

65. Synthesen, chemische und elektrische Eigenschaften von Tetrathiafulvalen mit 1,6-Methano[10]annulen-Partialstruktur und von Chalcogendiimid-Derivaten

von Richard Neidlein^{a)})*, Dao Droste-Tran-Viet^{a)}2), Alfred Gieren^{b)}, Michail Kokkinidis^{b)}, Rudolf Wilckens^{c)}, Hans-Peter Geserich^{c)} und Wolfgang Ruppel^{c)}

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

^{b)} Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I, Chemische Kristallographie, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

^{c)} Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe (TH), Kaiserstrasse 12, D-7500 Karlsruhe

Frau Prof. Dr. Dr. E.h. M. Becke-Goehring, Heidelberg, mit herzlichen Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet

(22.VIII.83)

**Syntheses, Chemical and Electrical Properties of Tetrathiafulvalene with a 1,6-Methano[10]annulene Moiety
and of Chalcogendiimide-Derivatives**

Summary

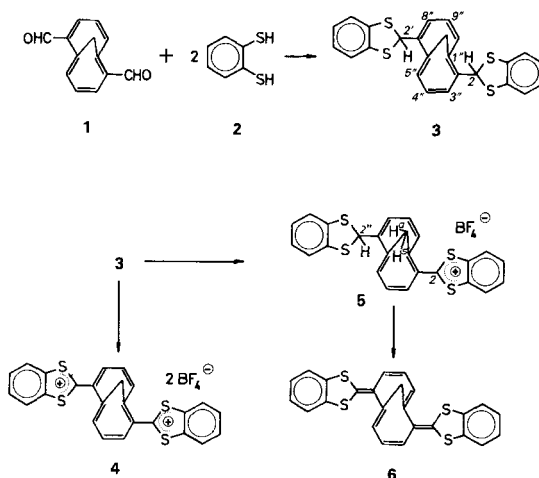
The synthesis of the tetrathiafulvalene **6** has been described: the reaction of **1** with the benzenedithiol **2** yielded the bis-dithioacetal **3** of 1,6-methano[10]annulene-dicarbaldehyde **1**. The oxidation of **3** in the presence of HBF_4 in Et_2O yielded the salt **4**, elimination of a hydride anion with triphenylmethylum tetrafluoroborate the salt **5**, and elimination of a proton in **5** with Et_3N the tetrathiafulvalene **6** with a 1,6-methano[10]annulene moiety. The spectroscopic and electrochemical properties of **6** are described, and also the syntheses and properties of charge-transfer complexes **7** and **8**, including the properties of electric conductivity of **7** and **8**. The syntheses of **9–13** are reported and also their spectroscopic properties.

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit der Physik und Chemie unkonventioneller Materialien [1]: mit Synthesen und mit den chemischen, physikalisch-chemischen, elektrischen Eigenschaften von Tetrathiafulvalenen mit 1,6-Methano[10]annulen-Partialstruktur [2–7] sowie mit neuen S(II),N-, S(IV),N-, Se(II),N- und Se(IV),N-Bindungssystemen. Im Hinblick auf eine mögliche neue Klasse von organischen elektrischen Leitern mit gerichteter Leitfähigkeit bemühten wir uns um neue Molekülsysteme, ihre Charge-Transfer-Komplexe, Radikalsalze, ihre Bindungsverhältnisse sowie ihre elektrischen Leitfähigkeiten [8–22].

¹⁾ Vorgetragen von R. Neidlein «3. Symposium über Physik und Chemie unkonventioneller Materialien: Herstellung und Charakterisierung», Stuttgart, 20.–21. Oktober 1983, sowie an den Departments of Chemistry der Universitäten in Tokyo, Kyoto, Sendai, Osaka, Hiroshima, Matsuyama, Toyama und an den Departments of Chemistry der Academia Sinica in Peking und Shanghai.

²⁾ Teil der Dissertation von D. Droste-Tran-Viet, Universität Heidelberg 1983.

Das Tetrathiafulvalen und einige homologe Tetrathiafulvalene sind wegen ihren Fähigkeiten zur zweistufigen Elektronenübertragung Gegenstand von Untersuchungen gewesen [23a–d]. Wir bemühten uns daher, Tetrathiafulvalene zu synthetisieren, welche als Partialstruktur das 1,6-Methano[10]annulen enthalten und mit geeigneten Elektronenacceptoren Komplexe von entsprechender elektrischer Leitfähigkeit bilden sollten. Obwohl sowohl die planaren Tetrathiafulvalene als auch die Elektronenacceptormoleküle im Festkörper in Stapeln übereinander angeordnet sind, sollten die neuen, mit einer CH_2 -Brücke versehenen Tetrathiafulvalene und die überbrückten Acceptoren im Festkörper treppenartig gestapelt sein. Ausgehend von 1,6-Methano[10]annulen-2,7-dicarbaldehyd (**1**) [24] [3] wird dieses mit 1,2-Benzoldithiol (**2**) [26] in HCl-gesättigtem EtOH/Toluol bei 0° thioacetalisiert und nach Aufarbeitung das Bis-dithioacetal **3** als Enantiomergemisch erhalten. Durch Umsetzung von **3** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-benzochinon (DDQ) in AcOH bei 70° und anschliessender Zugabe von Tetrafluorbor-säure in Et_2O wird das Salz **4** als schwarzviolette, kristalline Verbindung in etwa 44proz. Ausbeute erhalten.



Im IR-Spektrum von **4** weist eine breite Absorptionsbande bei 1040 cm^{-1} auf das Vorliegen von BF_4^- hin. Das UV/VIS-Spektrum zeigt eine intensiv langwellige Absorption bei 517 nm. Die beiden Brückenprotonen an C(11'') treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als *s* auf bei tieferem Feld ($\delta = 0,55\text{ ppm}$) aufgrund des induktiven Effekts der entstandenen geladenen Dithiolylium-Reste an C(2'') sowie C(7'') des 1,6-Methano[10]annulens und der damit verbundenen π -Elektronenverarmung des Annulensystems und der Schwächung des diamagnetischen Ringstroms. Hingegen führte die Reaktion des Bis-dithioacetals **3** mit einem Mol-äquiv. Triphenylmethylum-tetrafluorborat in $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei 60° zu dem schwarzroten kristallinen Monokationsalz **5**.

Im UV/VIS von **5** notiert man eine bathochrome Verschiebung der Absorptionen zu 230, 252, 338, 386 (sh) und 515 nm im Vergleich zu **3**. Die Brückenprotonen $\text{H}_2\text{C}(11'')$ erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mehr als *s* wie in **3** und **4**, sondern mangels C_2 -Symmetrie als *AB*-System bei 0,12 und 0,02 ppm mit $J_{\text{gem}} = -10\text{ Hz}$. Der *A*-Teil bei tieferem Feld weist eine zusätzliche weitreichende Kopplung ($^4J = 1,1\text{ Hz}$) auf. Dieses Signal wird dem Brückenproton H_{syn} zugeordnet, das der geladenen Seite des Moleküls zugewandt ist; das Thioacetalproton $\text{H-C}(2'')$ tritt als *s* bei 6,83 ppm auf.

Die Deprotonierung des Monokations **5** mit Et_3N in MeCN verläuft unter N_2 -Atmosphäre zur roten tetrathiafulvalen-homologen Verbindung **6** in quantitativer Ausbeute. Das oxydationsempfindliche **6** ist in polaren Lösungsmitteln kaum löslich und

zeigt gegenüber seinem Dimethylderivat [3] eine verminderte Löslichkeit in halogenierten Kohlenwasserstoffen. Die Olefinbindungen zwischen den Benzodithiolyll-Resten und dem Annulengerüst bewirken eine Entaromatisierung des 1,6-Methano[10]annulen-Systems.

So erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** im aromatischen Bereich 7,35–7,14 ppm nur 8 Benzoaromaten-H und im olefinischen Bereich die 6 Protonen des Annulengerüsts (wegen der schlechten Löslichkeit konnte keine gute Auflösung erzielt werden). Das Fehlen des diamagnetischen Ringstroms führt zu einer Tieffeldverschiebung ($\delta = 1,29$ ppm) des *s* der beiden Brückenprotonen gegenüber **3** sowie **4**. Im IR-Spektrum von **6** treten die C–H-Valenzschwingungen bei 3050, 2920 und 2860 cm^{-1} , die C=C-Gerüstschwingungen bei 1650, 1560 und die überlagerten C–H- und (C–S)-Schwingungen im Bereich von 920–675 cm^{-1} auf. Verbindung **6** zeigt gegenüber dem Monokation **5** eine hypsochrome Verschiebung im UV/VIS-Spektrum 239, 262 (sh), 310 (sh) und 490 nm).

Das elektrochemische Verhalten von **6** wurde durch 'alternating-current(AC)', 'direct-current(DC)'- und cyclische-Voltametrie(CV)-Messungen untersucht (s. *Tab. 1*). Als Arbeits- und Gegenelektrode diente dabei Pt; die Referenzelektrode bildete das System Ag/AgCl/MeCN, Leitsalz war Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF₆). Die Messungen erfolgten in reinstem MeCN bei 298 K, worin **6** sehr wenig löslich war, so dass die erhaltenen Polarogramme sehr schlecht auszuwerten waren. Im Bereich zwischen $\pm 0^\circ$ und 1,5V fand man bei *ca.* +0,44V einen reversiblen Übergang, der aufgrund der Pikabstände im CV ($\Delta E_p \leq 30$ mV) vermutlich eine Zweielektronen-Oxydation darstellt.

In CH_2Cl_2 ist die Löslichkeit von **6** zwar ausreichend, doch ist hier die Aussage über die Wertigkeit des einzigen reversiblen Übergangs zwischen $-0,3\text{V}$ und $+1,5\text{V}$ bei $+0,57\text{V}$ (bei 298 K) bzw. $+0,49\text{V}$ (bei 213 K) recht unsicher, da die Pikabstände im CV eigentlich denen von Einelektronen-Übergängen entsprechen ($\Delta E_p \approx 59$ mV). Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, dass **6** in seinem Oxydationsverhalten vom analogen Dimethylderivat [2] derart abweicht, und so dürfte es sich vermutlich doch um eine einstufige Zweielektronen-Oxydation handeln, das polarographisch noch bewiesen werden muss.

Tab. 1. Redoxpotentialmessungen von **6** in MeCN und CH_2Cl_2 /TBAPF₆ an Pt gegen Ag/AgCl/MeCN

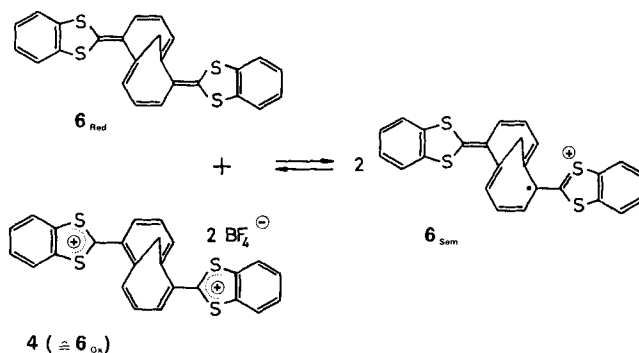
Lösungsmittel	Temp.	Methode ^{a)}	Spannungsanstiegsgesch.	E(V)
MeCN	298 K	CV	50, 100	+0.44 rev.
		DC		+0.43 rev.
		AC		+0.44 rev.
		Mittelwert		+0.44 rev.
CH_2Cl_2 ^{b)}	298 K	CV	20, 50, 100, 200	+0.57 rev.
		DC		+0.57 rev.
		AC		+0.58 rev.
		Mittelwert		+0.57 rev.
CH_2Cl_2	213 K	CV	200	+0.49 rev.
		DC		+0.48 rev.
		AC		+0.49 rev.
		Mittelwert		+0.49 rev.

^{a)} CV-cyclische Voltametrie, DC = 'direct-current'-Messung, AC = 'alternating-current'-Messung.

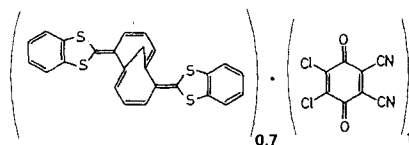
^{b)} Zusatz von neutralem Al_2O_3 (Akt. I).

Darüberhinaus konnten im oben genannten Bereich bei **6** im Gegensatz zum entsprechenden Dimethylderivat [2] keine irreversiblen Oxydations- oder Reduktionsstufen nachgewiesen werden.

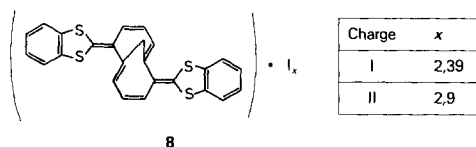
Das Radikalkation 6_{Sem} , das als mittlere Oxydationsstufe durch eine Einelektronenübertragung entsteht, wurde mittels Komproportionierung aus **6** und dem Dikation **4** ($\cong 6_{\text{ox}}$) erzeugt. Das gering aufgelöste ESR-Spektrum von 6_{Sem} ist mit dem seines Dimethylderivats $_{\text{Sem}}$ [26] vollkommen identisch und zeigt genau den Umriss eines degenerierten *quint*. (Intensitätsverteilung 1:4:6:4:1, Kopplungskonstante 1,35 Gauss) mit dem gleichen *g*-Faktor (2,0053 in 6_{Sem} und 2,0052 im Dimethylderivat $_{\text{Sem}}$ [2] [26]). Es dürfte sich der Aufenthalt des Radikals in 6_{Sem} und im entsprechenden Dimethylderivat $_{\text{Sem}}$ [2] [26] daher im Annulenteil lokalisieren lassen. Die Aufspaltung des ESR-Signals kann durch Hyperfein-Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit vier äquivalenten Kernen der Spinquantenzahl $I = 1/2$ (H) verursacht werden.



Wir haben vom neuen homologen Tetrathiafulvalen **6** - mit 1,6-Methano-[10]annulen-Partialstruktur - entsprechende Donor-Acceptor-Komplexe hergestellt. Die Vereinigung einer CH_2Cl_2 -Lösung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) und einer Suspension von **6** in CH_2Cl_2 führte nach 90 Min. Erhitzen sowie 12 Std. Rühren bei Raumtemperatur zu einem schwarzen mikrokristallinen Donor-Acceptor-Komplex **7** der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung $6/\text{DDQ}$ von 0,7:1. Der Paramagnetismus von **7** zeigt sich in einem ausgeprägten symmetrischen ESR-Signal (Pulverspektrum); der *g*-Faktor beträgt 2,0055. Das IR-Spektrum unterscheidet sich grundlegend von dem der Ausgangsprodukte; so fehlt die Carbonylabsorption des DDQ bei 1680 cm^{-1} , stattdessen erscheint die für Donor/DDQ-Komplexe charakteristische Phenoxyradikal-Absorption im Bereich von $1575\text{--}1555 \text{ cm}^{-1}$. Die $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorptionsbande bei 2213 cm^{-1} im freien DDQ ist in **7** aufgespalten ($2205, 2170 \text{ cm}^{-1}$).



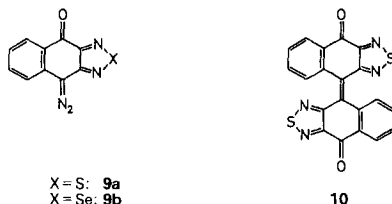
Zur Herstellung des Donor-Acceptor-Komplexes **8** mit dem Acceptor Iod wurde eine gesättigte CH_2Cl_2 -Lösung von Iod und eine Suspension von **6** in CH_2Cl_2 60 Min. erhitzt und dann 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt; es wurden schwarze Mikrokristalle von **8** erhalten, wobei der Iodgehalt nach Chargen variiert: **8** (Charge I) $x = 2,39$, und **8** (Charge II), $x = 2,9$. Beim Vergleich der IR-Spektren des Donor-Acceptor-Komplexes **8** und des freien Donors **6** stellt man deutliche Verschiebungen der Absorptionsbanden fest. Im ESR-Spektrum von **6** (Charge I, Pulverspektrum) treten zwei paramagnetische Spezies mit dem g -Faktor von 2,0050 auf.



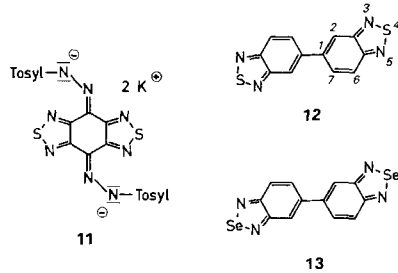
Die Pulverleitfähigkeitsmessungen von **7**, **8** (Charge I) und **8** (Charge II) liefern folgende Ergebnisse: **7**: $1,6 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; **8** (Charge I): $3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; **8** (Charge II): $5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Damit dürfte die Leitfähigkeit des DDQ-Komplexes an der Grenze zwischen Isolatoren und Halbleitern liegen, während die Werte bei den Iod-Komplexen Halbleitern entsprechen; die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem relativen Iodgehalt von 2,4 zu 2,9 zu. Diese Pulvermessungen erlauben jedoch keine zuverlässige Aussage darüber, ob hier eine metallische Leitfähigkeit vorliegt [27].

Eine Reflexionsmessung an einer gepressten Tablette aus **8** (Charge II) lässt in demjenigen Energiebereich, in dem bei organischen Metallen die Plasmakante liegt, eine ausgeprägte Struktur erkennen [27b].

Im Zusammenhang mit Synthesen, Röntgenstrukturanalysen und elektrischen Eigenschaften von Di- und Polychalcogendiimiden interessierte die Herstellung von 9-Tosylhydrazono-naphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazol-4-on und von 9-Tosylhydrazono-naphtho[2,3-*c*][1,2,5]selenadiazol-4-on, welche in die entsprechenden Monodiazoverbindungen **9a** sowie **9b** übergeführt werden konnten – als Ausgangsverbindungen zur Gewinnung neuer Elektronenacceptoren: So reagierte sowohl die (Tosylhydrazono-thiadiazol)-(X = S) als auch die (Tosylhydrazono-selenadiazol)-Verbindung (X = Se) mit wässriger 1N KOH nach 12 Std. zu **9a** bzw. nach 48 h zu **9b**. Das Monodiazoderivat **9a** reagierte dann zwar unter Eliminierung mit Schwefel nicht zum Monothiocarboonylderivat, sondern in guter Ausbeute zum [4,4'-Binaphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazolylden]-9,9'-dion (**10**).



Das Dikaliumsalz **11** des 4*H*,8*H*-Benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion-bis-(tosylhydrazon) liess sich nicht in die entsprechende Bisdiazoverbindung überführen in Analogie zur Bildung von **9a** sowie **9b**.



Aufgrund bisheriger röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen treten bei Monochalcogendiimiden Bänderstrukturen [28] auf, was uns veranlasste, verschiedene Mono- und Bis-chalcogendiimide zu synthetisieren. So wurde **12** aus Biphenyl-3,3', 4,4'-tetraamin mit Thionylchlorid (Ausbeute 74%) und **13** mit SeO_2 (ca. quant. Ausbeute) erhalten.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk*, der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die besondere Förderung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörwald*, *F. Beran* und *H. Rudy* für die Anfertigung der Massenspektren, den Herren *G. Beutel* und *D. Holzmann* für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien. Herrn Professor Dr. *S. Hünig* und Dipl. Chem. *B. Ort*, Institut für Organische Chemie, Würzburg, sei für die elektrochemischen Messungen, Herrn Professor Dr. *F. A. Neugebauer*, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie, Heidelberg, sei für die Aufnahme der ESR-Spektren besonders gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmelzpunkte nicht korrigiert, auf einem *Reichert-Schmelzpunktmikroskop* und einem automatischen *Mettler-Schmelzpunktbestimmungsgerät FP 61*. IR-Spektren (cm^{-1}): *Perkin-Elmer-Gerät 325*. UV-Spektren (λ_{max} ($\log \epsilon$)): *Carl-Zeiss-DMR 10*. $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (δ in ppm): *Bruker HX 90 E*, *Bruker WM 250* und *T-60-A* der Fa. *Varian*. Massenspektren: *Varian-MAT-311 A*. Elementaranalysen: *Heraeus*, automatischer C-, H- und N-Analysator; Schwefelwerte wurden nach der *Schöninger-Methode* erhalten, teilweise unter Verwendung des *Titroprocessors 636* in Verbindung mit ionenselektiven Elektroden der Fa. *Metrohm*, Herisau, Schweiz. Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

(+)-2,2'-(*Bicyclo[4.4.1]undeca-1''*,3'',5'',7'',9''-pentaen-2'',7''-diyl)bis(2*H*-1,3-benzodithiol) (**3**). Unter starkem Rühren wird ein schwacher HCl-Strom 5 Min. lang durch eine Lösung von 793 mg (4,0 mmol) **1** und 1,4 g (8,0 mmol) 1,2-Benzoldithiol (**2**) in 80 ml abs. EtOH/Toluol 1:1 bei 0° geleitet. Die himbeerfarbene Lösung wird noch 30 Min. bei 0° gehalten, wobei **3** als gelblicher Niederschlag allmählich gebildet wird. Man saugt das Produkt ab, wäscht mit abs. EtOH nach, löst es in wenig heissem CH_2Cl_2 , gibt die gleiche Menge CCl_4 dazu und kühlt auf -20° : 1,57 g (88%) **3** als gelbliche Mikrokristalle, Schmp. 189° . IR (KBr): 3040 (Arom.), 2950 (C–H), 1565 (Arom.), 1537, 1445, 1435, 1255, 1230, 1120, 790, 760, 745, 735, 675, 655 (C–H, C–S). UV (CH_2Cl_2): 233 (4,13), 268 (4,6), 324 (3,45). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 6,98–7,85 (m, 14H, ABA'B' von 2 PhS₂ und ABC von Annulen); 7,8 (A("d")) von ABC, $^3J_{AC} = 9,7$ 2H, H–C(3''), H–C(8''); (B("d")) von ABC, $^3J_{BC} = 8,8$, 2H, H–C(5''), H–C(10''); 7,09 (t-like, 2H, H–C(4''), H–C(9'')); 6,83 (s, 2H, H–C(2''), H–C(2'')); –0,48 (s, 2H, 2H–C(11'')). MS (100 eV): 446 (5, M^+), 306(10), 305(15), 166(5), 155(13), 154(25), 153(100), 152(42), 141(6), 140(6), 139(7), 115(5), 77(32), 69(13), 63(7). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{S}_4$ (446,7): C 67,22, H 4,06, S 28,71; gef.: C 66,75, H 4,06, S 28,59.

(+)-2,2'-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1''',3'',5'',7'',9''-pentaen-2'',7''-diyl)bis(1,3-benzodithiol-2-ylum)-bis(tetrafluoroborat) (4). Zu einer Lösung von 223 mg (0,5 mmol) 3 in 20 ml AcOH gibt man auf einmal unter starkem Rühren 114 mg (0,5 mmol) 4,5-Dichlor-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonitril (DDQ), erwärmt auf 70°, rührt 30 Min. bei 70° weiter und versetzt mit 0,5 ml 54proz. HBF₄ in Et₂O. Nach Abkühlen wird die Fällung des Salzes durch Zugabe von 70 ml abs. Et₂O und Kühlen auf -20° erreicht. Zur Reinigung wird der schwarzviolette Niederschlag in abs. MeCN bei RT. gelöst und mit Et₂O gefällt: 136 mg (44%) 4, Schmp. > 264° (Zers.). IR (KBr): 2930 (C-H), 1520 (Arom.), 1485, 1270, 1140, 1040 (br., BF₄⁻); 910, 765 (C-H). UV (MeCN): 266(3,76), 320(3,48), 517(3,86). ¹H-NMR (250,13 MHz, CD₃CN): 8,7-7,7 (m, 14H, ABA'B' von 2PhS₂, zentriert bei 8,67 und 8,07, und Annulen-H; H-C(3''), H-C(8'') sind von AA' überlagert); 8,24 (m, 2H, H-C(5''), H-C(10'')); 7,79 (m, 2H, H-C(4''), H-C(9'')); 0,55 (s, 2H, 2H-C(11'')). Anal. ber. für C₂₅H₁₆B₂F₈S₄ (618,3): C 48,57, H 2,61, S 20,74; gef.: C 48,43, H 2,63, S 20,82.

2-[7'-(2''H-1''3''-Benzodithiol-2''-yl)-bicyclo[4.4.1]undeca-1',3',5',7',9'-pentaen-2''-yl]-1,3-benzodithiol-2-ylum-tetrafluoroborat (5). Zu einer Lösung von 500 mg (1,12 mmol) 3 in 30 ml abs. CH₂Cl₂/MeCN 2:1 bei 60° tropft man unter Rühren und unter N₂ 372 mg (1,12 mmol) Triphenylmethylium-tetrafluoroborat in 20 ml MeCN innerhalb 30 Min. Man hält die entstandene rotviolette Lösung noch 90 Min. bei 60°, kühlt auf RT. ab und gibt 100 ml abs. Et₂O zu. Nach 2 Std. bei -20° fällt 5 als dunkelrote glänzende Kristalle aus. Umkristallisieren aus MeCN/Et₂O (RT.) ergibt 447 mg (84%) 5, Schmp. > 176° (Zers.). IR (KBr): 2920, 2860 (CH), 1520 (Arom.), 1475, 1445, 1275, 1185; 1050 (br., BF₄⁻); 900, 756, 745. UV (MeCN): 230(3,97), 252(3,97), 383(3,27), 386(3,09), 515(3,67). ¹H-NMR (250,13 MHz, CD₃CN): 8,56, 8,52 (m, AA' von AA'BB', 2H von PhS₂C⁺); 8,32 (d, 1H, H-C(3'')); 8,25 (d, 1H; H-C(5'')); 8,15 (d, ³J = 9,5, 1H, H-C(8'')); 8,00-7,96 (m, BB' von AA'BB', darin d (J = 9,7) bei 7,98, 3H, 2H von PhS₂C⁺ bzw. H-C(10'')); 7,54-7,08 (m, 6H, PhS₂, H-C(4''), H-C(9'')); 6,83 (s, 1H, H-C(2''))H); 0,12 (A von AB, ²J_{AB} = -10, ⁴J = 1,1, 1H, H-C(11'')); 0,02 (B von AB, ²J_{AB} = -10, 1H, H-C(11'')). Anal. ber. für C₂₅H₁₇BF₄S₄ (532,5): C 56,39, H 3,22, S 24,09; gef.: C 56,09, H 3,81, S 24,39.}}

(±)-2,2'-(Bicyclo[4.4.1]undeca-3'',5'',8'',10''-tetraen-2'',7''-diyliden)bis(2H-1,3-benzodithiol) (6). Zu einer Lösung von 480 mg (0,75 mmol) 5 in 20 ml abs. MeCN unter N₂ (MeCN durch 5 Min. N₂-Durchleiten O₂-frei) werden 400 mg frisch dest. Et₃N in 3 ml MeCN unter starkem Rühren auf einmal gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach rot unter Niederschlagsbildung erfolgt; man rührt noch 30 Min. bei RT., saugt das rote Produkt ab, wäscht 3mal mit 5 ml H₂O, zuletzt mit MeCN und trocknet i. HV. über P₂O₅: 330,2 mg (99%) 6, als rote Kristalle, Schmp. > 220° (Zers.); Aufbewahrung unter N₂ und bei -20°. IR (KBr): 3050 (Arom.); 2920, 2860 (C-H); 1650, 1560 (C=C), 1485, 1440, 1430, 1280, 1255, 1180, 1150, 1080, 1030; 920, 870, 735, 675 (C-H, C-S). UV (CH₂Cl₂): 239(4,14), 262(sh, 3,71), 310(sh, 3,30), 490(3,98). ¹H-NMR (250,13 MHz, CD₂Cl₂): 7,35-7,14 (m, 8H, 2PhS₂), 6,33-6,06 (m, 6H, olef. H); 1,29 (s, 2H, 2H-C(11'')). MS (100 eV): 444(25, M⁺), 304(28), 303(89), 292(18), 266(14), 258(17), 222(35), 205(19), 184(12), 166(12), 153(100), 152(77), 151(17), 140(21), 135(53), 108(26), 96(11), 77(39), 69(28). Anal. ber. für C₂₅H₁₆S₄ (444,7): C 67,53, H 3,63, S 28,84; gef.: C 67,10, H 4,05, S 28,57.

[2,2'-(Bicyclo[4.4.1]undeca-3'',5'',8'',10''-tetraen-2'',7''-diyliden)bis(2H-1,3-benzodithiol)] - [4,5-dichlor-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonitril] (0,7:1) (7). Zu einer Suspension von 100 mg (0,22 mmol) 6 in 10 ml abs. CH₂Cl₂ gibt man unter N₂ 50 mg (0,22 mmol) DDQ in 10 ml abs. MeCN (durch 5 Min. N₂-Durchleiten O₂-frei gemacht). Die dunkle Mischung wird 90 Min. unter Rückfluss erhitzt, noch 12 Std. bei RT. weitergerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit CH₂Cl₂ und MeCN gewaschen und i. HV. getrocknet: 110 mg (93%) 7 als schwarze Mikrokristalle, Schmp. > 172° (Zers.). IR (KBr): 3090, 3060 (Arom.); 2205, 2180 (C≡N); 1575-1555, 1530 (Phenoxyradikal, C=C); 1500, 1470, 1440, 1315, 1300, 1270, 1230, 1195, 1145, 1105, 1050, 995, 915, 890, 800, 785, 770, 740, 710, 700. UV/VIS (DMF): 340(3,41), 480(3,52), 594(sh, 2,97). ESR (Festkörper (Pulver); 1 mm Ø): g = 2,0055. Anal. ber. für 0,7C₂₅H₁₆S₄·C₈Cl₂N₂O₂ (538,26): C 56,90, H 2,09, Cl 13,17, N 5,20, S 16,68; gef.: C 56,42, H 1,92, Cl 13,47, N 5,15, S 16,46.

[2,2'-(Bicyclo[4.4.1]undeca-3'',5'',8'',10''-tetraen-2'',7''-diyliden)bis(2H-1,3-benzodithiol)] - Iod (1:1,195) und (1:1,45) (8). Zu einer Suspension von 50 mg (0,11 mmol) 6 in 10 ml abs. CH₂Cl₂ gibt man unter N₂ eine ges. Lösung von 30 mg (0,24 mmol) I₂ in abs. CH₂Cl₂. Die dunkle Mischung wird 60 Min. unter Rückfluss erhitzt und noch 12 Std. bei RT. weitergerührt, man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit CH₂Cl₂ und trocknet i. V. über Silicagel: ca. 60 mg (74%) 8 als schwarze Mikrokristalle, Schmp. 144° (Zers.). IR (KBr) 1540, 1445, 1430, 1390, 1285, 1265, 1220, 1180, 1165, 1140, 1110, 910, 850, 760, 740, 685. ESR (Festkörper (Pulver); 1 mm Ø; Charge I): g = 2,0050. Charge I: Anal. ber. für C₂₅H₁₆S₄·1,195 I₂ (747,9): C 40,14, H 2,15, S 17,15, I 40,55; gef.: C 39,75, H 2,06, S 17,70, I 39,34. Charge II: Anal. ber. für C₂₅H₁₆S₄·1,45 I₂ (813,29): C 36,92, H 1,98, S 15,77, I 45,33; gef.: C 36,89, H 1,82, S 15,94, I 43,98.

9-Diazo-naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4-on (9a). Zu einer Suspension von 3,7 g (9,6 mmol) 9-Tosylhydrazono-naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4-on in 130 ml CH₂Cl₂/H₂O 10:3 tropft man unter kräftigem Rühren 19 ml

IN KOH, rührt noch 12 Std. bei RT., dampft das CH_2Cl_2 i. RV. ab und saugt den roten Rückstand ab. Trocknen i. V. über P_2O_5 und Umkristallisation aus Dioxan: 1,7 g (77%) **9a**, als rote, glänzende Blättchen, Schmp. $> 161^\circ$ (Zers.). IR (KBr): 3030 (Arom.); 2140, 2080 ($\text{C}=\text{N}_2$), 1655 ($\text{C}=\text{O}$), 1595 ($\text{C}=\text{C}$), 1515, 1470 ($\text{C}=\text{N}$), 1320, 1300, 1220, 1210, 1155, 1130, 980; 835, 825 ($\text{N}-\text{S}$), 770 ($\text{C}-\text{H}$), 670, 640. UV (MeCN): 252(3,91), 295(3,68), 324(3,53), 420(3,02). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 8,62–7,43 (*m*, *ABMM'*, 2 arom. H). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_5$ (228,2): C 52,63, H 1,77, N 24,55, S 14,05; gef.: C 52,74, H 2,11, N 24,30, S 13,70.

9-Diazo-naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazol-4-on (**9b**). Eine Suspension von 300 mg (0,69 mmol) 9-Tosylhydrazono-naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazol-4-on in 25 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 3:2 wird unter starkem Rühren mit 1,4 ml 1N KOH versetzt und 48 Std. bei RT gerührt, wobei sich die Farbe von lachsrot zu purpurrot und wieder zu lachsrot ändert. CH_2Cl_2 wird i. V. abgedampft, der Rückstand abgesaugt, mit H_2O nachgewaschen und getrocknet. Extraktion mit 400 ml CH_2Cl_2 : 110 mg (58%) **9b** als lachsrotes Pulver, Schmp. $> 131^\circ$ (Zers.); aufbewahren bei -20° unter Lichtausschluss. IR (KBr): 3030 (Arom.); 2140, 2080 ($\text{C}=\text{N}_2$), 1655 ($\text{C}=\text{O}$), 1595 ($\text{C}=\text{C}$), 1517, 1475 ($\text{C}=\text{N}$), 1395, 1360, 1340, 1295, 1225, 1205, 1160, 980, 770 ($\text{C}-\text{H}$), 755 ($\text{N}-\text{Se}$), 680, 665. UV (MeCN): 256(3,66), 318(3,70), 450(2,93). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 8,59–7,33 (*m*, *ABMM'*, arom. H). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{OSe}$ (275,1): C 43,65, H 1,46, N 20,36; gef.: C 43,26, H 1,47, N 19,99.

[4,4'-Binaphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazolylden]-9,9'-dion (**10**). Eine Suspension von 228 mg (1,0 mmol) **9a** und 16 mg (1,0 mmol) Schwefel in 15 ml abs. Toluol wird 3 Std. unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss erhitzt, dann noch 12 Std. bei RT. gerührt. Der gelbe Rückstand wird abgesaugt, mit heissem CHCl_3 aufgenommen und mit der 4fachen Menge heissem 95proz. EtOH versetzt: 134 mg (66%) **10** als gelbe Mikrokristalle, Schmp. $> 300^\circ$. IR (KBr): 3070 (Arom.), 1675 ($\text{C}=\text{O}$), 1595 ($\text{C}=\text{C}$), 1395, 1340, 1250, 1225, 985; 825, 815 ($\text{N}-\text{S}$); 780 ($\text{C}-\text{H}$), 698, 515. UV (DMF): 286(4,09), 394(3,49), 420 (sh, 3,46). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): 8,37–7,44 (*m*, arom. H). MS (100 eV): 400 (72, M^+), 399(62), 371(12), 340(10), 339(13), 314(11), 202(43), 201(100), 200(7), 173(15), 141(3), 115(10), 104(6), 102(13), 76(13), 50(8). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (400,44): C 59,99, H 2,01, N 13,99, S 16,01; gef.: C 59,69, H 2,26, N 13,68, S 16,05.

4H,8H-Benzol[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion-bis(N-natrio-N-tosylhydrazons) (**11**). Zu einer Suspension von 560 mg (1 mmol) 4H,8H-Benzol[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion-bis(tosylhydrazon) in 50 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 3:2 tropft man unter starkem Rühren 4 ml 1N KOH, rührt 12 Std. bei RT., dampft CH_2Cl_2 i. V. ab, saugt das hellbraune Produkt ab und wäscht mit wenig H_2O nach: 450 mg (71%) **11**, Schmp. $> 177^\circ$ (Zers.). IR (KBr): 3060, 3030 (Arom.), 2920 ($\text{C}-\text{H}$), 2070 ($\text{C}=\text{N}-\text{N}^-$), 1600 (Arom.); 1515, 1465 ($\text{C}=\text{N}$); 1370, 1135 (SO_2-N), 1270, 1195, 1075, 1030, 945; 850, 820 ($\text{N}-\text{S}$, $\text{C}-\text{H}$), 710, 555. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 7,73–7,03 (*m*, 8H, arom. H); 2,29 (*s*, 6H; 2CH_3). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{K}_2\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4$ (636,8): C 37,72, H 2,21, N 17,59, S 20,14; gef.: C 37,19, H 1,96, N 17,33, S 19,83.

5,5'-Bibenzol[c][1,2,5]thiadiazol (**12**). Zu einer Suspension von 2,14 g (10,0 mmol) Biphenyl-3,3',4,4'-tetraamin in 18 ml Pyridin CH_2Cl_2 4:5 werden bei -20° unter Rühren 3 ml (41,2 mmol) frisch dest. SOCl_2 getropft. Die Mischung wird langsam auf RT. erwärmt, dann bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 150 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{Eis}$ gerührt und abgesaugt. Nach Trocknen i. V. und Umkristallisation aus DMF und Aktivkohle erhält man 2 g (74%) **12** als gelbe Mikrokristalle, Schmp. 279° . IR (KBr): 3080, 3060, 3020 (Arom.), 1610 ($\text{C}=\text{C}$); 1515, 1435 ($\text{C}=\text{N}$), 1320, 1230, 1153, 920, 903; 850 ($\text{C}-\text{S}$), 818, 810 ($\text{C}-\text{H}$). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 8,64 (*X* von *ABX*, $^4J_{AX} = 1,75$, $^5J_{BX} = 0,7$, $\text{H}-\text{C}(4,4')$); 8,31 (*A* von *ABX*, $J_{AB} = 9,20$, $\text{H}-\text{C}(6,6')$); 8,25 (*B* von *ABX*, $\text{H}-\text{C}(7,7')$). MS (100 eV): 270 (100, M^+), 227(13), 76(9), 57(21), 45(31), 44(90), 41(31). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2$ (270,1): C 53,35, H 2,22, N 20,73; gef.: C 53,12, H 2,44, N 20,59.

5,5'-Bibenzol[c][1,2,5]selenadiazol (**13**). Eine Lösung von 444 mg (4 mmol) SeO_2 in 50 ml H_2O wird auf einmal in eine Lösung von 428 mg (2 mmol) Biphenyl-3,3',4,4'-tetraamin in DMF bei 100° gegeben. Man rührt noch 3 Min. bei 100° , lässt abkühlen, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit wenig H_2O nach. Umkristallisation aus *o*-Dichlorbenzol und Aktivkohle: 713 mg (98%) **13** als gelbes Pulver, Subl. $> 130^\circ$, Schmp. 234° . IR (KBr): 3060 (Arom.), 1600 ($\text{C}=\text{C}$); 1500, 1425 ($\text{C}=\text{N}$); 1250, 1230, 1150, 800, 750, 720 ($\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{Se}$). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 8,36 (*X* von *ABX*, $^4J_{AX} = 1,7$, $\text{H}-\text{C}(4,4')$); 8,14 (*A* von *ABX*, $J_{AB} = 9,4$, $\text{H}-\text{C}(6,6')$); 7,98 (*B* von *ABX*, $\text{H}-\text{C}(7,7')$). MS (100 eV): 366 (15, M^+), 160(15), 106(58), 91(63), 79(98), 78(44), 77(23), 57(21), 55(24). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{Se}_2$ (364,1): C 39,58, H 1,66, N 15,39; gef. C 39,29, H 1,38, N 15,26.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Neidlein, D. Tran-Viet, A. Gieren, M. Kokkinidis, R. Wilckens, H. P. Gesserich & W. Ruppel, Chem. Ber. 115, 2898 (1982); siehe dort weitere Lit.
- [2] R. Neidlein & H. Zeiner, Helv. Chim. Acta 65, 1285 (1982).
- [3] R. Neidlein & H. Zeiner, Chem. Ber. 115, 1409 (1982).
- [4] R. Neidlein & H. Zeiner, Arch. Pharm. 315, 90 (1982).
- [5] R. Neidlein & H. Zeiner, Helv. Chim. Acta 65, 1333 (1982).
- [6] R. Neidlein & H. Zeiner, Arch. Pharm. 315, 1013 (1982).
- [7] R. Neidlein & H. Zeiner, Chem. Ztg., 107, 345 (1983).
- [8] R. Neidlein & P. Leinberger, Chem. Ztg. 99, 433 (1975).
- [9] R. Neidlein & P. Leinberger, Angew. Chem. 87, 811 (1975); *ibid.*, Int. Ed. 14, 762 (1975).
- [10] R. Neidlein & P. Leinberger, Chem. Ztg. 99, 465 (1975).
- [11] R. Neidlein & P. Leinberger, Chem. Ztg. 101, 35 (1977).
- [12] R. Neidlein & P. Leinberger, Synthesis 1977, 63.
- [13] R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren & B. Dederer, Chem. Ber. 110, 3149 (1977).
- [14] R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren & B. Dederer, Chem. Ber. 111, 698 (1978).
- [15] R. Neidlein, P. Leinberger & A. Hotzel, Org. Mass Spectrom. 12, 628 (1977).
- [16] R. Neidlein & W. Lehr, Chem. Ztg. 104, 111 (1980).
- [17] R. Neidlein & W. Lehr, Chem. Ztg. 104, 200 (1980).
- [18] R. Neidlein & W. Lehr, Arch. Pharm. 314, 478 (1981).
- [19] R. Neidlein & W. Lehr, Arch. Pharm. 314, 650 (1981).
- [20] R. Neidlein & W. Lehr, Heterocycles 16, 1187 (1981).
- [21] D. Droste-Tran-Viet, Dissertation, Universität Heidelberg, 1983.
- [22] A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon & M. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 102, 5070 (1980).
- [23] a) S. Hünig, G. Kiesslich, H. Quast & D. Scheutzw, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 310; b) M. Hanack & G. Pawlowski, Naturwissenschaften 69, 266 (1982); c) Sh. Ohnishi, T. Nogani & H. Mikawa, Chem. Lett. Jpn. 1982, 1841; d) F. Wudl, W. M. Walsh, jun., J. J. Hauser, F. J. DiSalvo, D. Nalewajek, L. W. Rupp, jun., J. V. Waszczak, R. J. Felder, T. O. Poehler, P. M. Chaikin & R. Laco, J. Chem Phys. 79, 1004 (1983) und dort weitere Lit.
- [24] R. Neidlein & H. Zeiner, Angew. Chem. 92, 199 (1980); *ibid.*, Int. Ed. 19, 204 (1980).
- [25] S. Hünig & E. Fleckenstein, Justus Liebigs Ann. Chem. 738, 192 (1970).
- [26] H. Zeiner, Dissertation, Universität Heidelberg, 1981.
- [27] a) W. Ruppel & H. P. Gesserich, Universität Karlsruhe, priv. Mitteilungen, 1982, 1983; b) D. Droste-Tran-Viet, Dissertation, Universität Heidelberg, 1983.
- [28] R. Neidlein, D. Droste, A. Gieren, V. Lamm, T. Hübner, M. Rabben, W. Ruppel & H. P. Gesserich, Chem. Ber., im Druck.