

179. Synthese und chemische Eigenschaften heterocyclischer Tetracyanodimethane eines heterocyclischen *N,N'*-Dicyanodiimins sowie von voll substituierten monocyclischen Tetracyanodimethanen

von Richard Neidlein* und Alfred Bischer

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Herrn Professor Dr. Dr. *h.c. mult.* Günther Wilke, Mülheim/Ruhr, zum 65. Geburtstag gewidmet

(2. VIII.90)

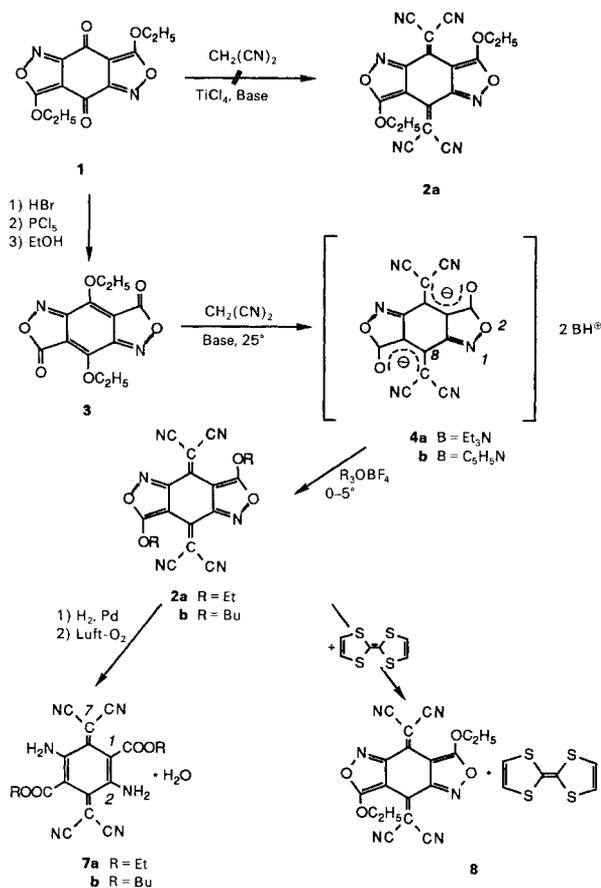
Syntheses and Chemical Properties of Heterocyclic Tetracyanodimethanes of a Heterocyclic *N,N'*-Dicyanodiimine and of Fully Substituted Monocyclic Tetracyanodimethanes

In the presence of different bases, 4,8-diethoxy-3*H*,7*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazole-3,7-dione (**3**) reacts with malonodinitrile or β -oxobenzenepropanenitrile to the coloured salts **4a,b** and **5**, respectively, which are alkylated to the tetracyanoquinodimethane-like heterocycles **2a,b** and to the bis[benzoyl(cyano)methylidene]-substituted heterocycle **6** (*Scheme 1*). Hydrogenation of **2a,b** affords the fully substituted **7a,b**, and with 2-(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiole, **2a** gives the 1:1 charge-transfer complex **8**. Heterocyclic quinone **9** is transformed to the monocyano-imino derivative **10**, and **3** reacts with cyanamide and NaH to the *N,N'*-dicyanodiimine salt **12**.

Als Elektronenakzeptoren für 'Organische Metalle' spielen Derivate des Tetracyanochinodimethans (= 2,2'-(Cyclohexa-2,5-dien-1,4-diyliden)bis[propanidinitril]; TCNQ) [1], des *N,N'*-Dicyano-1,4-chinon-diimins (= *N,N'*-(Cyclohexa-2,5-dien-1,4-diyliden)bis[cyanamid]; DCNQI) [2] sowie entsprechend substituierte Heterocyclen [3] eine bedeutende Rolle. In Fortführung der Untersuchungen über das Reaktionsverhalten des 3,7-Diethoxy-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-4,8-dions (**1**) und seiner Derivate [4] beschreiben wir die Synthese und die chemischen Eigenschaften davon abgeleiteter tricyclischer Tetracyanodimethane bzw. eines *N,N'*-Dicyanodiimins sowie von am Ring vollständig substituierten TCNQs.

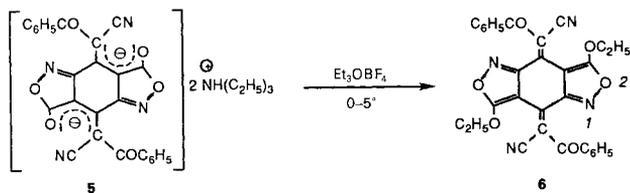
Die direkte Umsetzung des Heterocyclus **1** nach einer modernen synthetischen Methode mit Malonodinitril, TiCl₄ und einer Base [3] zum Tetracyanodimethan-artigen Heterocyclus **2a** scheiterte unter anderem wegen der äusserst schlechten Lösungseigenschaften von **1**. Jedoch kann **2a** auf anderem Wege synthetisiert werden: Ausgehend von **1** ist nach [4g] das 4,8-Diethoxy-3*H*,7*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-3,7-dion (**3**) in guten Ausbeuten erhältlich (*Schema 1*). Dieser tricyclische, doppelt vinyloge Ester reagiert mit *in situ* hergestellten C-Nucleophilen wie Malonodinitril bzw. β -Oxobenzolpropanitril und einer Hilfsbase unter Substitution der EtO-Gruppen (andere CH-acide Verbindungen reagieren ebenfalls, jedoch ist eine Auftrennung der Reaktionsprodukte nicht möglich). So führt die Reaktion von **3** mit Malonodinitril und Et₃N bzw. Pyridin bei Raumtemperatur in H₂O-freiem CH₂Cl₂ in 89 bzw. 78,5% Ausbeuten zu den Farbsalzen **4a** und **4b** des 4,8-Bis(dicyanomethyliden)-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-3,7-diolats, welche granatrote, gut kristallisierende Verbindungen darstellen (*Schema 1*). In

Schema 1

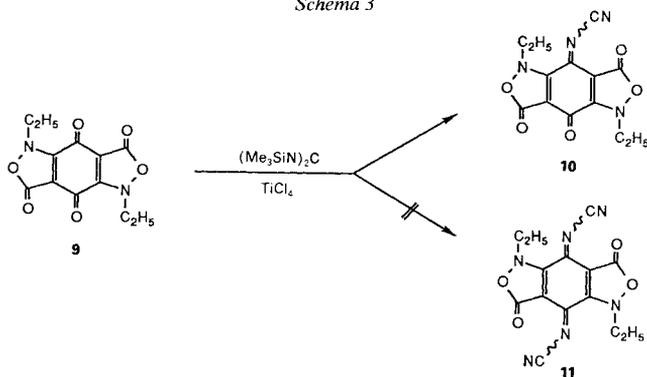


analoger Weise reagiert **3** mit β -Oxobenzolpropanitril und Et₃N zu Bis(triethylammonium)-4,8-bis[benzoyl(cyano)methyliden]-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-3,7-diolat (**5**; *Schema 2*). Die tricyclischen Salze **4a,b** und **5** lassen sich mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat (Et₃OBF₄) oder Tributylloxonium-hexachloroantimonat (Bu₃OSbCl₆) in H₂O-freiem 1,2-Dichloroethan bei 0° am Olat-O-Atom alkylieren, wobei die dialkoxy-substituierten Bis[propanedinitrile] **2a,b** bzw. Bis[propanitril] **6** entstehen (*Schema 2*). Durch reduktive Ringöffnung und anschliessende Luftoxidation lassen sich **2a** und **2b** in die substituierten TCNQs **7a** bzw. **7b** überführen, die aus wässrigen Alkoholen als Monohydrate kristallisieren. Die TCNQ-Derivate **7a** und **7b** sind aus den entsprechenden chinoiden 2,5-Diamino-3,6-dioxobenzol-1,4-dicarboxylaten mit den gebräuchlichen Methoden [5] nicht direkt zugänglich. Mit Tetrathiafulvalen (= 2-(1,3-Dithiol-2-yliden)-1,3-dithiol; TTF) bildet der bis(dicyanomethyliden)-substituierte Heterocyclus **2a** den (1:1)-Ladungstransfer-Komplex **8**, der im ESR-Spektrum jedoch keine Radikal-Eigenschaften zeigt.

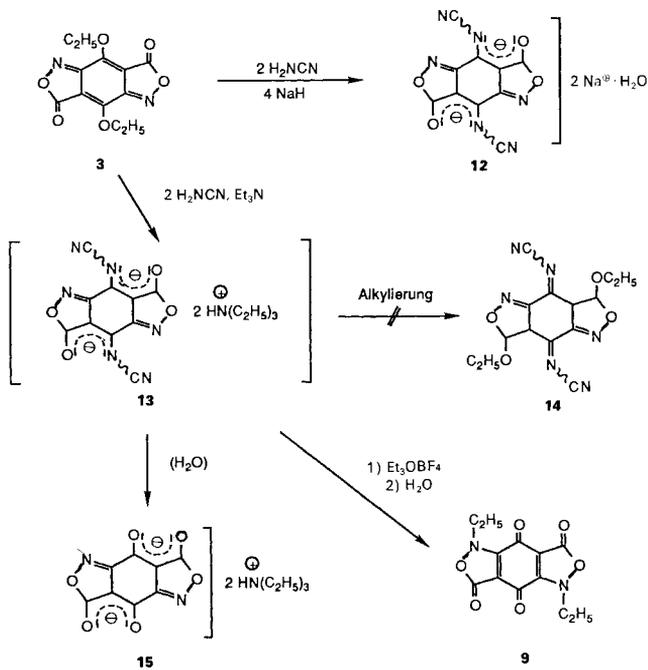
Schema 2



Schema 3



Schema 4



Das 1,5-Diethyl-1*H*,3*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-3,4,7,8(4*H*,5*H*)-tetron (**9**), das durch Umsetzung von **1** mit Et₃OBf₄ gewonnen werden kann [4g], reagiert mit einem Überschuss von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und TiCl₄ in äusserst schlechten Ausbeuten zum Cyanoimino-Derivat **10** (*Schema 3*). Das entsprechende *N,N'*-Dicyanodiimin **11** lässt sich in keinem Fall nachweisen.

Verwendet man für die Synthese des *N,N'*-Dicyanodiimins **14** wiederum den doppelt vinylogenen Ester **3** und lässt diesen mit Cyanamid und NaH in H₂O-freiem THF bei Raumtemperatur reagieren, so erhält man nach Umkristallisieren aus wässrigem EtOH das Monohydrat **12** des Dinatrium-4,8-bis(cyanoimino)-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-3,7-diolats (*Schema 4*), das jedoch aufgrund seiner äusserst schlechten Löslichkeit nicht alkyliert werden kann. Die besser löslichen entsprechenden Ammonium-Salze (z. B. **13**) lassen sich nicht isolieren. Verwendet man beispielsweise **3**, Cyanamid und Et₃N, so ist nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches nur das Salz **15** [6] [7] erhältlich, das offensichtlich aus dem Ammonium-Salz **13** durch Hydrolyse während des Aufarbeitens entsteht. Auch die direkte Alkylierung von **13** im Reaktionsansatz führt nicht zum *N,N'*-Dicyanodiimin **14**, sondern zum chinoiden Tetron **9** [7]. Dieses dürfte sich bilden durch Alkylierung von **13** an beiden Isoxazol-N-Atomen und nachfolgender Hydrolyse während der chromatographischen Aufarbeitung (*Schema 3*).

Der BASF AG, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. W. Kramer, Frau G. Baumann und Frau A. Schormann für ihre Hilfe bei der Aufnahme der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, Herrn Prof. Dr. F. A. Neugebauer, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie, Heidelberg, für die ESR-Messungen, den Herren H. Rudy, P. Weyrich und G. Beutel für Massenspektren und Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien sowie der Fa. ICN Biomedicals GmbH, Eschwege, für die kostenlose Lieferung von Kieselgel.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp.: Reichert-Schmelzpunkt-Mikroskop, Schmelzapparatur noch Tottoli der Fa. Büchi, Zürich, nicht korrigiert. Säulenchromatographie (SC): Kieselgel der Fa. ICN Biomedicals GmbH, Eschwege (Korngrösse: 0,063–0,2 mm). UV/VIS: Carl-Zeiss DMR 4. IR: Perkin-Elmer-Gerät 325. MS: Varian MAT-311 A. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90 E, WM 250; chemische Verschiebungen δ in ppm rel. zu TMS (= 0 ppm) als internem Standard. Elementaranalyse: Heraeus, autom. C-, H- und N-Analysator.

*Bis(triethylammonium)-4,8-bis(dicyanomethyliden)-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-3,7-diolat (4a).* Zu einer Suspension von 1668 mg (6 mmol) **3** und 825 mg (12,5 mmol) Malonodinitril in 60 ml CH₂Cl₂ wird bei RT. eine Lsg. aus 1265 mg (12,5 mmol) Et₃N in 12 ml CH₂Cl₂ getropft: Der sich nach einiger Zeit abscheidende rote Niederschlag wird abgesaugt, das Filtrat auf ca. 10 ml eingengt und in ein Eisbad gestellt. Es fällt weiteres Rohprodukt aus. Waschen mit wenig kaltem CH₂Cl₂ und Umkristallisieren aus verdünntem EtOH ergeben 2,7 g (89%) **4a**. Dunkelrote Kristalle. Schmp. 197–199° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 248 (3,93), 359 (4,34), 428 (4,42, sh), 454 (4,61). IR (KBr): 2500 (NH⁺), 2215 (CN), 2200 (CN), 1670 (C=O), 1545 (C=C), 1510 (C=N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 1,18 (*t*, ³*J* = 7,2, 6 CH₃CH₂); 3,11 (*q*, ³*J* = 7,2, 6 CH₃CH₂); 8,85 (*br. s*, 2 NH⁺). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 8,5 (6 CH₃CH₂); 45,7 (6 CH₃CH₂); 54,5 (2 (CN)₂C); 89,2 (C(3a), C(7a)); 116,5 (2 CN); 118,2 (2 CN); 141,5 (C(4), C(8)); 155,9 (C(4a), C(8a)); 168,3 (C(3), C(7)). Anal. ber. für C₂₆H₃₂N₈O₄ (520,59): C 59,99, H 6,19, N 21,52; gef.: C 60,14, H 6,07, N 21,36.

*Bis(pyridinium)-4,8-bis(dicyanomethylidene)-4*H*,8*H*-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]diisoxazol-3,7-diolat (4b).* Wie oben (*s. 4a*) werden 139 mg (0,5 mmol) **3**, 264 mg (4 mmol) Malonodinitril und 158 mg (2 mmol) Pyridin in 5 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Nach 20 min wird die Lsg. eingedampft und der Rückstand in 20 ml EtOH aufgeschlämmt und aus verdünntem EtOH umkristallisiert: 290 mg (78,5%) **4b**. Oranges, mikrokristallines Pulver. Schmp. ab 226° (Zers.).

UV (MeCN): 248 (4,30), 359 (4,37) 428 (4,41, sh) 454 (4,59). IR (KBr): 2205 (CN), 2195 (CN), 1705 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, (D_6) DMSO): Pyridinium-Kation: 2,50–6,30 (br. s, 2 NH^+ von H_2O -Signal überlagert); 8,05 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(5)); 8,57 (m, 2 H–C(4)); 8,92 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(6)). Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_4$ (476,41): C 60,51, H 2,53, N 23,52; gef.: C 60,33, H 2,42, N 23,36.

Bis(triethylammonium)-4,8-bis(benzoyl(cyano)methyliden)-4H,8H-benzof[1,2-c:4,5-c']diisoxazol-3,7-diolat (5). Zu einer Suspension von 278 mg (1 mmol) 3 in 20 ml CH_2Cl_2 werden 880 mg (12 mmol) β -Oxobenzolpropionitril zugesetzt. Dann wird schnell eine Lsg. aus 303 mg (3 mmol) Et_3N in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Lsg. wird 1 h bei RT. gerührt, das Lsgm. abgedampft und der Rückstand aus wässrigem EtOH umkristallisiert: 398 mg (63,9%) 5 als purpurrote, feine Nadeln. Schmp. 237–239° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 350 (4,14), 475 (4,55). IR (KBr): 2505 (NH^+), 2195 (CN), 1670 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, (D_6) DMSO): 1,16 (t, $^3J = 7,3$, 6 CH_3CH_2); 3,12 (t, $^3J = 7,3$, 6 CH_3CH_2); 7,38–7,77 (m, 2 Ph); 8,30 (br. s, 2 NH^+). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, (D_6) DMSO): 8,5 (6 CH_3CH_2); 45,7 (6 CH_3CH_2); 84,4 (2 $\text{PhCO}(\text{CN})\text{C}$); 90,6 (C(3a), C(7a)); 120,9 (2 CN); 127,6, 128,8, 131,3, 138,3 (2 PhCO); 139,1 (C(4), C(8)); 157,1 (C(4a), C(8a)); 169,6 (C(3), C(7)); 189,9 (2 PhCO). Anal. ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6$ (678,79): C 67,24, H 6,24, N 12,38; gef.: C 67,12, H 6,18, N 12,28.

2,2'-(3,7-Diethoxy-4H,8H-benzof[1,2-c:4,5-c']diisoxazol-4,8-diyliiden)bis(propandinitril) (2a). Zu einer unter Feuchtigkeitsausschluss hergestellten Suspension von 520 mg (1 mmol) 4a in 20 ml H_2O -freiem 1,2-Dichlorethan werden 420 mg (2,2 mmol) Et_3OBF_4 bei 0° zugesetzt. Nach 2 h wird das Eisbad entfernt, weitere 6 h bei RT. gerührt, das Lsgm. nach Zusatz von *Celite* abgedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, Aceton/Toluol 2:8). Die eluierte gelbe Fraktion wird in CH_2Cl_2 gelöst und mit Et_2O gefällt: 253 mg (67%) 2a. Gelbe Nadeln. Schmp. ab 165° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 223 (4,45), 276 (4,53), 375 (4,39). IR (KBr): 2230 (CN), 2215 (CN), 1612 (C=C), 1560 (C=C), 1510 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 1,68 (t, $^3J = 6,7$, 2 CH_3CH_2); 4,89 (q, $^3J = 6,7$, 2 CH_3CH_2). MS (80 eV): 374 (34, M^+), 346 (19, $[M - \text{C}_2\text{H}_4]^+$), 318 (100, $[M - 2\text{C}_2\text{H}_4]^+$), 264 (10, $[M - 2\text{C}_2\text{H}_4 - 2\text{HCN}]^+$), 210 (2, $[M - 2\text{C}_2\text{H}_4 - 4\text{HCN}]^+$). HR-MS: 374,0761 ($\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_4$, ber. 374,0762). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_4$ (374,32): C 57,76, H 2,69, N 22,45; gef.: C 57,61, H 2,68, N 22,26.

2,2'-(3,7-Dibutoxy-4H,8H-benzof[1,2-c:4,5-c']diisoxazol-4,8-diyliiden)bis(propandinitril) (2b). Wie oben (s. 2a) werden 520 mg (1 mmol) 4b und 1045 mg (2 mmol) $\text{Bu}_3\text{O SbCl}_6$ umgesetzt. Nach SC-Reinigung (Kieselgel, Aceton/Toluol 9:1) und Umfällen in CH_2Cl_2 /Petrolether (40–60) erhält man 160 mg (37%) 2b. Gelbes, mikrokristallines Pulver. Schmp. ab 161° (Zers.). IR (KBr): 2230 (CN), 1615 (C=C), 1565 (C=C), 1510 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, (D_6) DMSO): 0,93–2,09 (m, 2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$); 4,82 (t, 2 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$). MS (80 eV): 430 (1, $[M + 2]^+$), 374 (1, $[M + 2 - \text{C}_4\text{H}_7]^+$), 318 (7, $[M + 2 - 2\text{C}_4\text{H}_7]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$ (430,42): C 61,39, H 4,21, N 19,53; gef.: C 61,22, H 4,13, N 19,31.

β,β' -Dioxo- α,α' -(3,7-diethoxy-4H,8H-benzof[1,2-c:4,5-c']diisoxazol-4,8-diyliiden)bis(propandinitril) (6). Zu einer Suspension von 339 mg (0,5 mmol) 5 in 40 ml H_2O -freiem 1,2-Dichlorethan werden 200 mg (2,25 mmol) Et_3OBF_4 zugesetzt. Die Lsg. wird 90 min bei RT./1 atm. mit H_2 begast, dann das Lsgm. unter Zusatz von *Celite* abgedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Aceton/Toluol 1:1). Die eluierte gelbe Fraktion wird erneut chromatographiert (Kieselgel, Aceton/Toluol 1:19) und der Rückstand aus CH_2Cl_2 / Et_2O umgefällt: 112 mg (42%) 6. Gelbes, mikrokristallines Pulver. Schmp. 193–195° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 242 (4,3), 490 (4,28), 530 (4,26). IR (KBr): 2202 (CN), 1680 (C=O), 1620 (C=C), 1575 (C=C), 1508 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, CDCl_3): 0,91 (t, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,38 (q, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 7,50–8,10 (m, 2 Ph). MS (80 eV): 532 (68, M^+), 459 (73, $[M - \text{HCN} - \text{EtOH}]^+$), 415 (16, $[M - \text{HCN} - \text{EtOH} - \text{CO}_2]^+$), 386 (10, $[M - 2\text{HCN} - 2\text{EtOH}]^+$), 105 (100, PhCO). Anal. ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$ (532,51): C 67,67, H 3,79, N 10,52; gef.: C 67,42, H 3,71, N 10,42.

Diethyl-2,5-diamino-3,6-bis(dicyanomethyliden)-cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarboxylat-monohydrat (7a). Eine Suspension aus 374 mg (1 mmol) 2a und 200 mg 5% Pd/C (Type E 10 N, Degussa) wird in 100 ml H_2O -freiem EtOH suspendiert und so lange bei RT./1 atm. mit H_2 begast, bis kein Edukt mehr nachweisbar ist. Die farblose Lsg. wird filtriert und die Kohle mehrmals mit heissem Aceton extrahiert. Das vereinigte rote Filtrat wird eingedampft und der Rückstand aus wässrigem EtOH umkristallisiert: 238 mg (63%) 7a. Oranges, mikrokristallines Pulver. Schmp. > 300°. UV/VIS (MeCN): 232 (4,55), 260 (4,41), 352 (3,91), 445 (4,07). IR (KBr): 2210 (CN), 2195 (CN), 1690 (C=O), 1635 (C=C), 1585 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, (D_6) DMSO): 1,00 (t, $^3J = 7,0$, 2 CH_3CH_2); 4,06 (q, $^3J = 7,0$, 2 CH_3CH_2); 6,41 (br. s, 2 NH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, (D_6) DMSO): 14,2 (2 CH_3CH_2); 60,0 (2 CH_3CH_2); 64,1 (2 (CN) $_2\text{C}$); 104,3 (C(1), C(4)); 118,0 (2 CN); 120,1 (C(2), C(5)); 129,4 (2 CN); 156,2 (C(3), C(6)); 166,3 (2 COOEt). MS (80 eV): 380 (63, $[M + 2]^+$), 334 (100, $[M + 2 - \text{EtOH}]^+$), 288 (77, $[M + 2 - 2\text{EtOH}]^+$), 261 (24, $[M + 2 - 2\text{EtOH} - \text{HCN}]^+$), 234 (4, $[M + 2 - 2\text{EtOH} - 2\text{HCN}]^+$), 205 (7, $[M + 2 - 2\text{EtOH} - 3\text{HCN}]^+$), 179 (12, $[M + 2 - 2\text{EtOH} - 4\text{HCN}]^+$). HR-MS: 380,1231 ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$, ber. 380,1232). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_5$ (396,36): C 54,55, H 4,07, N 21,20; gef.: C 54,42, H 4,05, N 21,02.

Dibutyl-2,5-diamino-3,6-bis(dicyanomethyliden)-cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarboxylat-monohydrat (7b). Wie oben (s. 7a) werden 215 mg (0,5 mmol) 2b und 100 mg 5% Pd/C in 100 ml H_2O -freiem BuOH umgesetzt.

Umkristallisieren aus wässrigem EtOH ergibt 95 mg (42%) **7b**. Oranges, mikrokristallines Pulver. Schmp. > 300°. IR (KBr): 2205 (CN), 1725 (C=O), 1645 (C=C), 1580 (C=C). ¹H-NMR (90 MHz, (D₆)DMSO): 0,93 (t, 2 CH₃(CH₂)₂CH₂O); 1,28–2,01 (m, 2 CH₃(CH₂)₂CH₂O); 2,52 (t, 2 CH₃(CH₂)₂CH₂O); 6,82 (br. s, 2 NH₂). MS (80 eV): 436 (62, [M + 2]⁺), 362 (100, [M + 2 – BuOH]⁺), 288 (90, [M + 2 – 2BuOH]⁺), 261 (45, [M + 2 – 2BuOH – HCN]⁺), 234 (14, [M + 2 – 2BuOH – 2HCN]⁺), 207 (7, [M + 2 – 2BuOH – 3HCN]⁺), 180 (5, [M + 2 – 2BuOH – 4HCN]⁺). HR-MS: 436,1859 (C₂₂H₂₄N₆O₄, [M + 2]⁺, ber. 436,1859). Anal. ber. für C₂₂H₂₄N₆O₅ (452,47): C 58,40, H 5,35, N 18,57; gef.: C 58,29, H 5,42, N 18,37.

Donor-Akzeptor-Komplex 8 aus 2a und 2-(1,3-Dithiol-2-yliden)-1,3-dithiol (TTF). Unter Ar werden die Lsg. von 74,8 mg (0,2 mmol) **2a** in 5 ml H₂O-freiem MeCN und 40,8 mg (0,2 mmol) TTF in 2 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ vereint (die Lsgm. werden vorgängig durch 5 min Ar-Begasung von O₂ befreit), wobei sich **8** abscheidet. Zur vollständigen Kristallisation lässt man 12 h bei RT. stehen, saugt ab und wäscht den Niederschlag mit etwas MeCN nach: 100,5 mg (87%) **8** als schwarze, glänzende Nadeln. Schmp. > 300°. UV/VIS (MeCN): 223 (4,41), 316 (4,43), 375 (4,38). IR (KBr): 2225 (CN), 2215 (CN), 1605 (C=C), 1555 (C=C), 1515 (C=N). Anal. ber. für C₂₄H₁₄N₆O₄S₄ (578,65): C 49,82, H 2,43, N 14,52; gef.: C 50,02, H 2,58, N 14,80.

8-(Cyanoimino)-1,5-diethyl-1H,3H-benzo[1,2-c:4,5-c']diisoxazol-3,4,7(4H,5H)-trion (10). Unter Ar werden 278 mg (1 mmol) **9** in 40 ml 1,2-Dichloroethan suspendiert, auf 0° abgekühlt und nacheinander tropfenweise mit 1,8 ml TiCl₄ und 3,6 g (19,3 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid versetzt. Dann wird noch 10 min gerührt und die entstandene Lsg. auf 70° gebracht. Nach 8 h Rühren bei 70° wird auf RT. abgekühlt und in 100 ml Eiswasser gegossen. Die org. Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase 3mal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigte org. Phase getrocknet (Na₂SO₄) und das Lsgm. abgedampft. Der Rückstand wird mit wenig Aceton gewaschen, in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropan-2-ol gelöst, mit Aceton versetzt und ins Eisfach gestellt: 1,5 mg (0,05%) **10** als rotes, mikrokristallines Pulver. Schmp. 205–208° (Zers.). IR (KBr): 2170 (CN), 1780 (C=O), 1615 (C=O), 1568 (C=C). MS (80 eV): 302 (4, M⁺). HR-MS: 302,2483 (C₁₃H₁₀N₄O₅, ber. 302,2485).

Dinatrium-4,8-bis(cyanoimino)-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']diisoxazol-3,7-diolat (12). Zu einer unter Feuchtigkeitsausschluss hergestellten Suspension aus 44 mg (1 mmol) Cyanamid in 20 ml H₂O-freiem THF werden 31 mg (1 mmol) 80% NaH zugesetzt. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung wird mit 139 mg (0,5 mmol) **3** versetzt, 12 h bei RT. gerührt und der Rückstand abgesaugt, mit THF gewaschen, aus verdünntem EtOH umkristallisiert und bei 60° i. V. getrocknet: 40 mg (25%) **12**. Kleine, orange Nadeln. Schmp. ab 276° (Zers.). UV/VIS (MeOH): 318 (4,36), 390 (4,39), 412 (4,48). IR (KBr): 3680–3100 (H₂O), 2185 (CN), 1710 (C=O), 1570 (C=C), 1530 (C=N). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 91,1 (C(3a), C(7a)); 117,1 (CN); 156,1, 156,7 (C(4), C(8), C(4a), C(8a)); 169,0 (C(3), C(7)). Anal. ber. für C₁₀H₂N₆Na₂O₅ (332,14): C 36,16, H 0,61, N 25,30; gef.: C 36,08, H 0,58, N 25,01.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3916.
- [2] a) A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 437; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 447; A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, *142*, 165.
- [3] a) A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 618; b) R. Neidlein, W. Kramer, V. Ullrich, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 898; c) Y. Yamashita, T. Suzuki, G. Saito, T. Mukai, *Chem. Lett.* **1986**, 715; d) T. Suzuki, C. Kabuto, Y. Yamashita, G. Saito, T. Mukai, T. Miyashi, *ibid.* **1987**, 2285; d) S. Iwatsuki, T. Itoh, H. Itoh, *ibid.* **1988**, 1187.
- [4] a) R. Neidlein, G. Humburg, A. Gieren, Ch. Hahn, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3346; b) R. Neidlein, S. Throm, *Arch. Pharmaz.* **1980**, *313*, 572; c) *ibid.* **1980**, *313*, 650; d) *ibid.* **1980**, *313*, 891; e) *ibid.* **1982**, *315*, 353; f) R. Neidlein, S. Throm, *Chemiker-Ztg.* **1980**, *104*, 367; g) R. Neidlein, S. Throm, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 1409; h) R. Neidlein, U. Klotz, *Z. Naturforsch.*, **B** **1985**, *40*, 429.
- [5] a) B. Rosenau, C. Krieger, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2081; b) A. Kini, M. Mays, D. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 286.
- [6] Vgl. hierzu S. Throm, Dissertation, Universität Heidelberg, 1981.
- [7] Vgl. hierzu A. Bischer, Dissertation, Universität Heidelberg, 1990.