

121. Synthesen von tetrathiafulvalen-homologen Molekelsystemen mit zentraler Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10), 3, 5, 8-tetraen-2, 7-diylyden- und Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10), 3, 6, 8-tetraen-2, 5-diylyden-Gruppe

von Richard Neidlein und Hartmut Zeiner¹⁾

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

Herrn Prof. Dr. Drs. h. c. mult. *Georg Wittig* in Verehrung und dankbarer Freundschaft mit herzlichsten Wünschen zum 85. Geburtstag am 16. Juni 1982 gewidmet

(10.XI.81)

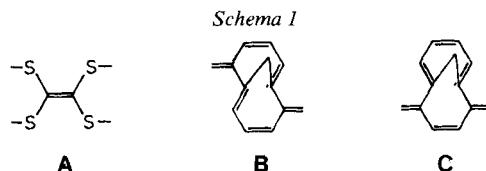
Syntheses of Tetrathiafulvalene-homologous Systems with Central Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10), 3, 5, 8-tetraene-2, 7-diylydene and Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10), 3, 6, 8-tetraene-2, 5-diylydene Groups

Summary

The syntheses, the spectroscopic and electrochemical properties of the heterocyclic-substituted 1,6-Methano[10]annulene (= 1,6-methanobicyclo[4.4.1]deca-1,3,5,7,9-pentaene)-derivatives **2** and **7** (derivatives of tetrathiafulvalene-homologous systems) are described.

In den letzten Jahren waren im Zusammenhang mit Untersuchungen über reversible Redoxsysteme Verbindungen von Interesse, denen das Strukturelement **A** zugrundeliegt [2] (*Schema 1*). Neuerdings kommt der Nutzung elektronenreicher Molekelsysteme als Donor-Komponente in Donor-Akzeptor-Komplexen vom Typ Tetrathiafulvalen²⁾/Tetracyanochinodimethan wachsende Bedeutung zu. So war es vor allem die bei diesen Komplexen beobachtete anisotrope Elektronenleitfähigkeit, die zu einer stürmischen Entwicklung dieses Anwendungsbereiches führte («organische Metalle») [3–5].

Im Zusammenhang mit der Synthese neuer «push-pull»-stabilisierter Molekelsysteme interessierten wir uns für Tetrathiafulvalenderivate mit den zentralen Strukturelementen **B** sowie **C** als elektronenreiche Donorsysteme einerseits zur Herstellung entsprechender Radikalsalze; andererseits sollte ihr Redoxverhalten als möglicherweise zweistufige Redoxsysteme vom *Weitz*-Typ untersucht werden [6–9].



¹⁾ Aus der Dissertation von H. Z. [1].

²⁾ Fulvalen = 1,1-Bi(cyclopentaonylyden), Tetrathiafulvalen = 1,1-Bi(2,5-dithia-3-cyclopentaenylyden).

Die Deprotonierung des Monokations **1** (Schema 2) [1] [10] [11] mit Triäthylamin in Acetonitril als Lösungsmittel verlief leicht und in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem lachsroten Diastereomergemisch **2**, das seinerseits mit Hilfe von ätherischer Tetrafluorborsäure erneut zu dem rot-violetten Monokation **1** protoniert werden konnte. Das elektrochemische Verhalten der Systeme **2**_{Red}, (**2**_{Red} + **1**) sowie (**2**_{Red} + **1** + **3**) [1] [10] [11] wurde durch cyclische Voltammetrie (CV.) untersucht.

Die Messungen erfolgten in reinstem Propionitril mit Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat ($\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$; 0,1 M) als Grundelektrolyt. Das 3-Elektrodensystem bestand aus einer Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode, einer Pt-Gegen-
elektrode sowie dem System Ag/AgCl als Referenzelektrode. Die Messungen wurden bei 25° und vereinzelt zusätzlich bei 0° durchgeführt. Eine Zusammenfassung der gemessenen Potentiale enthält *Tabelle 1*.

Wie dem Cyclovoltammogramm (*Figur*) und der *Tabelle 1* entnommen werden kann, läßt sich **2**_{Red} bei $E_2 = 0,320$ V reversibel zum Dikation **2**_{Ox} oxydieren. Für

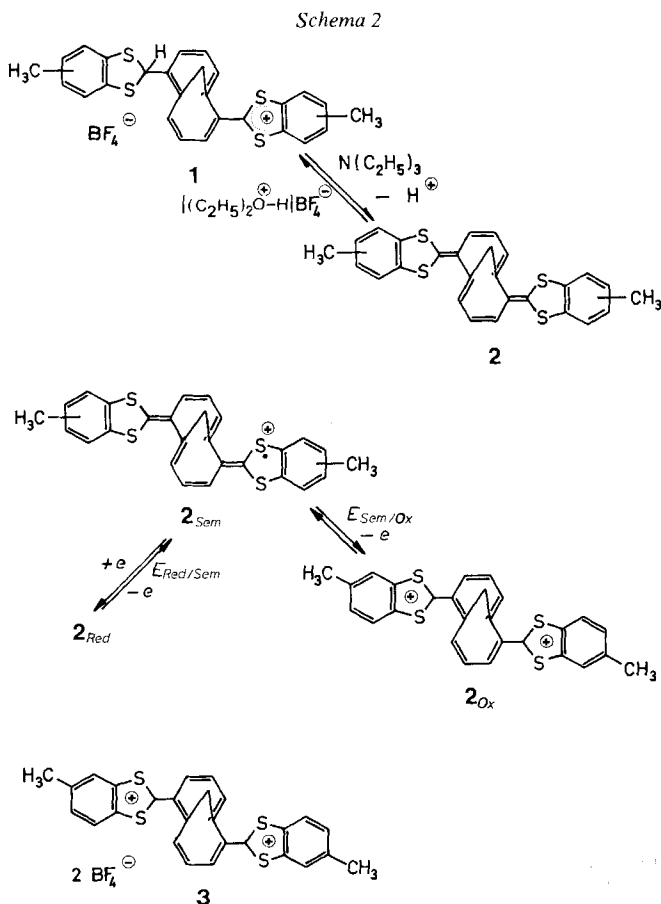
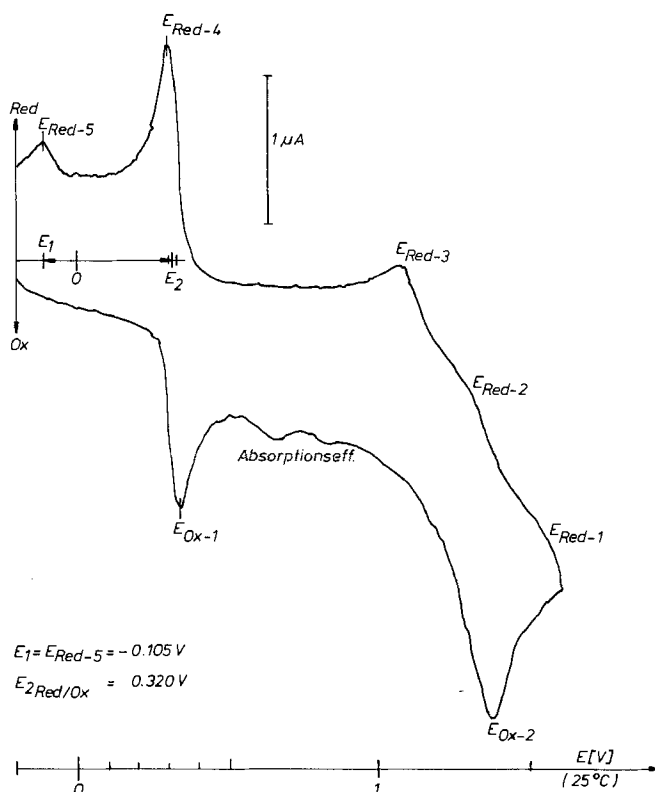


Tabelle 1. Die Oxydation und Reduktion der Systeme Z_{Red} , $(Z_{Red} + 1)$ sowie $(Z_{Red} + 1 + 3)$ in Propionitril/0,1M $Bu_4N \cdot PF_6$ an Pt (Z_{Red} bei verschiedenen Spannungsanstiegsgeschwindigkeiten: Spannungen in Volt vs. Ag/AgCl, n. b. = nicht bestimmt)

Z_{Red}	v [V/sec]	Reversible Oxydationsstufe		Irrev. [12]		Irrev. Reduktionsstufe der Folgeprodukte			Irrev. E_{Red-5} = E_1 [V]
		$E_2 = \frac{1}{2}(E_{Ox-1} + E_{Red-4})$	$E_{Ox-1} - E_{Red-4}$ [mV]	Oxydationsstufe E_{Ox-2} [V]	Oxydationsstufe E_{Red-2} [V]	E_{Red-1} [V]	E_{Red-2} [V]	E_{Red-3} [V]	
Z_{Red}	0,05	0,320	25	1,375	n. b.	n. b.	1,070	305	-0,105
	0,1	0,320	20	1,380	n. b.	n. b.	1,075	305	-0,105
	0,2	0,325	20	1,395	n. b.	n. b.	1,050	345	-0,120
	0,4	0,320	30		Umkehrspannung bei 0,450 V				-0,135
$Z_{Red} + 1$	0,1	0,120	40	1,375	n. b.	n. b.	1,030	345	-0,110
$(Z_{Red} + 1 + 3)$	0,1	0,330	40	1,385	n. b.	n. b.	1,060	325	-0,100

einen Zweielektronen-Übergang spricht der von der Spannungsanstiegsgeschwindigkeit v unabhängige Pikabstand $E_{pa} - E_{pc} = E_{Ox-1} - E_{Red-4} \leq 30$ mV. Zudem sind eine Reihe weiterer wichtiger Kriterien für die Reversibilität des Ladungsaustauschs erfüllt [3] [13]. So sind die Potentiallagen E_p , der Pikstromquotient $i_{pa}/i_{pc} = 1$ sowie die Pikstromfunktion $i_p/v^{1/2} = \text{konst.}$ jeweils von v unabhängig. Überraschenderweise wurde unter den gegebenen Messbedingungen und innerhalb der Zeitskala des CV.-Experiments kein Hinweis auf einen Einelektronen-Übergang erhalten, der zum Radikalkation $\mathbf{2}_{\text{Sem}}$ geführt hätte. Demgegenüber beobachtet man bei positiveren Potentialen einen stark ausgeprägten Elektronenübergang E_{Ox-2} , der infolge des schwach ausgeprägten kathodischen, nach negativeren Potentialen verschobenen Gegenpiks ein irreversibles Oxydationspotential darstellt und zudem bei zunehmender Spannungsanstiegsgeschwindigkeit anodisch verschoben wird.

Nachdem bei E_{Ox-2} verglichen mit E_{Ox-1} ein fast doppelt so hoher Strom fließt, ist man geneigt, anzunehmen, dass dabei zwei Elektronen übertragen werden, und dass demzufolge das Tetrakation von $\mathbf{2}_{\text{Red}}$ vorliegen könnte. Ob dies wirklich der Fall ist, kann auf der Basis der Cyclovoltammetrie allein nicht be-



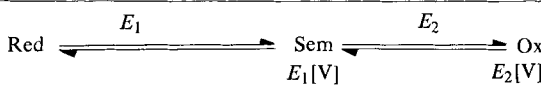

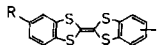
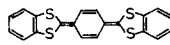
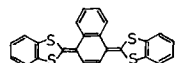
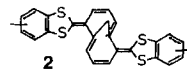
Figur. Cyclovoltammogramm von $\mathbf{2}_{\text{Red}}$ in reinsten Propionitril/0,1M $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$ an einer Pt-Scheibenelektrode vs. Ag/AgCl ($v = 100$ mV/s ($c = 0,79$ mmol/l))

mV/s) mit dem Cyclovoltammogramm von 2_{Red} (in reinstem Propionitril/0,1M $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$ an einer Pt-Scheibenelektrode vs. Ag/AgCl , $v = 100$ mV/s) sowie mit dem Cyclovoltammogramm von **1** und 2_{Red} , (gemeinsam in reinstem Propionitril/0,1M $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$ an einer Pt-Scheibenelektrode vs. Ag/AgCl , $v = 100$ mV/s) zeigt, dass es sich beim reversiblen Zweielektronen-Übergang bei $E_2 = 0,330$ V tatsächlich um die Oxydation $2_{\text{Red}} \rightleftharpoons 2_{\text{Ox}}$ und bei E_1 um ein thermodynamisches Potential handelt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der an der Elektrode stattfindende Redoxprozess ein Zweielektronen-Übergang ist und dass ein Einelektronen-Übergang unter Bildung des Radikalkations 2_{Sem} nicht beobachtet wurde.

In *Tabelle 2* sind die reversiblen Redoxpotentiale einiger tetrathiafulvalen-homologer Systeme aufgezeigt. Beim Vergleich der in *Tabelle 2* angegebenen Redoxpotentiale fällt auf, dass die «nur» mit einer Äthylenbrücke zentral verknüpften «Weitz-Systeme» über wesentlich höhere Redoxpotentiale verfügen als jene, die über einen carbocyclisch-chinoiden Zentralteil verfügen. Erstere haben zwei reversible Redoxpotentiale (thermodynamische Potentiale), d. h. der Gesamtredoxprozess verläuft über zwei Einelektronen-Übergänge, dadurch verfügen diese Systeme allesamt über ein relativ stabiles Radikalkation Sem («Violen»).

Andererseits haben Systeme, bei denen die Äthylenbrücke durch ein chinoides Strukturelement ersetzt ist, nur ein thermodynamisches Redoxpotential, gekoppelt mit einem Zweielektronen-Übergang. Dies könnte ursächlich damit zusammenhängen, dass die Abgabe von zwei Elektronen einerseits zur Aromatisierung des Zentralteils, andererseits zu einer Mesomeriestabilisierung der entstehenden positiven Ladungen führt, und dass der dabei freiwerdende Energiebetrag als die treibende Kraft dieses Vorgangs anzusehen ist. Umgekehrt muss zu einer Reduktion

Tabelle 2. Reversible Redoxpotentiale einiger Tetrathiafulvalenhomologen (1e = Einelektronen-Übergang; 2e = Zweielektronen-Übergang)

	Lit.
E_1 [V]	E_2 [V]
	+ 0,45 (1e) + 0,82 (1e) [2]
 R = H R = CH ₃	+ 0,72 (1e) + 1,06 (1e) [2] + 0,68 (1e) + 1,02 (1e)
	— + 0,272 (2e?) [16]
	— + 0,273 (2e) [16]
	— + 0,320 (2e) [1]

des Dikations dieser Energiebetrag aufgebracht werden, allerdings zuzüglich eines Energiebetrags, der notwendig ist, um die unterschiedlich hohen sterischen Energiebarrieren zu überwinden. Zur Bildung der reduzierten chinoiden Spezies nämlich muss eine möglichst koplanare Anordnung der Teilstrukturen erreicht werden. Sollte diese Argumentation zutreffen, so müsste **2** einen seiner Aromatisierungsenergie entsprechenden Verschiebungseffekt zeigen, der tatsächlich beobachtet wurde. Die bei **2** allerdings zusätzlich zu überwindende sterische Hinderung, das wie im Falle des Naphthalinsystems zu einer Verkleinerung des Redoxpotentials führen sollte, wird möglicherweise durch eine Verzerrung des zentralen bicyclischen Strukturelements in **2** wieder ausgeglichen und führte somit zu einem grösseren Redoxpotential. Schliesslich wirkten in **2** zwei Phänomene einer Radikalstabilisierung entgegen und begünstigten somit den Zweielektronen-Übergang: Einerseits ist der chinoide Perimeter in **2** nicht vollkommen planar, das einer Mesomeriestabilisierung des Radikals entgegenwirkt; andererseits dürfte sich die Länge des olefinisch chinoiden Systems, wie *Hünig & Berneth* [7] und *Fleckenstein* [16] an langkettigen *Weitz*-Systemen zeigten, ungünstig auf die Radikalstabilität auswirken.

Nachdem es nicht möglich war, das Radikalkation 2_{Sem} auf elektrochemischem Wege herzustellen und anhand der Semichinonbildungskonstante etwas über seine thermodynamische Beständigkeit zu erfahren, wurde versucht, 2_{Sem} auf chemischem Wege zu erzeugen und durch ESR.- sowie UV.-Spektroskopie zu charakterisieren.

Zur Erzeugung des Radikalkations 2_{Sem} wurde eine Lösung von ca. $1 \mu\text{g } 2_{\text{Red}}$ bei Raumtemperatur mit wenig wasserfreiem AlCl_3 versetzt, worauf die orange-rote Lösung augenblicklich nach violett-rot umschlug. Für das ESR.-Spektrum dieser violett-roten Lösung konnte bei den gegebenen Messbedingungen keine ausreichende Auflösung erzielt werden, was einerseits zu der etwas zu hohen Radikalkonzentration und der damit verbundenen linienverbreiternden Dipol-Dipol- bzw. PAKE-TUTTLE-WW [17] [18], andererseits zu dem möglicherweise nicht restlos entfernten Sauerstoff zurückzuführen ist. Die Auflösung des Spektrums könnte aber auch noch dadurch erschwert sein, dass 2_{Sem} sehr wahrscheinlich in bezug auf die endständigen CH_3 -Gruppen als Gemisch dreier Stellungsisomere vorliegt. Ferner könnte das wegen der reduzierten Symmetrie sehr linienreiche Spektrum eine Vielzahl zufälliger Entartungen aufweisen, die ebenfalls keine übersichtliche Hyperfeinaufspaltung ermöglichen (bei C_2 -Symmetrie sollten die olefinischen Protonen jeweils drei Sätze aus 2 äquivalenten H liefern, dazu drei Sätze aus jeweils 2 äquivalenten aromatischen Brückenprotonen des Benzolrings; dies sind $3^7 \times 7$ Linien). Um nachzuweisen, dass bei der oben erwähnten ESR.-Absorption tatsächlich das Radikalkation 2_{Sem} vorhanden war, wurde versucht, 2_{Sem} noch auf anderem Wege zu erzeugen.

Da in dem Dikation **3** die zweite Oxydationsstufe 2_{Ox} zur Verfügung stand, war es naheliegend, mit Hilfe einer Komproportionierungsreaktion zu 2_{Sem} zu gelangen (**3**) und dann von dieser Lösung in CH_2Cl_2 bei 25° ein ESR.-Spektrum aufzunehmen. Dieses ESR.-Spektrum – ebenfalls kaum aufgelöst wie das oben erwähnte – war mit dem ersten vollkommen identisch und zeigte genau den Umriss des degenerierten Quintupletts. Aus den Messparametern wurde für beide ESR.-

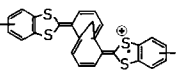
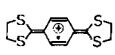
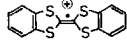


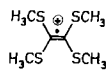


Spektren ein identischer g -Faktor von 2,0052 ermittelt. In *Tabelle 3* sind die S -Spindichten ρ_S und g -Faktoren von Radikalkationen (Sem) von tetrathiaflankierten Molekelsystemen aufgeführt.

Wie aus Arbeiten von *Bock et al.* [20] hervorgeht, sind bei Radikalkationen vom Typ des Tetrathiafulvalens und seiner Homologen die g -Faktoren der Schwefel-spindichte proportional; ferner zeigen 'open-shell-MNDO'-Berechnungen [20], dass bei einer Einelektronen-Oxydation die positive Ladung überwiegend an den S -Zentren entsteht. Aus der Grösse der gefundenen g -Faktoren geht hervor, dass in 2_{Red} die Spindichte vorwiegend an den S -Atomen lokalisiert sein dürfte. Ein Vergleich der Schwefel-spindichten und g -Faktoren tetrathia-flankierter π -Systeme ist der *Tabelle 3* zu entnehmen. Hier beobachtet man mit der Zunahme des g -Faktors ein Anwachsen der Schwefel-spindichte. Dies wird besonders auffällig, wenn die Möglichkeit, das Radikalkation mesomer zu stabilisieren, durch eine Verkleinerung vor allem des zentralen π -Systems eingeschränkt wird, so ist im Tetrakis(methylthio)-äthylen die vergleichbar höchste Schwefel-spindichte unter diesen Systemen.

Als weiteres strukturisomeres Tetrathiafulvalenhomologes interessierte uns die Verbindung **7**, dessen Synthese durch Carbonylolefinierung nach *Wittig-Horner* - ausgehend vom Donor-Akzeptor-substituierten **4** - möglich sein sollte. Das aus dem Phosphonat **5** bei -78° mit Hilfe von BuLi in wasserfreiem Tetrathiafulvalen-derivat erzeugte Anion **6** reagierte mit **4** zum **7**, das nach Aufarbeitung, säulenchromatographischer Reinigung über neutralem Al_2O_3 als orange-rote Kristalle erhalten wurde. Bei Zugabe von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder ätherischer HBF_4 zu einer Lösung von **7** in CH_2Cl_2 mit CH_3CN als Konsolvens wurde eine ausgeprägte Halochromie beobachtet und die Bildung von **8** zeigte sich in einem indikatorgleichen Farbumschlag von gelb-orange nach violett-rot, das sich auch anhand des Elektronenspektrums verfolgen liess. In $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 : 1; v/v) erhielt man das typische Spektrum

Tabelle 3. S -Spindichten ρ_S und g -Faktoren von Radikalkationen (Sem) tetrathiaflankierter π -Systeme

Sem	g	ρ_S	Lit.
	2,0052	n. ber.	[1]
2_{Sem} 	2,0063	0,080	[20]
	2,0077	0,125	[20]
	2,0081	0,127	[20]
	2,0089	0,140	[20]
	2,0097	0,158	[21]

und H–C(10) nochmals dublettiert ist; infolgedessen gehört dieses Signal zu H_{syn}^3 , H_{anti} liegt im Anisotropiebereich der C(8), C(9)-Doppelbindung und absorbiert durch die stärkere Abschirmung hochfeldverschoben bei $\delta = 1,01$. Das Singulett bei $\delta = 5,94$ (2H) schliesslich gehört zu den beiden olefinischen Protonen H–C(3) und H–C(4). Die relative Lage dieser Absorption deutet indirekt auf das Vorliegen eines bicyclischen Zentralteils hin. Befänden sich H–C(3) und H–C(4) bei einem tricyclischen Zentralteil (Norcaradien-Struktur) im Anisotropiebereich des Cyclopropanrings, so müssten sie aufgrund der stärkeren Abschirmung bei etwas höherer Feldstärke erscheinen ($\delta < 5,7$ ppm).

Der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Herrn Dr. A. Hotzel, Apotheker R. Lörwald und Herrn F. Beran für die Anfertigung der Massenspektren, den Herren Dr. W. Kramer, Dr. G. Schäfer und G. Beutel für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -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. Besonderer Dank gebührt den Herren Professoren Dr. H. Zimmermann und Dr. J. Heinze, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg, für die Durchführung der cyclischen Voltammetriemessungen. Für die Aufnahme der ESR- und Elektronenspektren sei Herrn Professor Dr. A. Neugebauer, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie, Heidelberg, besonders gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien, und Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, Zürich. – UV.-Spektren: DMR 10 der Fa. Carl-Zeiss, Oberkochen. – IR.-Spektren: Perkin-Elmer-Geräte 177 und 325. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe und T-60 A der Fa. Varian, Bremen. – Massenspektren (MS.): MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen, Messung der metastabilen Zerfälle mittels DADI-Technik ('direct analysis of daughter ions'). – Elementaranalysen: Automatischer C, H, N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau; Schwefel- und Halogenwerte wurden nach der Schöniger-Methode erhalten, teilweise unter Verwendung des Titroprozessors 636 in Verbindung mit ionenselektiven Elektroden der Fa. Metrohm, Herisau (Schweiz).

Herstellung von 2,2'-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),3,5,8-tetraen-2,7-diyliiden)-di (x, x'-dimethyl-1,3-benzodithiol) (2) (Diastereomergemisch). Zu einer rot-violetten Lösung aus 280 mg (0,5 mmol) des Salzes **1** [1] [10] [11] in 10 ml Acetonitril und 10 ml CH_2Cl_2 (beide hier verwendeten Lösungsmittel sollten wasser-, säure- und sauerstofffrei sein) wurde unter starkem Rühren (N_2 -Atmosphäre, RT.) eine Lösung von 61 mg (0,6 mmol; gegebenenfalls etwas mehr) Triäthylamin in 2 ml CH_2Cl_2 bis zum Farbumschlag nach lachsrot getropft. Das Gemisch wurde noch 30 Min. bei RT. nachgerührt, 2mal mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet (sämtliche Aufarbeitungen unter N_2). Säulenchromatographische Reinigung über Al_2O_3 (Akt. V, neutral, CH_2Cl_2 ; Säule: 60 cm \times 1,5 cm \varnothing ; Lichtschutz), Entfernen des Eluierungsmittels i.V. bei RT. lieferte ein rotes Öl, welches rasch kristallisiert und zur weiteren Reinigung gegebenenfalls nochmals chromatographiert wird. Die äusserst säure- und luftempfindliche Substanz ist in dünnenschichtchromatographisch reinem Zustand ca. 1 Tag haltbar und wird unter N_2 bei -20° aufbewahrt (beim Aufbewahren in Lösung wurde etwas Triäthylamin zugegeben). Ausbeute: 225 mg (95%), Smp., 166–168° (zugeschmolzene Kapillare). – UV./VIS. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 9:1): 272 (4,15), 326 (3,78) S; 438 (3,75); 532 (3,98), 800 (3,35). UV./VIS. (CH_2Cl_2): 234 (4,64), 271 (4,33), 316 (3,97) S, 494 (4,25). – IR. (KBr): 3020, 2920, 2860 (CH), 1670 S, 1655, 1590, 1525 (C=C), 1490, 1445 (CH), 1380, 1275, 1255, 1140, 1120, 1075, 1030, 915, 885, 860, 800, 755, 745, 730, 695, 670, 635 (CH,CC). – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 1,29 (s, 2H, CH_2); 2,30 (s, 6H, 2 CH_3); 6,0–6,36 und 6,87–7,21 (2m, 12H, 6 olef. H, 6 arom. H; 2 ident. ABC-System für 6 olef. H und 2 ident. ABX-System für

3) 'syn' bedeutet hier: der substituierten Ringhälfte des zentralen Bicyclus zugewandt.

6 arom. H). – MS. (100 eV, 280°): 472 (63, M^+); 473 (22), 474 (30), 318 (29), 317 (100), 168 (20), 167 (98), 154 (52), 153 (32), 91 (32).

$C_{27}H_{20}S_4$ (472,04) Ber. C 68,60 H 4,26 S 27,14% Gef. C 68,31 H 4,20 S 26,92%

Herstellung von Diäthyl-(5-methyl-1,3-benzodithiol-2-yl)phosphonat (5). Zu einer Lösung von 2 g (7,5 mmol) frisch bereitetem 5-Methyl-1,3-benzodithiolium-perchlorat und 1,25 g (7,53 mmol) KI in 50 ml wasserfreiem Acetonitril wurde unter Rühren bei RT. eine Lösung von 1,25 g (7,52 mmol) Triäthylphosphit in 10 ml wasserfreiem Acetonitril getropft. Nach 4 Std. wurde von ausgefallenem $KClO_4$ abgesaugt und die intensiv karminrote Lösung über neutrales Al_2O_3 filtriert (Akt. III, Säule: 15 cm \times 3,5 cm \varnothing ; CH_2Cl_2), wobei das karminrote, polare Nebenprodukt abgetrennt wurde. Zur weiteren Reinigung wurde in Kieselgel (Säule: 80 cm \times 3,5 cm \varnothing) mit CCl_4 /Aceton 8:2 als Laufmittel chromatographiert. Dabei wurde zuerst eine gelb-rote, dann eine rötliche Fraktion eluiert, welche beide nach Entfernen des Lösungsmittels ölige Flüssigkeiten ergaben, die verworfen wurden. Erst die Eluierung der dritten fahlbeigen Zone lieferte nach dem Eindampfen einen gelblich-farblosen (mitunter leicht rötlich gefärbten) Kristallbrei; Umkristallisation aus Essigester (mit wenig Aktivkohle) lieferte farblose Nadeln. Ausbeute: 1,19 g (52%); Smp.: 101° (Essigester). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 244 (4,57), 278 (3,77). UV./VIS. (CH_3CN): 243 (4,53), 276 (4,04). – IR. (KBr): 3060, 2995, 2920 (CH), 1585, 1465 (C=C), 1390, 1370, 1250 (P=O), 1195, 1160, 1140, 1125, 1050, 1020, (P–O–Et), 970, 850, 805, 765, 740, 690, 670 (CC.CH). – 1H -NMR. (90 MHz, CD_3CN , TMS): 1,19 (t, $J=7,1$, 6H, 2 OCH_2CH_3 , durch Fernkopplung dublettiert $^4J(P,H)\approx 0,6$; 2,23 (s, 3H, CH_3), 4,10 (qi aus 2 überl. qa, $J=7,1$, durch Fernkopplung dublettiert $^3J(P,H)\approx 0,9$, 4H, 2 OCH_2CH_3); 5,03 (d, $^2J(P,H)=5,6$, 1H, H–C(2), 6,82–7,15 (m, 3H, arom. H). – MS. (100 eV, 45°): 304 (27, M^+), 169 (42), 168 (48), 167 (100), 91 (38).

$C_{12}H_{17}O_3PS_2$ (304,4) Ber. C 47,35 H 5,63% Gef. C 47,15 H 5,59%

Herstellung von 2,2'-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),3,6,8-tetraen-2,5-diyli)di(x,x'-dimethyl-1,3-benzodithiol) (7) (Diastereomergemisch). Zu einer auf -78° vorgekühlten Lösung von 94 mg (0,31 mmol) Diäthyl-(5-methyl-1,3-benzodithiol-2-yl)phosphonat-Anion (6) in 5 ml wasserfreiem THF wurde unter N_2 -Atmosphäre innerhalb von 5 Min. 0,17 ml einer $2,13N$ Lösung von BuLi in Hexan (mit wasserfreiem THF auf 5 ml verdünnt; 0,36 mmol) getropft und noch 10 Min. nachgerührt. Zur schwach gelben Lösung des Anions wurde tropfenweise (15 Min.) 10 ml einer Lösung von 100 mg (0,31 mmol) 5-(x-Methyl-1,3-benzodithiol-2-yliden)-bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),3,6,8-tetraen-2-on (4) [1] [23] in wasserfreiem THF gegeben und innerhalb von 4 Std. auf RT. erwärmen gelassen. Nach 30 Min. wird das Lösungsmittel i.V. entfernt und der rot-orangefarbene Rückstand mit 25 ml Wasser und 25 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die organische Phase wurde noch 2mal mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die erste, intensiv gelbe Zone der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung über Al_2O_3 (Akt. V, neutral; säure- und sauerstoff-freies CH_2Cl_2 ; Säule: 100 cm \times 2,5 cm \varnothing ; Luftausschluss) wurde eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück, welches durch Stehen im Gefrierfach (-20°) zur Kristallisation gebracht wurde. Nach Trocknung i.HV. wurden orange-rote, säure- und luftempfindliche Kriställchen erhalten (nur kurze Zeit in dünnenschichtchromatographisch reinem Zustand haltbar). Ausbeute: 99 mg (66%). Smp.: 152–154° (Zers.; sc). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 384 (4,11); 460 (4,06). UV./VIS. (CH_2Cl_2/CF_3CO_2H 1:1, 405 (3,85); 542 (4,05); 742 (3,48). – IR. (KBr): 3000, 2930, 2860 (CH); 1670 s, 1650, 1585 (C=C); 1505, 1460, 1380, 1290, 1190, 1145, 1125, 1105, 1075, 1000, 950, 890, 840, 710, 660 (CH,CC). – 1H -NMR. (90 MHz, CD_2Cl_2): 1,01 (d, AX-Signal, $J=10,8$, 1H, H_{anti} -C(11)); 2,57 (d, AX-Signal, $J=10,8$, 1H, H_{syn} -C(11), durch Fernkopplung dublettiert $^4J=1$); 2,30 (s, 6H, 2 CH_3); 5,94 (s, 2H, H–C(3) und H–C(4)); 6,66–7,64 (m, 10H, H–C(7), H–C(8), H–C(9), H–C(10) und 6 arom. H). – MS. (100 eV, 260°): 472 (100, M^+); 473 (36); 317 (40); 335 (33); 318 (19); 307 (22); 306 (76); 168 (16); 167 (57); 154 (58); 153 (61); 121 (36); 91 (70).

$C_{27}H_{20}S_4$: Ber. 472,0448; gef. 472,0442

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Zeiner*, Dissertation Univ. Heidelberg 1981.
- [2] *S. Hünig, G. Kiesslich, H. Quast & D. Scheutzw*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 310.
- [3] *A. Weissberger & B. W. Rossiter*, 'Physical Methods of Chemistry, Part 2, Electrochemical Methods', Wiley, New York 1971.
- [4] *M. P. Cava, A. F. Garito, M. Sato & M. V. Lakshminantham*, J. org. Chem. 43, 2084 (1978).
- [5] *Y. Keno, A. Nakayama & M. Okawara*, J. Chem. Soc., Chem. Commun 1978, 74.
- [6] *S. Hünig & K. Deuchert*, Angew. Chem. 90, 927 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. 17, 875 (1978).
- [7] *S. Hünig & H. Berneth*, Fortschr. Chem. Forsch. 92, 1 (1980).
- [8] *E. Weitz & K. Fischer*, Angew. Chem. 38, 1110 (1925).
- [9] *E. Weitz & K. Fischer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 432 (1926).
- [10] *R. Neidlein & H. Zeiner*, Angew. Chem. 92, 199 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. 19, 204 (1980).
- [11] *R. Neidlein & H. Zeiner*, Chem. Ber. 115, 1409 (1982).
- [12] *R. S. Nicholson*, Anal. Chem. 37, 1351 (1965).
- [13] *E. R. Brown & R. F. Large*, 'Cyclic Voltammetry, AC Polarography and Related Techniques' in A. Weissberger und B. W. Rossiter, Physical Methods of Chemistry, Part 2, Electrochemical Methods, Wiley, New York 1971.
- [14] *R. S. Nicholson & I. Shain*, Anal. Chem. 37, 178 (1965).
- [15] *G. S. Alberts & I. Shain*, Anal. Chem. 35, 1859 (1963).
- [16] *E. Fleckenstein*, Dissertation Univ. Würzburg 1969.
- [17] *G. E. Pake & T. R. Tuttle*, Physic. Review Lett. 3, 423 (1959).
- [18] *F. Gerson*, «Hochauflösende ESR-Spektroskopie», Chemische Taschenbücher (ChT) 1, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1967.
- [19] *H. M. McConnell*, J. Chem. Phys. 24, 632 (1956).
- [20] *H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker & D. Seebach*, Chem. Ber. 113, 289 (1980).
- [21] *D. H. Geske & M. V. Merritt*, J. Am. Chem. Soc. 91, 6921 (1969).
- [22] *L. H. Knox, E. Velarde & A. D. Cross*, J. Am. Chem. Soc. 85, 2533 (1963); J. Am. Chem. Soc. 87, 3727 (1965); *H. Günther*, Z. Naturforsch. 206, 948 (1965).
- [23] *R. Neidlein & H. Zeiner*, Angew. Chem. 93, 1117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. 20, 1032 (1981).