

**126. Extrem aufgeweitete Tetrathiafulvalene mit Polyen-Spacern.
Carotinoide Tetrathiafulvalene.
Polymethin-tetracyanotetrathiafulvalen-Radikalkationen,
eine neue Klasse von Violenen**

von **Gottfried Märkl***, **Andreas Pöll**, **Norbert G. Aschenbrenner**, **Corinna Schmaus**,
Theodor Troll und **Peter Kreitmeier**

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

und **Heinrich Nöth** und **Martin Schmidt**

Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-80333 München

Prof. Dr. *Siegfried Hünig* zum 75. Geburtstag gewidmet

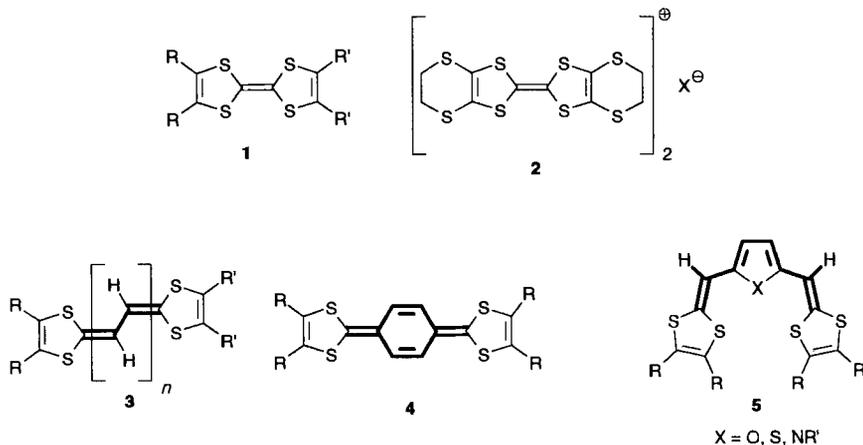
(6. V. 96)

**Extremely Expanded Tetrathiafulvalenes with Polyene Spacers. Carotinoid Tetrathiafulvalenes.
Polymethin-Tetracyanotetrathiafulvalene Radical Cations, a New Class of Violenes**

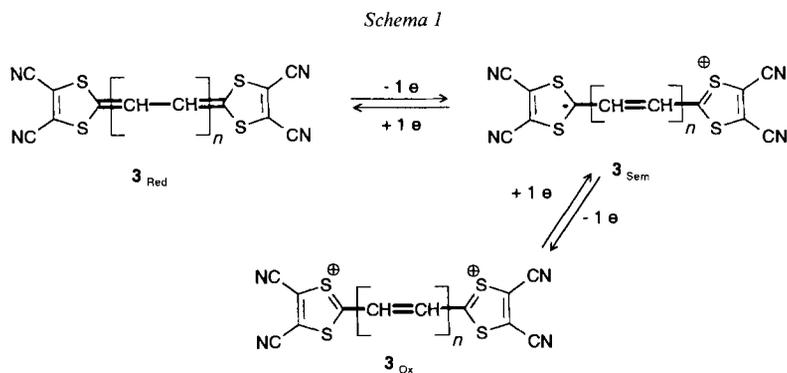
The synthesis of extended tetrathiafulvalenes **11** with di-, tetra-, hexa-, octa-, deca- and dodecamethine spacers is described by a PPh_3 -induced *Wittig*-reaction-like condensation of the corresponding polyenedials **10** with 2-thio-1,3-dithiole-4,5-dicarbonitrile (**9**). By the same procedure, the dimethyloctamethine- and tetramethylhexadecamethine-tetrathiafulvalenes **14** and **15**, respectively, were obtained. The extended tetrathiafulvalenes represent multistep vinylogous redox systems of the 'violene type'. They can be oxidized to give the cyanine-like radical cations, e.g. **11**_{sem}, **14**_{sem}, and **15**_{sem}, and the dications, e.g. **11**_{ox}, **14**_{ox}, and **15**_{ox}; their UV/VIS/NIR spectra are reported. The crystal and molecular structure of (all-*E*)-2,2'-(octa-2,4,6-trien-1,8-diylidene)bis[1,3-dithiole-4,5-dicarbonitrile] (**11e**) was determined: it is a rod-like, planar molecule; in the crystal, it forms staples along the longest molecule axis. The CV measurements confirm that the redox potentials of **11**, **14**, and **15** decrease asymptotically with the increasing length of the spacer. Because of the close relationship of the extended tetrathiafulvalenes (ETTF's) to the carotinoids, they are named 'caroviologenes'; they formally belong to the class of molecular wires.

Einleitung. – Den Tetrathiafulvalenen **1** kommt seit der 1973 gemachten Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit des 'charge-transfer'(CT)-Komplexes von **1** ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) mit Tetracyanochinodimethan (= 2,2'-(Cyclohexa-2,5-dien-1,4-diyliden)bis[propandinitrill]; TCNQ) [**1**] und der Supraleitfähigkeit von $[\text{BEDT-TTF}]_2^+ \text{X}^-$ **2** (BEDT-TTF = 'Bis(ethyldithio)-tetrathiafulvalen') [**2**] ausserordentliches Interesse auf dem Gebiet der organischen Metalle [**3**] zu.

Inzwischen wurden zahlreiche Alkyl-substituierte [**4**] (s. auch [**5**]), Cycloalken-anellierte [**4**], Benzo-anellierte [**5**] und Dithiocycloalken-anellierte [**6**] Tetrathiafulvalene **1** ebenso wie funktionell substituierte Derivate **1** beschrieben ($\text{R} = \text{R}' = \text{SR}$ [**7**], COOR [**8**], CHO, CH_2OH [**9**], CN [**10**], CF_3 [**11**] (s. auch [**8**])). Besondere Aufmerksamkeit erlangten die Tetrathiafulvalene mit aufgeweiteten π -Systemen ('extended tetrathiafulvalenes' = ETTFs), in denen die Dithiol-Einheiten durch olefinische (**3**) [**8c**] [**12**], chinoide (**4**) [**13**] oder heterocyclische (**5**) [**14**] konjugierte Spacer getrennt sind.



Mit der Vergrößerung der π -Systeme in **3** verbunden ist eine Erniedrigung der Oxidationspotentiale durch die erweiterte Delokalisierung der positiven Ladung in den Radikal-Kationen [15] (s. auch [12] (insbesondere [12c, f, k]) [13] [17]). Parallel hierzu wird die Potentialdifferenz zwischen der Einelektronoxidation von **3** zum Radikal-Kation 3_{Sem} (E_1) und der Weiteroxidation zum Dikation 3_{Ox} (E_2) durch die verringerte Coulomb-Abstoßung im Dikation ebenfalls geringer bis zum Zweielektronenübergang [16] ($E_2 - E_1 \approx 0$; s. *Schema 1* für **3** mit $R = R' = \text{CN}$).

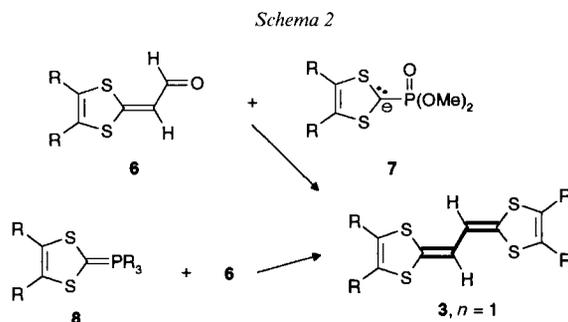


Von den olefinisch aufgeweiteten Tetrathiafulvalenen **3** sind bislang nur Dimethin-tetrathiafulvalene (**3**, $n = 1$) [12], einige Tetramethin-tetrathiafulvalene (**3**, $n = 2$) [17] sowie Tetrathiafulvalene mit acetylenischen Spacern [18] beschrieben worden. In der vorliegenden Arbeit wird das Redoxverhalten der aufgeweiteten Tetrathiafulvalene **3** bis zu $n = 6$ untersucht.

Da die Polymethin-tetrathiafulvalene **3** mit $n > 0$ formal auch dem von *Hünig* [19] postulierten allgemeinen Strukturprinzip mehrstufiger vinyloger Redoxsysteme entsprechen, wird überdies untersucht, ob die Radikal-Kationen 3_{Sem} dem von *Hünig* [20] defi-

nierten Cyanin-artigen ‘Violentyp’ entsprechen, in denen eine ungerade Zahl von π -Elektronen ($2n + 3\pi$ -Elektronen) über eine gerade Zahl von Atomen ($2n + 2$) delokalisiert ist.

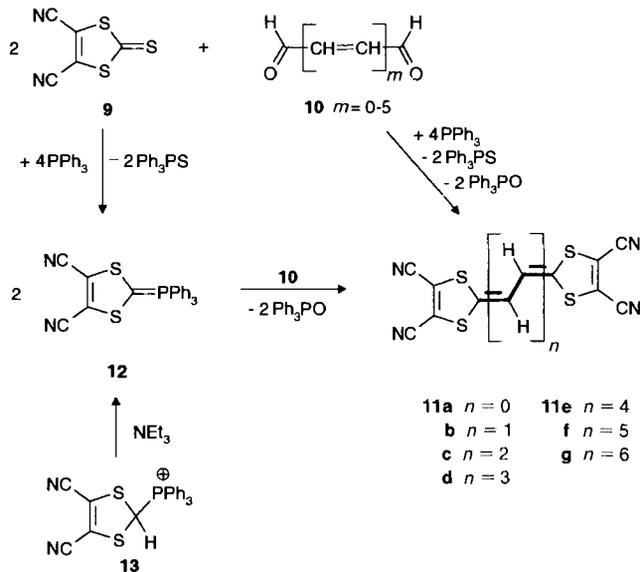
Die Herstellung der Dimethin-tetrathiafulvalene **3** mit $n = 1$ wurde in der Literatur durch *Wittig-Horner*-Olefinierung der 2-Formylmethyliden-1,3-dithiole **6** mit den aus den 1,3-Dithiol-2-ylphosphonaten mit BuLi gebildeten Carbanionen **7** [21] bzw. den **7** entsprechenden (1,3-Dithiol-2-yliden)phosphoranen **8** [22] beschrieben (*Schema 2*). Die 2-Formylmethyliden-1,3-dithiole **6** sind aus **7** bzw. **8** und überschüssigem Glyoxal zugänglich [12a, c, f, g, i] [13g] [17b] [23].



Ergebnisse. – *Synthese der Polymethin-tetrathiafulvalen-tetracarbonitrile 11.* Wir berichten hier über eine allgemeine direkte Synthese von Polymethin-tetrathiafulvalen-tetracarbonitrilen **11** ($n = 1-6$) mit bis zu 12 Methin-C-Atomen als Spacer zwischen den 1,3-Dithiol-Ringen durch Kondensation von 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**9**) mit Glyoxal (**10**, $m = 0$) und Polyen- α,ω -dialen (**10**, $m = 1-5$) unter der Einwirkung von PPh_3 (*Schema 3*). Das Thioxo-1,3-dithiol **9** lässt sich durch Reaktion von 1,2-Dicyanoethylen-1,2-dithiolat-dinatriumsalz (*Bährsches Salz*) [24] mit Thiophosgen leicht und in guten Ausbeuten synthetisieren [25]. Die benötigten Dialdehyde Fumardialdehyd (**10**, $m = 1$), Mucondialdehyd (**10**, $m = 2$) [26], Octa-2,4,6-triendial (**10**, $m = 3$) [27], Deca-2,4,6,8-tetraendial (**10**, $m = 4$) [28] und Dodeca-2,4,6,8,10-pentaendial (**10**, $m = 5$) [29] sind nach den angegebenen Literaturvorschriften zugänglich. Die Umsetzung von **9** mit den ungesättigten Dialdehyden **10** in Gegenwart von 4 Mol-Equiv. PPh_3 in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 4–12 h) liefert die Polymethin-tetrathiafulvalene **11** ($n = 1-6$) in 15–52% Ausbeute, die als unlösliche oder schwerlösliche schwarzviolette bis schwarze Produkte direkt auskristallisieren. Von den Tetrathiafulvalen-tetracarbonitrilen **11** war bislang nur der Grundkörper **11a** ($n = 0$) bekannt [10]. Mit 1,3-Benzodithiol-2-thion [30] und 4-Methyl-1,3-benzodithiol-2-thion¹⁾ ist die direkte Carbonylolefinierung der Dialdehyde **10** mit PPh_3 zu den entsprechenden Polymethin-tetrathiafulvalenen nicht möglich. Dies belegt, dass die Kondensation der Dialdehyde **10** mit **9** an die elektronenziehenden CN-Substituenten in **9** gebunden ist.

¹⁾ Herstellung aus 4-Methyl-1,3-benzodithiol in 53% Ausbeute, Schmp. 80–92° [31].

Schema 3

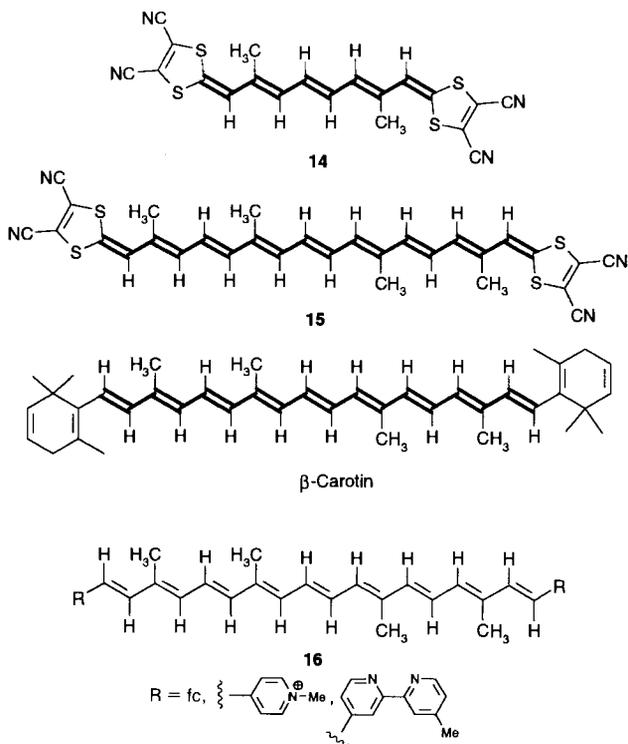


Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der PPh_3 -induzierten Kupplung weisen auf die intermediäre Bildung des (Dithiolylden)phosphorans **12** hin. Das aus dem entsprechenden Dithiolum-Salz mit PPh_3 dargestellte Phosphonium-Salz **13** wird durch Et_3N zum Ylid **12** deprotoniert, das in analoger Weise wie **9**/ PPh_3 mit den Dialdehyden **10** zu **11** reagiert. Dieser Mechanismus steht im Gegensatz zu der Annahme von *Scherowsky* und *Weiland* [32a] (s. auch [32b]), dass z. B. bei der Umsetzung von 1,3-Benzodithiol-2-thion mit Triethyl-phosphit nicht ein Ylid, sondern ein 1,3-Dipol mit der Struktur $> \text{C}^- - \text{S} - \text{P}^+(\text{OEt})_3$ als reaktive Zwischenstufe gebildet wird.

Synthese der carotinoiden Tetrathiafulvalene 14 und 15. Die PPh_3 -induzierte Kondensation von **9** mit all-*trans*-2,7-Dimethylocta-2,4,6-trien-1,8-dial [33] und all-*trans*-2,6,11,15-Tetramethylhexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaen-1,16-dial (Crocetindialdehyd)²⁾ liefert das Octamethin-tetrathiafulvalen-tetracarbonitril **14** (entsprechend **11**, $n = 4$) und das Hexadecamethin-tetrathiafulvalen-tetracarbonitril **15** mit 9 Doppelbindungen als Spacer das am stärksten aufgeweitete konjugierte Tetrathiafulvalen. Das Hexadecamethin-tetrathiafulvalen **15** ist wegen der strukturellen Analogie mit dem β -Carotin als carotinoides Tetrathiafulvalen aufzufassen.

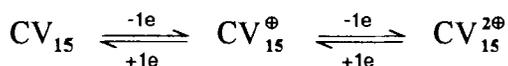
Die langkettigen Polymethin-tetrathiafulvalene **11**, **14** und **15** sind vergleichbar mit den von *Lehn* und Mitarbeitern [34] [35] als molekulare Drähte beschriebenen Systemen **16**, für die wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu den Carotinoiden von den Autoren die generelle Bezeichnung Caroviologene (CV) vorgeschlagen wurde.

²⁾ S. auch [33a]; der *BASF AG* sei für die Überlassung der C_{10} - und C_{20} -Dialdehyde gedankt.



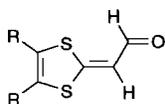
In den hier beschriebenen aufgeweiteten Polymethin-tetrathiafulvalenen sind ebenfalls die Strukturmerkmale der Carotinoide mit dem Redoxsystem der Tetrathiafulvalene bzw. Viologene kombiniert. Wie einleitend formuliert wurde (s. *Schema 1*), sollte das Caroviologen **15** (CV₁₅) das Redoxsystem ausbilden können (s. *Schema 4*), das die von *Lehn* und Mitarbeitern postulierte Struktur molekularer Drähte aufweist. Diese Autoren konnten z. B. **16** (R = 1-Methylpyridinium-4-yl) Membran-durchspannend in Vesikel aus Dihexadecyl-phosphat inkorporieren [36].

Schema 4

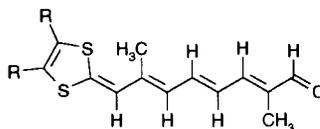


Synthese von ω-(1,3-Dithiol-2-yliden)polyenalen 17–19. Die 2-Formylmethyliden-1,3-dithiole **6** spielen in der Tetrathiafulvalen-Chemie als Zwischenstufen zur Herstellung symmetrisch wie unsymmetrisch substituierter Tetrathiafulvalene eine wichtige Rolle. Ihre Synthese wurde in der Literatur durch Umsetzung der Dithiolyolphosphonester-carbanionen **7** bzw. der (Dithiolylden)phosphoranen **8** mit überschüssigem

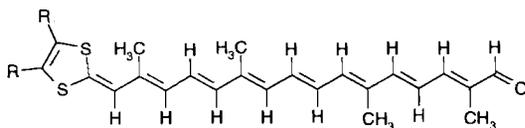
Glyoxal beschrieben (s. oben). *Lehn* und Mitarbeiter [37] zeigten erstmals am Beispiel des all-*trans*-2,7-Dimethylocta-2,4,6-trien-1,8-dials (C_{10} -Dialdehyd) und des all-*trans*-2,6,11,15-Tetramethylhexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaen-1,16-dials (C_{20} -Dialdehyd), dass sich – bei Beachtung der Stöchiometrie – auch Polyen- α,ω -diale mit den *Wittig*-Reagentien **7** bzw. **8** ausschliesslich zu den ω -(1,3-Dithiol-2-yliden)polyenalen **17a** und **18a** umsetzen lassen.



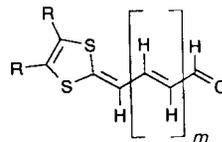
- 6a** R = H [12a] [17b]
b R = COOMe [12a] [17b]
c R-R = CH=CH-CH=CH [12a] [17]
d R-R = SCH₂CH₂S [12c, f] [13g]



- 17a** R-R = CH=CH-CH=CH
b R = CN



- 18a** R-R = CH=CH-CH=CH
b R = CN



- 19a** R = CN, $m = 0$ **19d** R = CN, $m = 3$
b R = CN, $m = 1$ **e** R = CN, $m = 4$
c R = CH, $m = 2$ **f** R = CN, $m = 5$

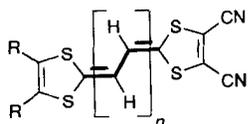
- 20** R-R = CH=CH-CH=CH, $m = 2$

Wir können zeigen, dass bei einem Molverhältnis 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**9**)/ C_{10} - bzw. C_{20} -Dialdehyd von 1:1 auch die direkte Kondensation mit PPh_3 zu den Polyenalen **17b** und **18b** leicht und in guten Ausbeuten möglich ist. Die Polyen- α,ω -diale **10** lassen sich ebenfalls leicht mit **7** oder **8** bzw. direkt mit **9**/ PPh_3 zu den erstmals hergestellten ω -(1,3-Dithiol-2-yliden)polyenalen **19c-f** umsetzen.

Über die Synthese der Aldehyde **19** und **20** wird an anderer Stelle berichtet. Die Polyenale **17-19** besitzen Interesse auch im Hinblick auf ihr spektroskopisches Verhalten als S-Merocyanine.

Synthese unsymmetrischer Polymethin-tetrathiafulvalene nach der 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (9)/ PPh_3 -Methode. Unabhängig von den ω -(1,3-Dithiol-2-yliden)-Endgruppen R lassen sich die Polyenale **17b**, **18b** und **19** mit **9**/ PPh_3 zu den symmetrischen und unsymmetrischen Polymethin-tetrathiafulvalenen **11** bzw. **21** kondensieren. Die aufgeweiteten unsymmetrischen Tetrathiafulvalene **21** besitzen besonderes Interesse im Hinblick auf ihre elektrochemischen Eigenschaften.

*UV/VIS-Spektroskopie der Polymethin-tetrathiafulvalen-tetracarbonitrile **11**, **14** und **15** und der (Dithiolylyden)polyenale **17-19**.* In den UV/VIS-Spektren von **11** (Fig. 1)



- 11b** R = CN, $n = 1$
c R = CN, $n = 2$
d R = CN, $n = 3$
e R = CN, $n = 4$

- 21a** R-R = CH=CH-CH=CH, $n = 1$
b R-R = CH=CH-CH=CH, $n = 2$
c R-R = CH=CH-CH=CH, $n = 3$

zeigen die langwelligsten Absorptionsmaxima mit jeder hinzukommenden Doppelbindung – beginnend mit dem Tetramethin-tetrathiafulvalen **11b** – Vinylensprünge von etwa 20 nm (Tab. 1). Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den UV/VIS-Spektren der Polyene und den von Hünig und Mitarbeitern beschriebenen Polyenen mit den 1,3,3-Tri-methyl-3*H*-indolyl- [38], 1*H*-Indolyl- [39], Benzimidazolyl- und Benzothiazolyl-Endgruppen [40]. Die molaren Extinktionen ϵ weisen – ähnlich denen der all-*trans*-Polyene [41] – Inkremente von 20 000–40 000/Doppelbindungen auf (Tab. 1).

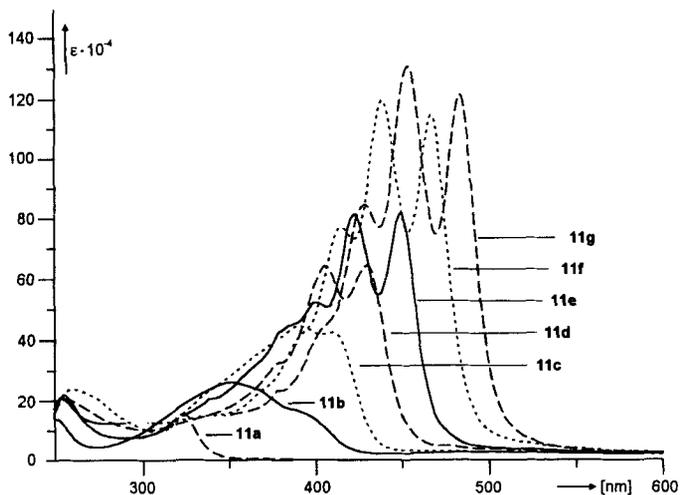
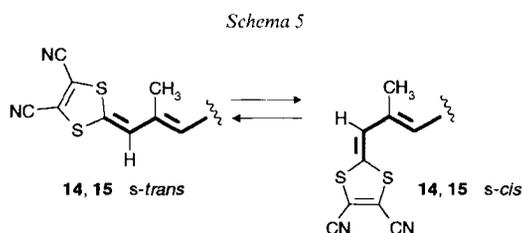


Fig. 1. UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) der Polymethin-thiafulvalene-tetracarbonitrile **11**

Tab. 1. UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) der Polymethin-tetrathiafulvalene **11**, **14** und **15**. Die $\Delta\lambda$ -Werte beziehen sich auf die langwelligsten Maxima.

	λ_{max} [nm] (ϵ)	$\Delta\lambda$ [nm]
11a ($n = 0$)	261 (23 500), 324 (15 600)	
b ($n = 1$)	250 (1390), 351 (26 100), 395 (16 100)	16
c ($n = 2$)	255 (21 600), 392 (44 000), 411 (42 400)	19
d ($n = 3$)	256 (23 000), 374 (42 700), 406 (64 200), 430 (64 500)	20
e ($n = 4$)	279 (32 600), 400 (52 300), 423 (81 500), 450 (82 000)	18
f ($n = 5$)	249 (30 000), 415 (77 000), 439 (120 000), 468 (114 900)	16
g ($n = 6$)	257 (20 300), 379 (23 300), 428 (84 700), 454 (131 000), 484 (121 800)	
14 ($n = 4$)	412 (49 800), 432 (62 800), 458 (51 300)	
15 ($n = 8$)	252 (11 900), 387 (11 400), 402 (14 300), 459 (44 700), 467 (45 900), 491 (53 800), 518 (41 500)	

Die UV/VIS-Spektren der carotinoiden Polymethin-tetrathiafulvalene **14** und **15** (Fig. 2, Tab. 1) zeigen im Vergleich zu **11** deutlich niedrigere ϵ -Werte und einen gänzlich anderen Habitus, der dem der β -Carotine entspricht; allerdings ist das gesamte Spektrum des Caroviologens **15** gegenüber den β -Carotinen um ca. 40 nm bathochrom verschoben. Nachdem die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (NOE-Spektren) für die all-*trans*-Konfiguration für **14** und **15** sprechen, kann eine Konfigurationsänderung – entsprechend dem Rückgang der ϵ -Werte beim Übergang von all-*trans*- β -Carotin zum 9-*cis*- und 15-*cis*- β -Carotin [42] – für den Abbau der ϵ -Werte von **14** (gegenüber **11c** bei gleichbleibender Lage der λ_{max} -Werte) und von **15** gegenüber β -Carotin nicht verantwortlich sein. Wahrscheinlich ist ein partielles Herausdrehen der 1,3-Dithiol-Ringe durch eine sterische S/Me-Wechselwirkung von der *s-trans*- in die *s-cis*-Konfiguration hierfür verantwortlich (Schema 5).



UV/VIS-Spektren der ω -(1,3-Dithiol-2-yliden)polyenale **17–20**. In Tab. 2 sind die UV/VIS-Spektren der ω -(1,3-Dithiol-2-yliden)polyenale **17–20** aufgeführt. Der λ_{max} -Wert des C_{32} - β -Apocarotenals (λ_{max} 473 nm) entspricht den Werten von **18a** und **18b**. Innerhalb der vergleichbaren homologen Reihen werden bathochrome Verschiebungen von ca. 10–30 nm pro Doppelbindung beobachtet. Diese Werte entsprechen ebenfalls denen der β -Apocarotenale [43].

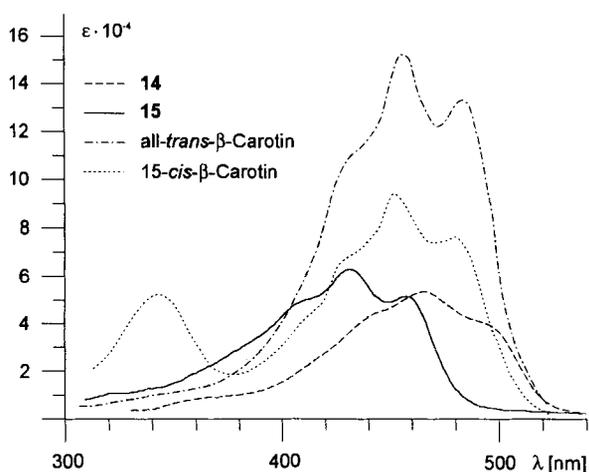


Fig. 2. UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) von **14** und **15** im Vergleich mit all-*trans*- β -Carotin (λ_{max} (ϵ , $\log \epsilon$): 429 (105 000, 5,02), 451 (150 000, 5,18), 481 (131 000, 5,12)) und 15-*cis*- β -Carotin (λ_{max} (ϵ , $\log \epsilon$): 342 (51 000, 4,71), 429 (64 000, 4,81), 541 (91 000, 4,95), 481 (74 000, 4,87)) [43]

Tab. 2. UV/VIS-Spektren (CH₂Cl₂) der (Dithiolylden)polyenale 17–19

	<i>m</i>	λ_{\max} [nm] (ϵ)
19a	0	351 (15 500)
b	1	366 (26 700)
c	2	394 (38 800)
d	3	419 (47 400)
e	4	429 (58 400)
f	5	434 (76 300)
20	2	454 (50 400) ^{a)}
17a [37]	3	456 (45 700) ^{a)}
18a [37]	7	500 (75 900)
17b	3	424 (45 800)
18b	7	477 (86 400)

^{a)} Messung in CHCl₃.

Tab. 3. Lösungsmittelabhängigkeit von $\lambda_{1\max}$ von **17b**

	$\lambda_{1\max}$ (sh)	$\lambda_{2\max}$	E_T
MeCN	493	469	46,0
CHCl ₃	506	481	39,1
DMF	506	481	43,8
Toluol	510	483	33,9
Pyridin	512	486	40,2
DMSO	513	487	45,0

Für das carotinoide 2-(Oxo-octatrienyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril **17b**, das im Gegensatz zu den β -Carotenalen ein Merocyanin repräsentiert, wurde die Lösungsmittelabhängigkeit von λ_{\max} untersucht (Tab. 3). Die Solvatochromie ist relativ schwach ausgeprägt, eine Korrelation mit den E_T -Werten ist nicht erkennbar.

¹H-NMR-Spektren der Polymethin-tetrathiafulvalene **11**, der Caroviologene **14** und **15** und des ω -(1,3-Dithiol-2-yliden)polyenals **17b**. In Tab. 4 sind die Daten der ¹H-NMR-Spektren der Polymethin-tetrathiafulvalene **11** zusammengestellt. Es sind Spektren höherer Ordnung, so dass nur aus der Zentrierung der Bandenkomplexe auf die praktisch gleichen chemischen Verschiebungen für H–C(6)/H–C(6'), H–C(7)/H–C(7') und H–C(8)/H–C(8') geschlossen werden kann. In **11f** ($n = 5$) und **11g** ($n = 6$) bilden die Protonen H–C(9)/H–C(10) bzw. H–C(9)/H–C(10)/H–C(11) komplexe *ms*; Fig. 3 zeigt das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **11g**.

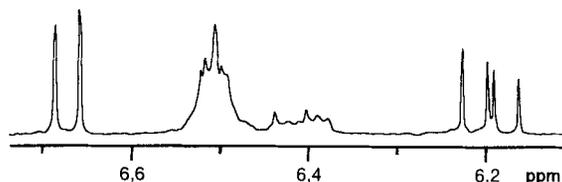
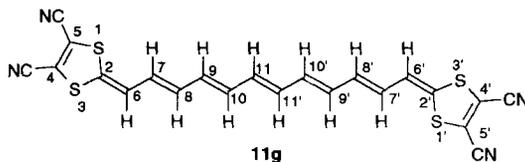


Fig. 3. ¹H-NMR-Spektrum ((D₇)DMF, 400 MHz) von **11g** ($n = 6$)

Tab. 4. ¹H-NMR-Spektren ((D₇)DMF; δ [ppm], J [Hz]) der Polymethin-tetrathiafulvalene **11**.
Willkürliche Numerierung (s. Formel **11g**).



	H-C(6)	H-C(7)	H-C(8)	H-C(9)	H-C(10)	H-C(11)
11b (<i>n</i> = 1) ^{a)}	6,45 (<i>s</i>)					
11c (<i>n</i> = 2) ^{a)}	6,60 (<i>m</i>) ^{b)}	6,11 (<i>m</i>) ^{b)}				
11d (<i>n</i> = 3) ^{c)} ^{d)}	6,68 (<i>d</i>), <i>J</i> (6,7) = 11)	6,27 (<i>m</i>)	6,44 (<i>m</i>)			
11e (<i>n</i> = 4) ^{c)} ^{d)}	6,68 (<i>d</i>), <i>J</i> (6,7) = 11)	6,22 (<i>dd</i>), <i>J</i> (6,7) = 11, <i>J</i> (7,8) = 14)	6,40 (<i>dd</i>), <i>J</i> (7,8) = 7, <i>J</i> (8,9) = 7, <i>J</i> (6,8) = 3)	6,54 (<i>dd</i>), <i>J</i> (8,9) = 7, <i>J</i> (7,9) = 3)		
11f (<i>n</i> = 5) ^{c)} ^{d)}	6,67 (<i>d</i>), <i>J</i> (6,7) = 11)	6,19 (<i>dd</i>), <i>J</i> (6,7) = 11, <i>J</i> (7,8) = 14)	6,44–6,38 (<i>m</i>)	6,53–6,48 (<i>m</i> , 4 H)		
11g (<i>n</i> = 6) ^{c)}	6,67 (<i>dd</i>), <i>J</i> (6,7) = 11, <i>J</i> (6,8) = 0,5)	6,19 (<i>dd</i>), <i>J</i> (6,7) = 11, <i>J</i> (7,8) = 14)	6,37–6,46 (<i>m</i>)	6,46–6,57 (<i>m</i> , 6 H)		

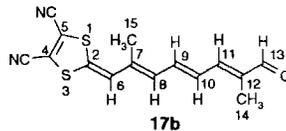
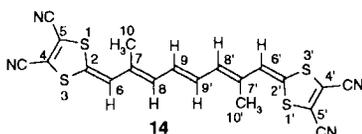
^{a)} 250 MHz, 373 K. ^{b)} *AABB*. ^{c)} 400 MHz, 294 K. ^{d)} In den ¹H-NMR-Spektren ist in geringer Konzentration ein 2. Isomeres zu beobachten.

Eine Analyse der Spektren wurde nur für das all-*trans*-2,2'-(2,7-Dimethylocta-2,4,6-trien-1,8-diyliden)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**14**) und den entsprechenden Aldehyd **17b** durchgeführt. Die Zuordnung der Methinprotonen-Signale gelang durch ein NOESY-Experiment, die Simulation erfolgte mit dem Programm CALM (Tab. 5).

Ein Vergleich der δ-Werte der Methin-Protonen des Caroviologens **15** und des β-Carotins [44] belegt die weitgehende Übereinstimmung der ¹H-NMR-Spektren (Fig. 4).

Kristallstrukturanalyse von all-*trans*-2,2'-(Octa-2,4,6-trien-1,8-diyliden)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**11e**, *n* = 4). Das Tetrathiafulvalen **11e** (*n* = 4) kristallisiert im

Tab. 5. ¹H-NMR-Spektren (δ [ppm], J [Hz]) von **14** (400 MHz, (D₇)DMF, 373 K) und **17b** (400 MHz, CDCl₃, 294 K). Willkürliche Numerierungen.



2,01 (*d*, Me(10), Me(10')); 6,19 (*m*, H-C(8), H-C(8'));
6,47 (*s*, H-C(6), H-C(6')); 6,75 (H-C(9), H-C(9'))
J(10,8) = 1,0, *J*(8,9') = *J*(8',9') = -1,0, *J*(8,8') = 0,44,
J(8,9) = 11,43, *J*(9,9') = 14,22

1,89 (*d*, *J* = 0,9, Me(15)); 2,05 (*d*, *J* = 0,6, Me(14));
6,10 (*dd*, *J* = 0,9, 11,4, H-C(8)); 6,73 (*s*, H-C(6));
6,90 (*dd*, *J* = 11,6, 14,4, H-C(10)); 6,94 (*dd*,
J = 1,1, 11,4, H-C(11)); 9,47 (*s*, H-C(13))

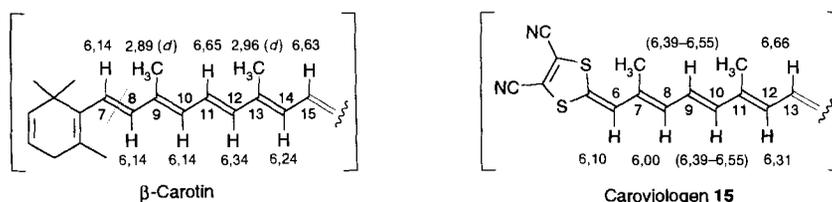


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Daten ($(\text{D}_7$)DMF; δ [ppm], J Hz) von β -Carotin und Caroviologen 15

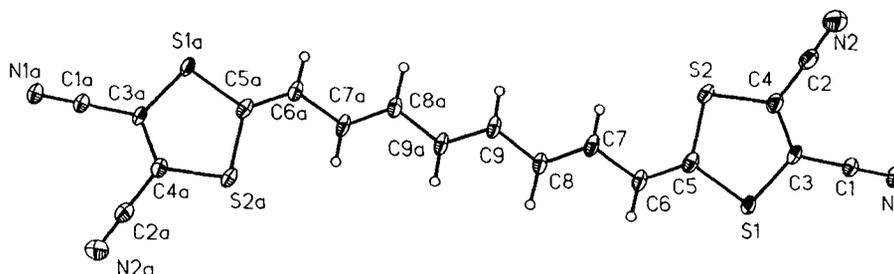


Fig. 5. Struktur des Tetrathiafulvalen-Moleküls 11e im Kristall. Willkürliche Numerierung. Thermische Ellipsoide sind mit 25% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å mit Standardabweichungen): S(1)–C(3) 1,712(5), S(1)–C(5) 1,759(5), S(2)–C(4) 1,726(5), S(2)–C(5) 1,753(6), C(7)–C(8) 1,356(7), C(8)–C(9) 1,435(7), C(9)–C(9a) 1,35(1), C(1)–C(3) 1,434(7), C(1)–N(1) 1,123(7), C(2)–C(4) 1,406(9), C(2)–N(2) 1,132(9). Ausgewählte Bindungswinkel (in Grad): S(1)–C(5)–S(2) 114,0(3), C(5)–S(1)–C(3) 95,8(2), S(1)–C(3)–C(4) 117,0(4), C(3)–C(4)–S(2) 118,0(4), C(4)–S(2)–C(5) 95,1(3), S(1)–C(5)–C(6) 123,4(4), S(2)–C(5)–C(6) 122,6(4), C(5)–C(6)–C(7) 123,5(5), C(6)–C(7)–C(8) 123,6(5), C(7)–C(8)–C(9) 121,7(5), C(8)–C(9)–C(9a) 123,4(7).

triklinen System in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1^3$). Danach besitzt 11e, dessen Molekülstruktur in Fig. 5 wiedergegeben ist, ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum, das in der Mitte der C(9)–C(9a)-Bindung liegt. Das gesamte Molekül ist praktisch planar: die Torsionswinkel liegen meist unter 3° . Erwart-

³) Ein Einkristall (rote Blättchen, $0,5 \times 0,4 \times 0,02$ mm) wurde auf einem Glasfaden befestigt, am Diffraktometer (Siemens P4 mit SMART-Detektor) auf 193 K gekühlt und optisch justiert. Die Messungen erfolgten mit MoK_α -Strahlung. Kristallographische Daten: $a = 5,136(3)$, $b = 9,166(6)$, $c = 12,020(5)$ Å, $\alpha = 73,54(3)$, $\beta = 86,39(2)$, $\gamma = 84,07(4)^\circ$, $V = 558,4(5)$ Å³; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\mu = 0,449$ mm⁻¹, $F(000) = 248$, $d_{\text{ber}} = 1,432$ Mg/m³. Datensammlung: $2\theta = 3,5\text{--}56,9^\circ$ in $-11 \leq h \leq 11$, $-5 \leq k \leq 7$, $-15 \leq l \leq 14$; 1670 Flächenaufnahmen mit 10 s Belichtung, 2686 gemessene Reflexe, davon 1931 symmetrieunabhängige ($R_{\text{int}} = 0,0674$). Strukturbestimmung: Direkte Methoden (SHELXL, V.4), Verfeinerung H nach F^2 , 138 Variable, $R1 = 0,0944$, $wR2 = 0,251$, $G00F (F^2) = 1,174$.

Der untersuchte Kristall enthielt Dimethyl-sulfoxid als Solvens. Diese liegen stark fehlgeordnet vor zwischen CN-Gruppen benachbarter Dithiol-Einheiten. Die dem DMSO zugeordneten Atome wurden in die Verfeinerung mit isotopen Temperaturfaktoren einbezogen. Positionen für H-Atome des DMSO waren nicht lokalisierbar, und es war auch nicht sinnvoll, deren Lagen zu berechnen. Die Variablen des Tetrathiafulvalen-Systems verfeinerten problemlos.

Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind im Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Dokumentation, D-76344 Eggenstein-Leopoldshofen, hinterlegt, und können gegen Angabe der Hinterlegungsnummer, CSD 405441, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

tungsgemäss weist die Octatrien-Teilstruktur Alternanz der (C–C)-Bindungslängen auf, wobei die Bindung C(5)–C(6) zum Dithiol-Ring signifikant kürzer ist als C(7)–C(8). Die Strukturparameter des Fünfringsystems weisen keine ungewöhnlichen Eigenschaften auf.

Fig. 6 zeigt die Packung der Moleküle in der Elementarzelle. Die Kettenmoleküle sind so angeordnet, dass es zwischen den S-Atomen zweier nebeneinander liegenden Moleküle zu (S–S)-Kontakten kommt. Der (S–S)-Atomabstand beträgt 3,554 Å und entspricht damit dem Abstand, der aufgrund des *van-der-Waals*-Radius des S-Atoms (1,8 Å) zu erwarten ist. Die intermolekularen (C–C)-Abstände liegen bei 3,36 Å und entsprechen damit dem Schichtabstand im Graphit mit 3,35 Å. Die Ketten sind, wie dies Fig. 7 lehrt, gegeneinander so verschoben, dass die Dithiol-Gruppe eines Moleküls über den Atomen C(6), C(7) und C(8) des benachbarten Moleküls zu liegen kommt. Dies führt zu (S–C)-Abständen zwischen den Ketten von 3,61–3,91 Å.

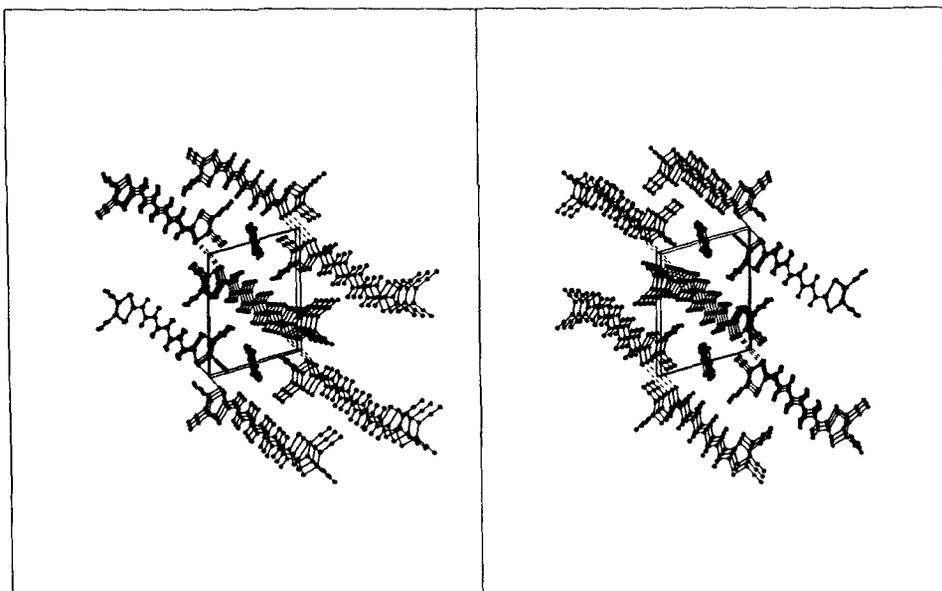


Fig. 6. Darstellung der Packung der Tetrathiafulvalen-Moleküle **11e** im Gitter. Aufsicht auf die [001]-Ebene. Man erkennt, dass die DMSO-Moleküle den Raum zwischen den Dithiol-dicarbonitril-Endgruppen ausfüllen.

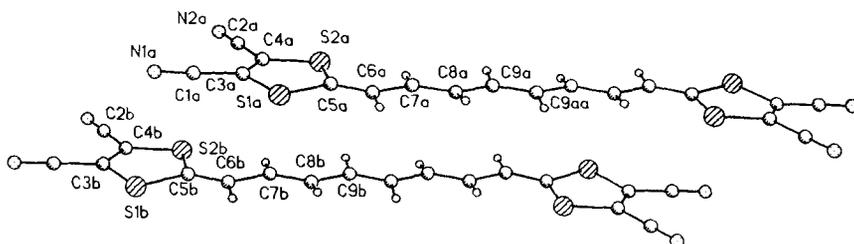
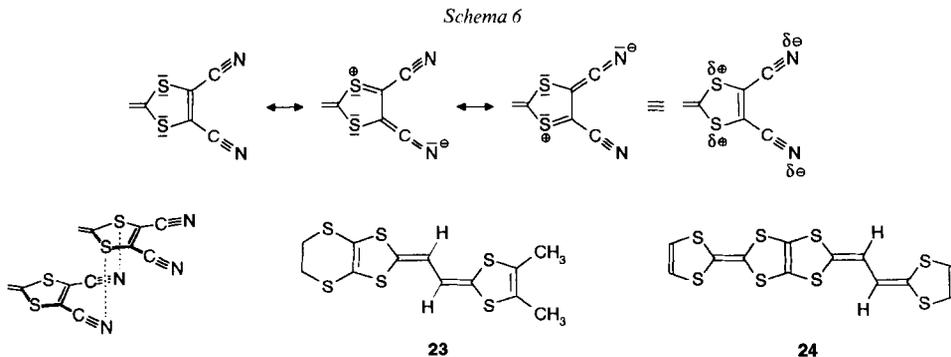


Fig. 7. Die Lage zweier Tetrathiafulvalen-Moleküle **11e** zeigt die Verschiebung der Moleküle gegeneinander. Willkürliche Numerierung.

Die Stapel-Molekülstruktur von **11e** lässt annehmen, dass hier ein homomolekulares Analogon der Komplexe von Tetramethyl- und Tetrakis(methylthio)tetrathiafulvalen mit Butadienhexacarbonitril [45] vorliegt. In den Stapeln sind die Tetrathiafulvalene **11e** so gegeneinander versetzt, dass die Ring-S-Atome des einen mit den Nitril-N-Atomen des anderen Moleküls überlappen. Bei einem intermolekularen (S–S)-Abstand $> 5 \text{ \AA}$ scheiden (S–S)-Wechselwirkungen aus. Diese Beobachtung scheint generell zu sein. So werden z. B. auch im vinilogen (Ethyldithio)tetrathiafulvalen-Derivat **23** keine kurzen, nicht-bindenden (S–S)-Wechselwirkungen ($< 4,0 \text{ \AA}$) beobachtet [46]. Die Geometrie von **11e** im Kristall wird wohl durch intermolekulare elektronische Wechselwirkungen der polarisierten 4,5-Dicyano-1,3-dithiol-Einheiten bewirkt (s. *Schema 6*). Die (N–S)-Abstände in **11e** betragen $3,60 \text{ \AA}$. Eine transversale Wechselwirkung durch intermolekulare Überlappung vom ‘Ring- über Bindung-Typ’ wird z. B. auch beim 2-(1,3-Dithiol-2-yliden)-5-[2-(1,3-dithiol-2-yliden)ethyliden]-1,3,4,6-tetrathiapentalen **24** beobachtet [47].



Elektrochemie der Polymethin-tetrathiafulvalene 11, 14 und 15. In *Tab. 6* bzw. *Fig. 8* sind die durch cyclische Voltammetrie bestimmten Redoxpotentiale für **11**, **14** und **15** dargestellt; zum Vergleich wurden Werte für bekannte Dimethin- und Tetramethin-tetrathiafulvalene sowie für den Grundkörper mit aufgenommen. Eine Extrapolation der Redoxpotentiale zeigt, dass sich die Halbstufenpotentiale der Polymethin-tetrathiafulvalene

Tab. 6. Redoxpotential^{a)} der Polymethin-tetrathiafulvalene **11**, **14** und **15**

	$E^{1/2} [\text{V}]^b)$		$E^{1/2} [\text{V}]$
11a ($n = 0$)	1,22, 1,34	14 ($n = 4$)	0,65 ^{b)}
11b ($n = 1$)	ca. 0,98, ca. 1,04 ^{c)}	15 ($n = 8$)	0,51 ^{b)}
11c ($n = 2$)	0,88	1a ($R = R' = \text{H}, n = 0$) [12a]	0,39, 0,77 ^{d)}
11d ($n = 3$)	0,79	1b ($R = R' = \text{CF}_3$) [11]	1,23, 1,45 ^{c)}
11e ($n = 4$)	0,73	3a ($R = R' = \text{H}, n = 1$) [12a]	0,20, 0,36 ^{d)}
11f ($n = 5$)	0,69	3b ($R = R' = \text{H}, n = 2$) [17b]	0,68 ^{d)}
11g ($n = 6$)	0,65		

^{a)} Die Bestimmung erfolgte mittels Cyclovoltammetrie.

^{b)} Pt-Elektrode gegen SCE, MeCN, Leitsalz $(\text{Pr}_4\text{N})\text{BF}_4$, ‘scan rate’ 100 mV/s.

^{c)} Nur ungefähre Angabe, da keine Auflösung mehr möglich ist.

^{d)} Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl auf SCE umgerechnet, MeCN, Leitsalz $(\text{Et}_4\text{N})\text{ClO}_4$, ‘scan rate’ 43 mV/s.

^{e)} Pt-Elektrode gegen SCE, CH_2Cl_2 , Leitsalz $(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$, ‘scan rate’ 100 mV/s.

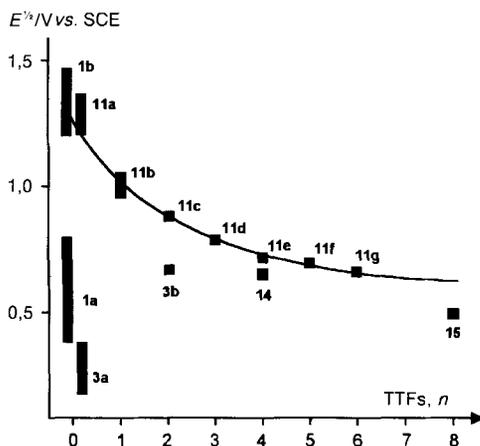


Fig. 8. Redoxpotentiale $E_{1/2}$ von **11**, **14** und **15** sowie von Tetrathiafulvalenen ($R = R' = H$; **1a**), Tetrakis(trifluoromethyl)-tetrathiafulvalenen ($R = R' = CF_3$; **1b**), Dimethin-tetrathiafulvalenen ($R = R' = H$; **3a**) und Tetramethin-tetrathiafulvalenen ($R = R' = H$; **3b**)

lene mit zunehmender Aufweitung exponentiell einem Grenzwert nähern, der für die tetracyano-substituierten Vertreter **11**, **14** und **15** bei ca. 0,5 V liegt. Die Befunde bestätigen, dass in Übereinstimmung mit der Erwartung die Polymethin-tetrathiafulvene **11**, **14** und **15** dem in *Schema 1* formulierten allgemeinen Redoxschema entsprechen.

Der eingangs zitierte allgemeine Befund, dass sich die Redoxpotentiale der Tetrathiafulvalene mit der Erweiterung des π -Systems zwischen den 1,3-Dithiol-Einheiten verringern, wird auch für **11**, **14** und **15** bestätigt. Dadurch wird die abschwächende Wirkung der CN-Gruppen auf die Donorstärke von **11**, **14** und **15** im Vergleich zum Grundkörper TTF (**1a**, $R = R' = H$, $E_1^{1/2} = 0,39$ V, $E_2^{1/2} = 0,77$ V vs. SCE) bereits bei **11e** mit $E^{1/2} = 0,73$ V (vs. SCE) durch Kettenverlängerung überkompensiert. Die mit zunehmender Länge der Kette kleiner werdende Differenz zwischen den Redoxpotentialen, die auf eine Verringerung der *Coulomb*-Abstossung im Dikation zurückzuführen ist, führt in den Polymethin-tetrathiafulvalen-tetracarbonitrilen **11** bereits von **11c** an – analog dem Tetramethincyanin **3b**, $n = 2$, $R, R' = H$ [17b] – nur noch zu $E^{1/2}$ -Werten für zwei nicht mehr separierbare 1-Elektronenoxidationen (ähnliche Befunde wurden auch von *Hünig* und Mitarbeitern bei vinylogenen Redoxsystemen z. B. mit Indolyl-Resten als Endgruppen erhalten [39] [19]). Die Oxidationspotentiale spiegeln somit *in summa* die Bildung der Dikationen 11_{ox} wider. *Me*-Substituenten an der Polyenkette bewirken eine zusätzliche kathodische Verschiebung.

Die reversiblen Redoxsysteme der länger-kettigen Polymethin-tetrathiafulvalene (s. *Schema 1*) entsprechen somit dem Strukturprinzip der von *Lehn* und Mitarbeitern postulierten 'molekularen Drähte' (s. *Schema 4*).

Spektroelektrochemische Untersuchungen zur Oxidation von **11**, **14** und **15**⁴⁾ zeigen am Beispiel von **11f**, dass das direkt gebildete Dikation (λ_{max} ca. 600–670 nm) unter den Messbedingungen nicht stabil ist und irreversible Folgereaktionen eingeht.

⁴⁾ Die spektroelektrochemischen Messungen wurden dankenswerterweise bei Prof. Dr. *P. Bäuerle*, Universität Stuttgart, und Prof. Dr. *J. Daub*, Universität Regensburg, durchgeführt.

Chemische Oxidation der Polymethin-tetrathiafulvalene 11, 14 und 15 zu den Radikal-Kationen. Da bei den Polymethin-tetrathiafulvalenen 3_{Red} ab $n \geq 3$ die Differenz der Oxidationspotentiale $E_1 - E_2 = 0$ ist, d. h., dass elektrochemische 2-Elektronenübergänge stattfinden, sind der elektrochemische Zugang zu den Radikal-Kationen 3_{Sem} und ihr spektroelektrochemischer Nachweis nicht möglich. Die präparative Herstellung von TTF-Radikal-Kationen und -Dikationen wurde bislang nur an einigen wenigen Beispielen beschrieben⁵⁾.

Wir können aber zeigen, dass die Einelektronenoxidation von **11**, **14** und **15** mit H_2O -freiem FeCl_3 oder TiCl_3 [49] in trockenem CH_2Cl_2 möglich ist. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie bilden sich entweder gelbe bis grüne Lösungen der Radikal-Kationen 3_{Sem} bzw. violette bis blaue Lösungen der Dikationen **3**. Die Redoxproportionierung von 11_{GSem} ($= 3_{\text{Sem}}$ mit $R = R' = \text{CN}$) zu 11_{Red} und 11_{Ox} kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Wegen der nahe beieinanderliegenden Redoxpotentiale muss bei der Oxidation von **11**, **14** und **15** mit 1 Equiv. Oxidans neben 11_{Sem} , 14_{Sem} und 15_{Sem} immer auch die Bildung der Dikationen in Kauf genommen werden.

In Fig. 9 und Tab. 7 sind die UV/VIS/NIR-Spektren für die homologe Reihe $11a_{\text{Sem}}$ – $11g_{\text{Sem}}$ und für 14_{Sem} und 15_{Sem} abgebildet und die λ_{max} -Werte aufgelistet. Da der Oxidationsgrad **11** zu 11_{Red} nicht bekannt ist und die Radikal-Kationen nicht in Substanz isoliert werden können, sind die ϵ -Werte willkürlich. In völliger Übereinstimmung mit den Hünigschen Violenen [50] zeigen die Radikal-Kationen $11b_{\text{Sem}}$ – $11g_{\text{Sem}}$ ebenso wie 14_{Sem} und 15_{Sem} drei (bzw. zwei) langwellige Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max}1}$, $\lambda_{\text{max}2}$, $\lambda_{\text{max}3}$) die ab $11e_{\text{Sem}}$ völlig im NIR-Gebiet liegen. Diese drei (zwei) Absorptionsmaxima liegen für **11**, **14** und **15** in Abhängigkeit von n in folgenden Bereichen: für **11** bei 552–918, 672–1341 und

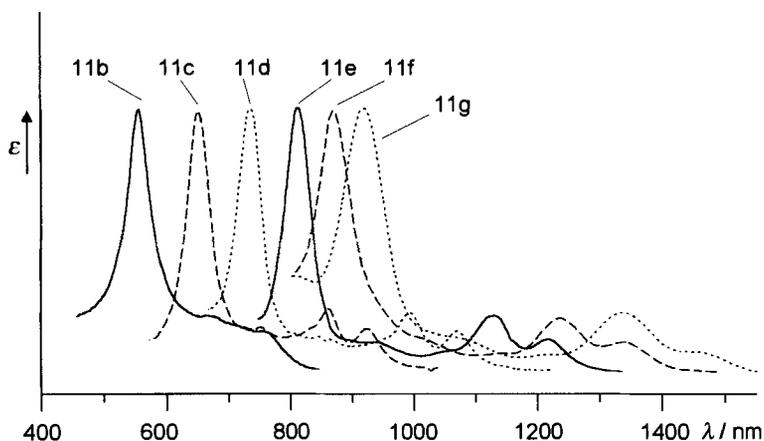


Fig. 9. UV/VIS/NIR-Spektren (CH_2Cl_2) der Radikal-Kationen 11_{Sem} . Die ϵ -Werte sind willkürlich gewählt.

⁵⁾ Abgesehen von der grossen Zahl von CT-Komplexen mit Akzeptormolekülen (s. z. B. [48a]) wurden nur vom TTF selbst und einigen anellierten Derivaten (Cyclohexylen, Benzo) isolierte Radikal-Kationen und darüber hinaus Dikationen beschrieben (s. z. B. [48b]).

Tab. 7. UV/VIS/NIR-Absorptionsmaxima (CH_2Cl_2 ; λ_{max} [nm]) von $\mathbf{11}_{\text{Sem}}$, $\mathbf{14}_{\text{Sem}}$ und $\mathbf{15}_{\text{Sem}}$

		$\lambda_{\text{max}1}$	$\Delta\lambda_{\text{max}1}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{max}2}$	$\Delta\lambda_{\text{max}2}^{\text{a}}$	$\Delta\lambda_{\text{max}3}$	$\Delta\lambda_{\text{max}3}^{\text{a}}$
$\mathbf{11b}_{\text{Sem}}$	($n = 1$)	552	98	672	187	761	165
$\mathbf{11c}_{\text{Sem}}$	($n = 2$)	650	84	859	133	926	144
$\mathbf{11d}_{\text{Sem}}$	($n = 3$)	734	75	992	130	1070	145
$\mathbf{11c}_{\text{Sem}}$	($n = 4$)	809	63	1122	114	1215	126
$\mathbf{11f}_{\text{Sem}}$	($n = 5$)	872	56	1236	105	1341	117
$\mathbf{11g}_{\text{Sem}}$	($n = 6$)	918		1341		1458	
$\mathbf{14}_{\text{Sem}}$	($n = 4$)	794	227	913	596	1097	
$\mathbf{15}_{\text{Sem}}$	($n = 8$)	1012		1509		–	–

^a) Zur Berechnung des Inkrements: $\Delta\lambda_{\text{max}} = \lambda_{\text{max}}(n + 1) - \lambda_{\text{max}}(n)$.

761–1458 nm und für $\mathbf{14}$ und $\mathbf{15}$ bei 794–1021 und 913–1509 nm (s. Tab. 8). Alle drei Maxima zeigen die für Cyanine charakteristischen Vinylensprünge $\Delta\lambda_{\text{max}}$, die für $\lambda_{\text{max}1}$ im Mittel 75 nm/Doppelbindung, für $\lambda_{\text{max}2}$ 135 nm und für $\lambda_{\text{max}3}$ 140 nm betragen.

Chemische Oxidation der Polymethin-tetrahydrofulvalene $\mathbf{11}$, $\mathbf{14}$ und $\mathbf{15}$ zu den Dikationen. Bei der Umsetzung von $\mathbf{11}$, $\mathbf{14}$ und $\mathbf{15}$ mit überschüssigem, H_2O -freiem FeCl_3 bzw. TiCl_3 in trockenem CH_2Cl_2 erhält man violette bis blaue Lösungen der Dikationen $\mathbf{11}_{\text{Ox}}$, $\mathbf{14}_{\text{Ox}}$ bzw. $\mathbf{15}_{\text{Ox}}$. Fig. 10 zeigt die UV/VIS-Spektren, in Tab. 8 sind die Absorptionsmaxima der Dikationen $\mathbf{11c}_{\text{Ox}}$, $\mathbf{11g}_{\text{Ox}}$ und $\mathbf{15}_{\text{Ox}}$ aufgelistet. Im Vergleich zu den UV/VIS-Spektren von $\mathbf{11}_{\text{Red}}$ und $\mathbf{11}_{\text{Sem}}$ treten hier relativ breite Banden auf. Im Gegensatz zu den Cyanin-artigen Radikal-Kationen $\mathbf{11}_{\text{Sem}}$, $\mathbf{14}_{\text{Sem}}$ und $\mathbf{15}_{\text{Sem}}$ sind die $\Delta\lambda_{\text{max}}$ Werte/Doppelbindung für die bathochrome Verschiebung völlig inhomogen.

Verhalten des carotinoiden Tetrahydrofulvalens $\mathbf{14}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$. Das UV/VIS-Spektrum von $\mathbf{14}$ in CH_2Cl_2 verschwindet beim Versetzen mit CF_3COOH im Verhältnis 1:1 sofort, die Farbe der roten Lösung schlägt nach Blau um, und es baut sich ein UV/VIS/NIR-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 794, 913$ und 1097 nm auf (Fig. 11), das identisch ist mit dem Spektrum von $\mathbf{14}_{\text{Sem}}$ (das gestrichelte Spektrum zeigt den Aufbau des Radikal-Kations aus $\mathbf{14}$ bei der Umsetzung mit FeCl_3). Dieses Ergebnis ist nicht völlig überraschend. So bildet das Carotin all-*trans*-Canthaxanthin in CH_2Cl_2 in Gegenwart von

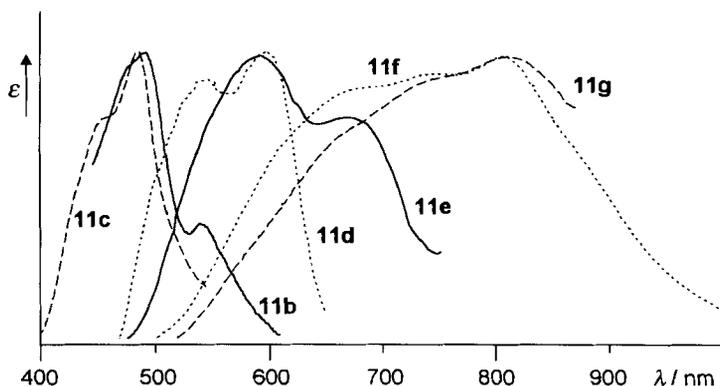
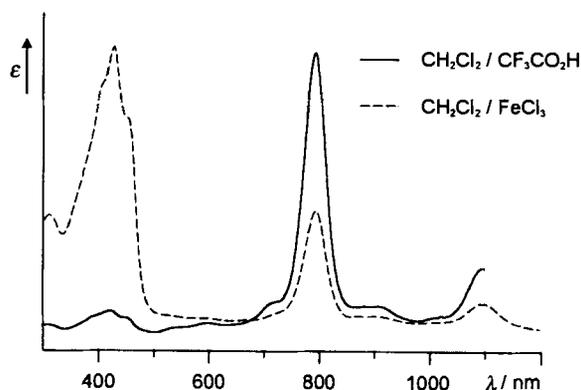


Fig. 10. UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) der Dikationen $\mathbf{11}_{\text{Ox}}$. Die ϵ -Werte sind willkürlich gewählt.

Tab. 8. UV/VIS/NIR-Absorptionsmaxima (CH_2Cl_2 ; λ_{max} [nm]) von $\mathbf{11}_{\text{Ox}}$, $\mathbf{14}_{\text{Ox}}$ und $\mathbf{15}_{\text{Ox}}$

	$\lambda_{\text{max}1}$	$\Delta\lambda_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}2}$	$\Delta\lambda_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}3}$
$\mathbf{11b}_{\text{Ox}}$ ($n = 1$)	492		538		–
$\mathbf{11c}_{\text{Ox}}$ ($n = 2$)	457	84	482	119	–
$\mathbf{11d}_{\text{Ox}}$ ($n = 3$)	541	48	601	69	–
$\mathbf{11e}_{\text{Ox}}$ ($n = 4$)	589	102	670	73	–
$\mathbf{11f}_{\text{Ox}}$ ($n = 5$)	691	20	743	71	815
$\mathbf{11g}_{\text{Ox}}$ ($n = 6$)	711		814		–
$\mathbf{14}_{\text{Ox}}$ ($n = 4$)	605		654		689
$\mathbf{15}_{\text{Ox}}$ ($n = 8$)	813		885		–

Fig. 11. Ausbildung des Radikal-Kations $\mathbf{14}_{\text{Sem}}$ aus $\mathbf{14}_{\text{Red}}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$ im UV/VIS/NIR-Spektrum

überschüssigem HCl ein Absorptionsmaximum bei λ_{max} 871 nm aus, das nach einem elektrochemischen Vergleich vom entsprechenden Radikal-Kation stammt [51]. Astaxanthin in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$ zeigt ein Maximum bei 840 nm, nach spektroelektrochemischen Untersuchungen ebenfalls typisch für das Radikal-Kation des Astaxanthins [52]. Vom β -Carotin wird ein entsprechendes Radikal-Kation bei λ_{max} 865 nm beobachtet [53]. Vorläufige Untersuchungen zeigen, dass dieses Phänomen auch bei $\mathbf{11e}$ ($n = 4$) und $\mathbf{11d}$ ($n = 3$) beobachtet wird. Bei den kürzerkettigen Tetrathiafulvalenen $\mathbf{11b}$ und $\mathbf{11c}$ scheinen die Redoxpotentiale zu hoch zu liegen für die Oxidation von $\mathbf{11}_{\text{Red}}$ in $\mathbf{11}_{\text{Sem}}$.

Experimenteller Teil

Allgemeines. UV-Spektren: Spektrometer Hitachi U-2000 (UV/VIS) bzw. Perkin-Elmer-Lambda 9 (UV/VIS/NIR). Die elektrochemischen Messungen wurden in $\text{MeCN}/(\text{Pr}_4\text{N})\text{BF}_4$ durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine ges. Kalomel-Elektrode (SCE), als Arbeitselektrode eine Pt-Elektrode; Potentiostat Wenking POS 73. NMR-Spektren; Bruker-ARX-400- (^1H , 400, 13 MHz) bzw. ARX-200-Spektrometer (^1H , 250,13 MHz) und Bruker-ARX-400-Spektrometer (^{13}C , 100, 61 MHz; ^{31}P , 162 MHz).

2,2'-(Ethan-1,2-diyliiden)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] ($\mathbf{11b}$). Eine Mischung aus 151 mg (1,00 mmol) 40% wässr. Glyoxal-Lsg. in 25 ml abs. THF wird mit den Lsgn. aus 369 mg (2,00 mmol) $\mathbf{9}$ und 2,10 g (8,00 mmol) PPh_3 in je 12 ml abs. CH_2Cl_2 versetzt. Nach 24 h ist $\mathbf{11b}$ in Form von schwarzen Nadeln ausgefallen, die aus DMF umkristallisiert werden: violetschwarzes Pulver (52%). Schmp. $> 350^\circ$ (Zers. ab 280°). IR (KBr): 3020w (=C–H),

2260w, 2230m (CN), 1530s (C=C), 1180m, 1065m, 830m (=C–H). EI-MS (70 eV): 330 (100, $[M + H]^+$), 178 (98, $[M - C_3S_2(CN)_2]^+$). Anal. ber. für $C_{12}H_2N_4S_4$ (330,41): C 43,62, H 0,61, N 16,96; gef.: C 43,18, H 0,91, N 16,52.

2,2'-(*But-2-en-1,4-diyliiden*)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**11c**). Eine Mischung aus 1,01 g (5,50 mmol) **9**, 230 mg (2,70 mmol) Fumardialdehyd (**10**, $m = 1$) und 2,87 g (11,0 mmol) PPh_3 in 50 ml abs. Benzol wird 24 h bei RT. gerührt. Das ausgefallene Produkt wird mit Benzol gewaschen: blauschwarzes Pulver (15%). Schmp. 280° (Zers.; aus DMF). IR (KBr): 3010w (=C–H), 2230m (CN), 1570s (C=C), 1515m, 1180m, 1070m, 960m (=C–H, *trans*). EI-MS (70 eV): 356 (72, M^+), 216 (100, $[M - C_3S_2(CN)_2]^+$). Anal. ber. für $C_{14}H_4N_4S_4$ (356,45): C 47,17, H 1,13, N 15,72; gef.: C 46,74, H 1,31, N 15,70.

2,2'-(*Hexa-2,4-dien-1,6-diyliiden*)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**11d**). Eine Lsg. von 110 mg (1,00 mmol) (*E,E*)-Mucondialdehyd (**10**, $m = 2$), 388 mg (2,00 mmol) **9** und 2,10 g (8,00 mmol) PPh_3 in 20 ml CH_2Cl_2 wird 2 h stehengelassen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, die Mutterlauge im Vakuum auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingengt und der ausgefallene Niederschlag erneut abgesaugt. Umkristallisation aus DMF ergibt blauschwarze Nadeln (43%). Schmp. > 300° (Zers.). IR (KBr): 3010w (=C–H), 2250w, 2220m (CN), 1535s, 1185s, 980m (=C–H, *trans*). EI-MS (70 eV): 382 (100, M^+). Anal. ber. für $C_{16}H_6N_4S_4$ (382,49): C 50,24, H 1,58, N 14,65; gef.: C 49,56, H 1,67, N 13,88.

2,2'-(*Octa-2,4,6-trien-1,8-diyliiden*)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**11e**). Eine Lsg. von 136 mg (1,00 mmol) Octa-2,4,6-triendial (**10**, $m = 3$), 369 mg (2,00 mmol) **9** und 2,10 g (8,00 mmol) PPh_3 in 50 ml abs. Benzol wird 16 h bei RT. stehengelassen. Der ausgefallene Feststoff wird mit CH_2Cl_2 gewaschen, die Mutterlauge auf $\frac{1}{3}$ eingengt und mit MeOH/Et₂O versetzt, wobei noch weiteres Rohprodukt ausfällt. Umkristallisation aus DMF ergibt schwarze Kristalle (33%). Schmp. 245° (Zers.). IR (KBr): 3020w (=C–H), 2230m (CN), 1570s (C=C), 1355w, 1265w, 1180m, 1065m, 1000s (=C–H, *trans*). EI-MS (70 eV): 408 (100, M^+), 330 (21, $[M - (HCCN)_2]^+$), 78 (4, $(HCCN)_2^+$). Anal. ber. für $C_{18}H_8N_4S_4$ (408,55): C 52,92, H 1,97, N 13,71; gef.: C 52,87, H 1,93, N 13,81.

2,2'-(*Deca-2,4,6,8-tetraen-1,10-diyliiden*)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**11f**). Eine Mischung aus 203 mg (1,25 mmol) Deca-2,4,6,8-tetraendial (**10**, $m = 4$), 461 mg (2,50 mmol) **9** und 262 mg (10,0 mmol) PPh_3 in 75 ml abs. CH_2Cl_2 wird 12 h bei RT. stehengelassen. Die Lsg. wird auf $\frac{1}{3}$ eingengt und mit MeOH/Et₂O auf ca. 50 ml aufgefüllt, wobei das Rohprodukt ausfällt. Umkristallisation aus DMF ergibt schwarze Kristalle (34%). Schmp. > 260° (Zers. ab 235°). IR (KBr): 3030w (=C–H), 2240w (CN), 1575m, 1570s (C=C), 1185s, 1070m, 1000vs (=C–H, *trans*). EI-MS (70 eV): 434 (18, M^+), 356 (39, $[M^+ - (HCCN)_2]^+$), 216 (40, $[356 - (SCCN)_2]^+$), 128 (50, $[216 - C_2S_2]^+$). Anal. ber. für $C_{20}H_{10}N_4S_4$ (434,59): C 55,28, H 2,32, N 12,89; gef.: C 54,72, H 2,69, N 12,72.

2,2'-(*Dodeca-2,4,6,8,10-pentaen-1,12-diyliiden*)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**11g**). Eine Lsg. von 188 mg (1,00 mmol) Dodeca-2,4,6,8,10-pentaendial (**10**, $m = 5$), 369 mg (2 mmol) **9** und 1,05 g (4,00 mmol) PPh_3 in 15 ml abs. CH_2Cl_2 wird 24 h bei RT. gerührt. Das ausgefallene, braune Rohprodukt wird mit CH_2Cl_2 gewaschen und in MeCN so lange refluxiert, bis sich alles braunes Pulver zu Kristallen umgewandelt hat: anthrazitfarbene Kristalle (18%). Schmp. 246–248° (Zers. ab 235° aus DMF). IR (KBr): 3020w (=C–H), 2230m (CN), 1535s (C=C), 1180m, 1070w, 1010vs (=C–H, *trans*). EI-MS (70 eV): 460 (4, M^+), 382 (13, $[M^+ - (HCCN)_2]^+$), 350 (11, $[382 - S]^+$), 78 (100, $(HCCN)_2^+$). Anal. ber. für $C_{22}H_{12}N_4S_4$ (460,63): C 57,37, H 2,63, N 12,16; gef.: C 56,94, H 2,88, N 12,17.

(4,5-Dicyano-1,3-dithiol-2-yl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**13**). Unter N_2 bei 0° wird zu einer Lsg. von 1,84 g (10,0 mmol) **9** in 200 ml abs. CH_2Cl_2 eine Lsg. von 9,86 g (40,0 mmol) 3-Chloroperbenzoesäure und 5,50 ml 54% BF_4/Et_2O (40,2 mmol) in 500 ml abs. CH_2Cl_2 innerhalb von 3,5 h zugetropft. Es wird noch 1 h bei 0°, dann 15 h bei RT. gerührt. Nach Abkühlen der Suspension auf 0° saugt man den Feststoff unter N_2 ab, wäscht mit wenig abs. Benzol und viel abs. Et₂O und trocknet im Ölpumpenvakuum: 640 mg (27%) Dithiolium-Salz. Braunes, sehr instabiles Pulver. Schmp. 162–164° (Zers. ab 125°; abgeschmolzenes Röhrchen). IR (KBr): 3060w (=C–H), 2190w, 2220w (CN), 1580m, 1530m, 1480m, 1435s, 1060vs (BF_4^-), 745s, 725s, 690s. ¹H-NMR (250 MHz, CD₃CN, SiMe₄ extern): 11,46 (s, 1 H). ¹³C-NMR (63 MHz, CD₃CN): 188,67 (s, CH); 139,18 (s, C=C); 108,11 (s, CN). FD-MS (CH_2Cl_2): 153 (100, M^+).

Zu 612 mg (2,50 mmol) Dithiolium-Salz (s.o.) unter N_2 wird eine Lsg. von 721 mg PPh_3 (2,75 mmol) in 4 ml abs. MeCN gegeben und 3 h bei RT. gerührt. Das Lsgm. wird abdestilliert, der Rückstand mit 10 ml abs. EtOH erwärmt, bis das anfangs entstehende Öl auskristallisiert. Nach dem Abkühlen wird das Produkt unter N_2 abgesaugt und mit wenig EtOH sowie abs. Et₂O gewaschen: 648 mg (53%) **13**. Ockerfarbenes Pulver. Schmp. 158–160° (Zers. ab 150°). IR (KBr): 3030w, 3000w (=C–H), 2230m (CN), 1510m, 1060vs (BF_4^-). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, SiMe₄): 8,02–7,94 (*m*, 9 arom. H); 7,84–7,78 (*m*, 6 arom. H); 7,39 (*d*, *J*(H,P) = 1,6, 1 H). ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₃CN, H₃PO₄ extern): 20,56 (s). FD-MS (CH_2Cl_2): 415 (100, M^+).

2,2'-(2,7-Dimethylocta-2,4,6-trien-1,8-diyliiden)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**14**). Zu einer Lsg. von 328 mg (2,00 mmol) 2,7-Dimethylocta-2,4,6-triendial [**33**] in 25 ml abs. CH_2Cl_2 werden die Lsgn. von 737 mg (4,00 mmol) **9** und 4,20 g (16,0 mmol) PPh_3 in je 25 ml abs. CH_2Cl_2 gegeben. Nach 24 h wird eingengt und mit EtOH und THF gefällt. Der ausgefallene Feststoff wird aus DMF/ $CHCl_3$ umkristallisiert, in MeCN einige

Stunden lang refluxiert und nochmals aus DMF umkristallisiert. Blauschwarze Nadeln (0,3%). Schmp. > 350° (Zers. ab 240°). IR (KBr): 3030w (=C–H), 2230m (CN), 1550s (C=C), 1180m, 965s (=C–H, *trans*). FD-MS (CH₂Cl₂): 436 (100, M⁺).

2,2'-(2,6,11,15-Tetramethylhexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaen-1,16-diyliiden)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (15). Eine Lsg. von 589 mg (2,00 mmol) Crocetininaldehyd [34] in 20 ml abs. CH₂Cl₂ wird mit den Lsgn. aus 737 mg (4,00 mmol) **9** und 4,20 g (16,0 mmol) PPh₃ in je 15 ml abs. CH₂Cl₂ versetzt. Nach 24 h Rühren wird die dunkle Lsg. eingedampft und chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂). Die erste farbige Fraktion, die hauptsächlich aus PPh₃S besteht, ergibt nach dem Eindampfen und Zusatz von Et₂O und Petrolether **15**. Schwarzes Pulver (0,5%). Schmp. 203–205° (Zers.; aus DMF). IR (KBr): 3020w (=C–H), 2230m (CN), 1570m, 1540s (C=C), 1440w, 1395w, 1370w, 1315w, 1300w, 1265w, 1180m, 1065w, 1010m, 965s (=C–H, *trans*), 895w, 845w, 735w, 675w, 645w. FD-MS (CH₂Cl₂): 568 (100, M⁺).

2-(2,7-Dimethyl-8-oxoocta-2,4,6-trienyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (17b). Eine Lsg. von 1,23 g (7,50 mmol) 2,7-Dimethylocta-2,4,6-triendial und 9,20 g (35,0 mmol) PPh₃ in 50 ml THF wird innerhalb 1 h mit einer Lsg. aus 3,70 g (20,0 mmol) **9** in 35 ml abs. CH₂Cl₂ versetzt. Nach 1 h wird vom ausgefallenen Feststoff abgetrennt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand 1 h mit 200 ml MeCN extrahiert und der Extrakt nach Eindampfen chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂). Umkristallisation aus MeCN ergibt blauschwarze Nadeln (23%). Schmp. 183–186° (Zers. ab 164°). IR (KBr): 3050w, 3020w (=C–H), 2930w (CHO), 2230w (CN), 1660s (C=O), 1610m, 1585m, 1550s 1515m, 1450m, 1410m, 1395m, 1380m, 1360m, 1310w, 1285w, 1210s 1185m, 1150w, 1070w, 1010m, 970m (=C–H, *trans*), 900w, 855w, 830w, 700w. EI-MS (70 eV): 300 (100, M⁺), 271 (19, [M – CHO]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₁₂N₂O₄ (300,41): C 59,97, H 4,03, N 9,33; gef.: C 59,51, H 4,29, N 9,27.

2-(2,6,11,15-Tetramethyl-16-oxohexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaen-16-diyliiden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (18b). Zu 1,58 g (3,50 mmol) Crocetininaldehyd in 50 ml CHCl₃ werden unter Rühren 3× in Abständen von 5 bzw. 13 h je 1,30 g (7,00 mmol) **9** und 3,70 g (14,0 mmol) PPh₃ gegeben. Eine halbe Stunde nach der letzten Zugabe werden nochmals 0,79 g (4,30 mmol) **9** zugesetzt. Nach 2,5 h wird das Lsgm. abdestilliert und der Rückstand portionsweise chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂). Umkristallisation aus MeCN ergibt anthrazitfarbene Nadeln (25%). Schmp. 182–183,5°. IR (KBr): 3050w, 3000w (=C–H), 2930w (CHO), 2230w (CN), 1670s (C=O), 1610m, 1575m, 1530m, 1505m, 1450w, 1405m, 1380m, 1360m, 1320w, 1275w, 1185s, 1160m, 1005m, 970m, 950m (=C–H, *trans*). EI-MS (70 eV): 432 (3, M⁺), 326 (27, [M – 106]⁺), 106 (57). Anal. ber. für C₂₅H₂₄N₂O₂ (432,61): C 69,41, H 5,59, N 6,48; gef.: C 68,87, H 5,66, N 6,59.

2-[2-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)ethyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (21a). Eine Mischung aus 185 mg (1,00 mmol) **9**, 195 mg (1,00 mmol) (1,3-Benzodithiol-2-yliden)acetaldehyd und 1,05 g (4,00 mmol) PPh₃ wird in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und über Nacht bei RT. stehengelassen. Nach dem Absaugen des Niederschlags wird die Mutterlauge eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂). Die Produktfraktion wird zusammen mit dem Niederschlag aus DMF umkristallisiert: 64% violette Kristalle. Schmp. 250° (Zers.). IR (KBr): 3020w (=C–H), 2260w, 2230m (CN), 1530s (C=O), 1180m, 1065w, 830m. ¹H-NMR (250 MHz, (D₆)DMSO, SiMe₄, 373 K): 7,45–7,40 (*m*, AA'BB', 2 arom. H); 7,21–7,16 (*m*, AA'BB', 2 arom. H); 6,39 (*d*, *J* = 11,1, 1 H, =C–H); 6,04 (*d*, *J* = 11,1, 1 H, =C–H). EI-MS (70 eV): 330 (100, M⁺), 178 (60), 165 (18, M⁺/2), 152 (27). Anal. ber. für C₁₄H₆N₂S₄ (330,45): C 50,89, H 1,83, N 8,48; gef.: C 50,95, H 2,17, N 8,53.

2-[4-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)but-2-enyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (21b). Eine Lsg. von 185 mg (1,00 mmol) **9** und 220 mg (1,00 mg) 4-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)but-2-enal [31] unter N₂ in CH₂Cl₂ wird mit 1,05 g (4,00 mmol) PPh₃ versetzt. Innerhalb von 2 Tagen bei RT. fällt ein Niederschlag aus. Umkristallisation aus DMF ergibt schwarzviolette Nadeln (43%). Schmp. 231–232° (Zers.). IR (KBr): 3090w, 3070w, 3010w (=C–H), 2230m (CN), 1575s, 1560m, 1500m (C=C), 1180m, 935s (=C–H, *trans*), 750s. ¹H-NMR (250 MHz, (D₆)DMSO, SiMe₄, 373 K): 7,41 (*m*, 2 arom. H); 7,17 (*m*, 2 arom. H); 6,56 (*d*, *J* = 11, 1 H, =C–H); 6,38 (*d*, *J* = 11, 1 H, =C–H); 6,15 (*dd*, *J* = 11, 14, =C–H); 5,88 (*dd*, *J* = 11, 14, =C–H). EI-MS (70 eV): 356 (55, M⁺), 323 (26, [M – SH]⁺), 216 (100, [M – C₂S₂(CN)₂]⁺). Anal. ber. für C₁₆H₈N₄S₄ (356,49): C 53,91, H 2,26, N 7,88; gef.: C 53,65, H 2,41, N 7,78.

2-[6-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)hexa-2,4-dienyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (21c). Eine Lsg. von 100 mg (0,40 mmol) 6-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)hexa-2,4-dienal (**20**) [31] und 74,0 mg (0,40 mmol) **9** unter N₂ in 30 ml abs. CH₂Cl₂ wird mit 420 mg (1,60 mmol) PPh₃ versetzt und über Nacht stehengelassen. Nach dem Absaugen und Trocknen des Niederschlags wird die Mutterlauge chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂). Umkristallisation aus DMF ergibt schwarzviolette Nadeln (17%). Schmp. 239–240° (Zers. ab 235°). IR (KBr): 3010w (=C–H), 2220m (CN), 1590m, 1515s, 1500w (C=C), 1440m, 1430m, 1280m, 1180m, 1060w, 965s (=C–H, *trans*), 745s. ¹H-NMR (400 MHz, (D₂)DMF, SiMe₄): 7,41–7,49 (*m*, 2 arom. H); 7,26–7,22 (*m*, 2 arom. H); 6,56–6,10 (*m*, 6 H, =C–H). EI-MS (70 eV): 382 (15, M⁺), 274 (56, [M – C₆H₆S]⁺), 153 (40, [M – C₁₃H₉S₂]⁺), 134 (10, [M – C₃N₂S₂ – C₂H₄S]⁺).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. B. Colema, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. G. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125; J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- [2] Übersichtsartikel: M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 355; A. Krief, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1209; M. R. Bryce, *Aldrichim. Acta* **1985**, *18*, 73; J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, Th. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 261.
- [3] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugona, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 55; Übersichtsartikel: J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W.-K. Kwok, M.-H. Whangbo, J. E. Schriber, *Science* **1991**, *252*, 1501.
- [4] J. M. Fabre, L. Giral, E. Dupart, C. Coulon, P. Delhaes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 426; L. Giral, J. M. Fabre, A. Gouasmia, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4315; S. K. Kumar, H. B. Singh, J. P. Jasinski, E. S. Paight, R. J. Butder, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 3341.
- [5] N. C. Gonnella, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 369.
- [6] H. Inokuchi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1817; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1747; H. Kobayashi, A. K. Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 297.
- [7] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 18.
- [8] a) H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4379; b) J. E. Rice, Y. Okamoto, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 446; c) C. U. Pittmann, M. Narita, Y. F. Liang, *ibid.* **1976**, *41*, 2855.
- [9] Ph. Blanchard, M. Salle, G. Dugay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2685; A. Khanous, A. Gorgues, M. Jubault, *Synth. Met.* **1991**, *41–43*, 2327.
- [10] M. G. Miles, J. D. Wilson, D. J. Dahm, J. H. Wagenknecht, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 751; M. G. Miles, J. S. Wager, J. D. Wilson, A. R. Siede, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2577.
- [11] H. Müller, A. Lurf, H. P. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 395.
- [12] a) Z. I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3469; b) Z. I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, S. Yoneda, *Kozo Yuki Kagaku Toronkai, 12th* **1979**, 309; c) A. J. Moore, M. R. Bryce, D. J. Ando, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 320; d) M. R. Bryce, *ibid.* **1983**, 4; e) M. R. Bryce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 1675; f) T. K. Hansen, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, R. M. Metzger, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2720; g) *ibid.* **1991**, 2873; h) Z.-I. Yoshida, T. Sugimoto, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1633; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1711; i) A. J. Moore, M. R. Bryce, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1373, und dort zit. Lit.; j) M. R. Bryce, M. A. Coffin, W. Glegg, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1696.
- [13] a) Y. Yamashita, P. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1090; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1052; b) Y. Yamashita, T. Suzuki, T. Miyashi, *Chem. Lett.* **1989**, 1607; c) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1132; d) A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* **1976**, 489; e) *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 157; f) M. R. Bryce, A. J. Moore, D. Lorey, A. S. Dhindsa, A. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 470; g) A. J. Moore, M. P. Bryce, *Synthesis* **1991**, 26.
- [14] K. Takahashi, T. Nihira, K. Takase, K. Shibata, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2091; K. Takahashi, T. Nihira, *ibid.* **1989**, *30*, 5903; R. R. Shumaker, S. Rajeswari, M. V. Joshi, M. P. Cava, M. A. Takassi, R. M. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 308, und dort zit. Lit.
- [15] Th. K. Hansen, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, R. E. Niziurski-Mana, F. Jensen, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5035.
- [16] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823; *ibid. Int. Ed.* **1984**, 831.
- [17] a) A. Ohta, T. Kobayashi, H. Kato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 905; b) Z. I. Yoshida, T. Kawase, A. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3473; c) Z. I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, S. Yoneda, *Kozo Yuki Kagaku Toronkai, 12th* **1979**, 309; d) D. M. Mckinnon, J. M. Buchsriber, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3299; e) A. Khanous, A. Gorgues, M. Jubault, *Synth. Met.* **1991**, *41–43*, 2327.
- [18] A. Khanous, A. Gorgues, F. Texier, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7307; A. Khanous, A. Gorgues, M. Jubault, *ibid.* **1990**, *31*, 7311; A. Khanous, A. Gorgues, M. Jubault, *Synth. Met.* **1991**, *31*, 2327.
- [19] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927; *ibid. Int. Ed.* **1978**, *17*, 875; s. a. [29–31]; S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *15*, 109.
- [20] S. z. B. H. A. Staab, 'Einführung in die theoretische organische Chemie', Verlag Chemie, Weinheim, 1959, S. 323ff.
- [21] I. Nakayama, *Synthesis* **1975**, 38; I. Degani, R. Foder, *ibid.* **1976**, 471.
- [22] K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2674.

- [23] Z. I. Yoshida, T. Kawase, A. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3473.
- [24] G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **1955**, 1774; J. Locke, J. A. Mc Cleverty, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1157.
- [25] E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5290.
- [26] G. Kossmehl, B. Bohn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 710; F. G. Fischer, K. Löwenberg, *ibid.* **1933**, 60, 665.
- [27] a) S. M. Makin, N. I. Telegina, *Zh. Obshch. Khim.* **1962**, 32, 1104 (CA: **1963**, 58, 3308); englische Übersetzung: *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 1082; b) V. F. Kucherov, B. G. Kovalev, G. A. Kogan, L. A. Yanovskaya, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1961**, 138, 1115 (CA: **1961**, 55, 24560).
- [28] B. G. Kovalev, L. A. Aynovskaya, V. F. Kucherov, G. A. Kogan, *Akad. Nauk. SSR: Bull.* **1963**, 127.
- [29] S. M. Makin, G. A. Lapitskii, R. V. Strel'tsov, *J. Gen. Chem. USSR* **1964**, 34, 65.
- [30] K. Smith, C. M. Lindsay, G. J. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 665.
- [31] C. Schmaus, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1994; s. a. K. Smith, C. M. Lindsay, G. I. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 665.
- [32] a) G. Scherowsky, J. Weiland, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3155; b) M. G. Miles, J. S. Wagner, J. D. Wilson, A. R. Siedle, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2577; E. J. Corey, G. Märkl, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 33, 3201.
- [33] a) O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, P. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 463; b) V. F. Kucherov, B. G. Kovalev, G. A. Kogan, L. A. Yanovskaja, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1961**, 138, 1115 (CA: **1961**, 55, 24560i).
- [34] M. Blanchard-Desce, T. S. Arrhenius, J. M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 266; A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, J. M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10559; M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J. M. Lehn, J. Zyss, *Chem. Phys.* **1989**, 133, 323; M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J. M. Lehn, J. Malthête, J. Zyss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 736.
- [35] Übersichtsartikel: J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *ibid. Int. Ed.* **1990**, 1304.
- [36] L. B.-A. Johansson, M. Blanchard-Desce, M. Algren, J. M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6751; S. Palacin, M. Blanchard-Desce, J. M. Lehn, A. Barroud, *Thin Solid Films* **1989**, 178, 387; T. S. Arrhenius, M. Blanchard-Desce, M. Dvolaitzky, J. M. Lehn, J. Malthête, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1986**, 83, 5355; s. a. H. Ch. Wolf, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, 37, 350.
- [37] M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J. M. Lehn, J. Malthête, J. Zyss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 737.
- [38] S. Hünig, F. Linhart, D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2089, 2102; S. Hünig, F. Linhart, *ibid.* **1975**, 2116.
- [39] S. Hünig, H.-Chr. Steinmetzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1039, 1060.
- [40] S. Hünig, D. Scheutzow, H. Schlaf, A. Schott, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1423, 1436; S. Hünig, D. Scheutzow, H. Schlaf, H. Pütter, *ibid.* **1974**, 1436.
- [41] S. z. B. H. A. Staab, 'Einführung in die theoretische organische Chemie', Verlag Chemie, Weinheim, 1959, S. 323ff.
- [42] H. H. Jaffé, M. Ordín, 'Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy', Wiley, New York, 1962.
- [43] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, U. Schwierter, in 'Carotenoids', Birkhäuser, Basel-Stuttgart, 1971.
- [44] J. Wernly, J. Lauterwein, *J. Magn. Reson.* **1986**, 66, 355; *Magn. Reson. Chem.* **1985**, 23, 170.
- [45] C. Katayama, M. Honda, H. Kumagai, I. Tanaka, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2272.
- [46] A. J. Moore, M. R. Bryce, D. J. Ando, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 320.
- [47] Y. Misaki, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1340; *ibid. Int. Ed.* **1995**, 34, 1222.
- [48] a) M. Narita, Ch. U. Pittman, Jr., *Synthesis* **1976**, 489; b) F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1453; S. Hünig, H. Schlaf, G. Dieslick, D. Scheutzow, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2271.
- [49] D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, *Synth. Met.* **1990**, 39, 125; D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, B. Xu, *ibid.* **1990**, 39, 243; *ibid.* **1991**, 41, 463; D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, Eur. Pat. 402269 (CA: **1991**, 114, 186387g).
- [50] S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **1967**, 15, 109.
- [51] I. L. Grant, V. I. Kramer, R. Juis, L. D. Kispert, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2151.
- [52] A. S. Jeevarajan, L. D. Kispert, X. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 225, 340.
- [53] R. Ding, J. L. Grant, R. M. Metzger, L. D. Kispert, *J. Phys. Chem.* **1988**, 192, 4600.