristalle, Schmp. 246–248 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2180 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N), 1555, 1515, 1200, 1035, 870, 745, 735. — UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 244 nm (4.234), 415 (4.503), 430 (4.496). — MS (70 eV): m/z (%) = 470 (100) [M⁺], 343 (47) [M⁺ — I].

C₈I₂N₄S₂ (470.0)

Ber. C 20.44 I 54.00 N 11.92 S 13.64

Gef. C 20.18 I 57.90 N 11.65 S 13.72

CAS-Registry-Nummern

4a: 125594-12-9 / **4b:** 139072-28-9 / **4c:** 125594-13-0 / **4d:** 139041-02-4 / **4e:** 125594-14-1 / **4f:** 125594-15-2 / **4g:** 125594-16-3 / **4h:** 139041-03-5 / **4i:** 125594-17-4 / **4j:** 125594-18-5 / **4k:** 139041-04-6 / **5a:** 60749-72-6 / **5b:** 139040-98-5 / **5c:** 60749-73-7 / **5d:** 139040-99-6 / **5e:** 60749-71-5 / **5f:** 133514-87-1 / **5g:** 133514-85-9 / **5h:** 139041-00-2 / **5i:** 133514-84-8 / **5j:** 133514-86-0 / **5k:** 139041-01-3 / BTM: 1000-70-0 / 3,6-Dimethylthieno[3,2-b]thiophen: 56412-11-4 / 3-Methylthieno[3,2-b]thiophen: 1723-34-8 / Thieno[3,2-b]thiophen: 251-41-2

- [1] LVII. Mitteilung: W.-K. Gries, E. Günther, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1021.
- [2] E. Günther, Dissertation, Universität Würzburg, **1990**.
- [3] [3a] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr. J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *93*, 948. — [3b] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125.
- [4] Übersichten: [4a] S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 395–406. — [4b] P. Erk, S. Hünig, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 225.
- [5] Übersichten: [5a] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927. — [5b] S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **1980**, *92*, 1.
- [6] [6a] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142. — [6b] A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 447.
- [7] [7a] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J.-U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 740. — [7b] S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, J.-U. von Schütz, H.-J. Groß, U. Langohr, H.-P. Werner, H. C. Wolf, C. Burschka, G. Klebe, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Synth. Met.* **1988**, *27*, B181. — [7c] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5224.
- [8] P. Erk, H. Meixner, T. Metzenthin, S. Hünig, U. Langohr, J.-U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, R. Burkert, H. W. Helberg, G. Schaumburg, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 311.
- [9] [9a] K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1987**, 2239. — [9b] Y. Aso, K. Yui, H. Ishida, T. Otsubo, F. Ogura, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 1069. — [9c] K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1547.
- [10] [10a] E. Günther, S. Hünig, K. Peters, H. Rieder, H. G. von Schnering, J.-U. von Schütz, S. Söderholm, H.-P. Werner, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 204. — [10b] P. Erk, E. Günther, S. Hünig, H. Meixner, T. Metzenthin, J. U. von Schütz, M. Bair, H.-J. Groß, U. Langohr, S. Söderholm, H.-P. Werner, H. C. Wolf, E. Tillmanns, *Synth. Met.* **1990**, *42/III*, 1823.
- [11] [11a] L. Testaferrì, M. Tiecco, P. Zanirato, G. Martelli, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2197. — [11b] M. Tiecco, A. Alberti, M. Guerra, G. F. Pedulli, P. Zanirato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 946.
- [12] Y. Mazaki, N. Takiguchi, K. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1991**, 1117.
- [13] [13a] Ya. L. Gol'dfarb, V. P. Litvinov, S. A. Ozolin', *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1965**, 510. — [13b] A. Bugge, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 63. — [13c] A. Bugge, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2704.
- [14] Die Synthese von **4a** wurde inzwischen beschrieben (vgl. Lit. [12]).
- [15] S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 676, 32.
- [16] Zur Spektroelektrochemie Thieno[3,2-b]thiophen-chinoider Verbindungen siehe J. Salbeck, E. Günther, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 353.
- [17] Ya. L. Gol'dfarb, V. P. Pitvinov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.* **1963**, 352.
- [18] [18a] W. Steinkopf, H. Jacob, *Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 515, 273. — [18b] D. R. Arnold, C. P. Hadjiantoniou, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1970.
- [19] L. Birkhofer, A. Richter, P. Richter, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 195.

[456/91]